

**Universidade Estadual Paulista – UNESP**  
"Júlio de Mesquita Filho"

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***Emprego de Análise Térmica na Avaliação do  
Comportamento Térmico de Níquel em Presença de  
Modificadores Químicos.***

**Wellyngton Rosado de Sousa**

Araraquara  
2007

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

---

---

**WELLYNGTON ROSADO DE SOUSA**

Emprego de Análise Térmica na Avaliação do Comportamento Térmico de Níquel  
em Presença de Modificadores Químicos.

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Instituto de Química da UNESP,  
Universidade Estadual Paulista "Júlio de  
Mesquita Filho", Campus de Araraquara,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

Araraquara  
2007

---

---

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

A minha namorada Patrícia, pelo amor,  
apoio, compreensão e incentivo...

Aos meus pais José e Josefa  
por todo o amor, apoio e dedicação...

Ao meu irmão Washington pelo incentivo  
e ajuda...

A minha sogra Luzia por ser uma segunda  
mãe para mim...

Ao meu sogro Narcizo (in memorian) pelos  
ensinamentos...

Aos meus avós que sempre torceram  
por mim...

A toda Família Kitatani...

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, pela formação acadêmica e ensinamentos;

A Capes por conceder a bolsa;

A todas as funcionárias da Biblioteca;

A todas as funcionárias da Seção de Pós – Graduação;

Ao Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni pela ajuda e orientação no exame de qualificação;

Ao Prof. Dr. José Anchieta pela orientação no exame de qualificação;

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Marisa pela ajuda e discussões;

Ao Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pela orientação, confiança e sobre tudo paciência;

A todos meus amigos dessa minha nova etapa, que de alguma forma me ajudaram;

A todos os meus amigos do grupo de Análise Térmica: Diógenes, Ana Paula, Evaneide e Ademir,  
pelo apoio e discussões;

Aos meus amigos professores da escola Antonio dos Santos pela convivência...

Ao casal Wando e Ângela pela amizade, momentos descontração, oportunidades e conselhos...

Ao casal Sol e Caçula pela amizade e os churrascos...

Aos meus amigos: Japonês, Camilinha, Armando, Feta, Patto, Kinder, Macaco, Alessandra...

A todos do Instituto de Química que de alguma forma fazem parte dessa minha conquista...

A minha namorada Patrícia pelo amor, paciência, e ajuda em todos os momentos que precisei;

Aos meus pais por sempre me incentivarem a continuar;

Ao meu irmão Washington pelo apoio;

A todos o meu muito obrigado!!

A Deus, por conceder – me a vida.

## EPÍGRAFE

### Cidadão

Tá vendo aquele edifício moço

Ajudei a levantar

Foi um tempo de aflição, era quatro condução

Duas pra ir, duas pra voltar

Hoje depois dele pronto

Olho pra cima e fico tonto

Mas me vem um cidadão

E me diz desconfiado

"Tu tá aí admirado ou tá querendo roubar"

Meu domingo tá perdido, vou pra casa entristecido

Dá vontade de beber

E pra aumentar meu tédio

Eu nem posso olhar pro prédio que eu ajudei a fazer

Tá vendo aquele colégio moço

Eu também trabalhei lá

Lá eu quase me arrebento

Fiz a massa, pus cimento, ajudei a rebocar

Minha filha inocente vem pra mim toda contente

"Pai vou me matricular"

Mas me vem um cidadão:

"Criança de pé no chão aqui não pode estudar"  
Essa dor doeu mais forte  
Por que é que eu deixei o norte  
Eu me pus a me dizer  
Lá a seca castigava, mas o pouco que eu plantava  
Tinha direito a comer  
Tá vendo quela igreja moço, onde o padre diz amém  
Pus o sino e o badalo, enchi minha mão de calo  
Lá eu trabalhei também  
Lá foi que valeu a pena, tem quermesse, tem novena  
E o padre me deixa entrar  
Foi lá que Cristo me disse:  
"Rapaz deixe de tolice, não se deixe amendrontar  
Fui eu quem criou a terra  
Enchi o rio, fiz a serra, não deixei nada faltar  
Hoje o homem criou asas e na maioria das casas  
Eu também não posso entrar"

**Zé Ramalho**

***Emprego de Análise Térmica na Avaliação do Comportamento Térmico de  
Níquel em Presença de Modificadores Químicos***

**RESUMO**

O presente trabalho consiste na avaliação dos parâmetros cinéticos ( $E$ ,  $A$ ,  $f(\alpha)$ ) relativo à decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado isolado e em presença de carbetos de tungstênio, de grafite, e de carbetos de tungstênio mais grafite, a partir da utilização de métodos não isotérmicos na avaliação de dados obtidos por análise termogravimétrica (TG). Identificação dos resíduos de decomposição térmica de nitrato de níquel e de suas misturas com ligantes orgânicos (ácido oxálico, ácido cítrico, ácido etileno diaminotetraacético (EDTA), ácido ascórbico e sacarose) em suporte de alumina e em presença de carbetos de tungstênio, de grafite, e de carbetos de tungstênio mais grafite, através de cálculos com dados e comportamento térmico obtidos das curvas TG sob atmosfera inerte e por análise de difração de raios – X (método do pó).

Os resultados mostram que para a decomposição do nitrato de níquel puro e em presença de WC (carbetos de tungstênio), grafite, WC e grafite o modelo cinético que melhor se aplica em toda extensão é o modelo ŠESTÁK – BERGGREN ou autocalítico (SB), porém até aproximadamente 50% o processo pode ser governado por nucleação/crescimento, modelo Johnson – Mehl – Avrami – Erofeev - Kolgomorov (JMAEK). A presença de ligantes orgânicos influencia de forma diferente na decomposição térmica no nitrato de níquel com formação de resíduos favorecendo ou não a formação de  $Ni^0$ ,  $NiO$  ou  $NiWO_4$ ; em complemento podem proteger ou favorecer a oxidação de WC por oxigênio residual

**Palavras chaves:** grafite, WC, modificadores químicos, cinética, ligantes orgânicos.

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1	Desvio da aproximação de Doyle, $\ln p(x)$ em função de $x$ [32].....	39
Figura 2.	Diagrama esquemático da determinação do modelo cinético. ....	43
Figura 3.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ e 20°C min <sup>-1</sup> , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado (U1).....	48
Figura 4.	Difratogramas de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056$ Å, dos resíduos da decomposição do nitrato de níquel hidratado em 550 e 900°C.....	51
Figura 5.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ °C min <sup>-1</sup> , correspondente à decomposição térmica do ácido oxálico dihidratado. ....	53
Figura 6.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ °C min <sup>-1</sup> , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido oxálico dihidratado.....	54
Figura 7.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056$ Å, do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hexahidratado em presença de ácido oxálico dihidratado em 900°C. ....	55
Figura 8.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ °C min <sup>-1</sup> , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado. ....	57
Figura 9.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ °C min <sup>-1</sup> , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido cítrico monohidratado. .	58
Figura 10.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056$ Å, do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido cítrico monohidratado em 900°C.....	59
Figura 11.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ °C min <sup>-1</sup> , correspondente à decomposição térmica do EDTA. ....	61

- Figura 12. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA. .... 62
- Figura 13. Difrátograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA em 900°C. .... 63
- Figura 14. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico. .... 65
- Figura 15. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico. .... 66
- Figura 16. Difrátograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico em 900°C. .... 67
- Figura 17. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose. .... 69
- Figura 18. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de sacarose. .... 70
- Figura 19. Difrátograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de sacarose em 900°C. .. 71
- Figura 20. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do WC. .... 72
- Figura 21. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10$  e  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B1. .... 73
- Figura 22. Difrátogramas de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , dos resíduos da decomposição da mistura B1 em 550 e 900°C. .... 74
- Figura 23. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido oxálico dihidratado em presença de WC. .... 76

- Figura 24. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido oxálico dihidratado. .... 77
- Figura 25. Difrátograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de ácido oxálico dihidratado em 900°C.. 78
- Figura 26. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado em presença de WC. .... 80
- Figura 27. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido cítrico monohidratado. .... 81
- Figura 28. Difrátograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de ácido cítrico monohidratado em 900°C. .... 82
- Figura 29. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do EDTA em presença de WC. .... 84
- Figura 30. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura B1 em presença de EDTA. .... 85
- Figura 31. Difrátograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de EDTA em 900°C. .... 86
- Figura 32. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico em presença de WC. .... 88
- Figura 33. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura B1 em presença de ácido ascórbico. .... 89
- Figura 34. Difrátograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de ácido ascórbico em 900°C. .... 90
- Figura 35. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose em presença de WC. .... 92

Figura 36.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura B1 em presença de sacarose.....	93
Figura 37.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de sacarose em 900°C. ....	94
Figura 38.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica de grafite.....	96
Figura 39.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2. ....	97
Figura 40.	Difratogramas de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , dos resíduos da decomposição térmica da amostra B2 em 550 e 900°C.....	98
Figura 41.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica de ácido oxálico dihidratado em presença de grafite.....	100
Figura 42.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido oxálico dihidratado. ....	101
Figura 43.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de ácido oxálico dihidratado em 900°C. ....	102
Figura 44.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado em presença de grafite. ....	103
Figura 45.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido cítrico monohidratado.....	104
Figura 46.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de ácido cítrico monohidratado em 900°C. ....	105
Figura 47.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do EDTA em presença de grafite.....	106

Figura 48.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de EDTA. ....	107
Figura 49.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de EDTA em 900°C. ....	108
Figura 50.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico em presença de grafite. ....	110
Figura 51.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido ascórbico. ....	111
Figura 52.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de ácido ascórbico em 900°C. ....	112
Figura 53.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose em presença de grafite. ....	114
Figura 54.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de sacarose. ....	115
Figura 55.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de sacarose em 900°C. ....	116
Figura 56.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B3. ....	117
Figura 57.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10$ e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura T1. ....	118
Figura 58.	Difratogramas de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , dos resíduos da decomposição térmica da mistura T3 em 550 e 900°C. ....	119
Figura 59.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido oxálico dihidratado em presença da amostra B3. ....	121

- Figura 60. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido oxálico dihidratado. .... 122
- Figura 61. Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de ácido oxálico dihidratado em  $900^\circ\text{C}$ . .... 123
- Figura 62. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado em presença da amostra B3. .... 125
- Figura 63. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido cítrico monohidratado. .... 126
- Figura 64. Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de ácido cítrico monohidratado em  $900^\circ\text{C}$ . .... 127
- Figura 65. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do EDTA em presença da amostra B3. .... 129
- Figura 66. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de EDTA. .... 130
- Figura 67. Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de EDTA em  $900^\circ\text{C}$ . .... 131
- Figura 68. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico em presença da amostra B3. .... 133
- Figura 69. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido ascórbico. .... 134
- Figura 70. Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de ácido ascórbico em  $900^\circ\text{C}$ . .... 135
- Figura 71. Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose em presença da amostra B3. .... 137

Figura 72.	Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento, $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de sacarose.....	138
Figura 73.	Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de sacarose em 900°C.....	139
Figura 74.	Curvas TG obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob várias razões de aquecimento, $\beta$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel.....	141
Figura 75.	Curvas DTG obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min <sup>-1</sup> ), cadinho de alumina, sob várias razões de aquecimento, $\beta$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel a óxido de níquel.....	142
Figura 76.	Gráfico de log da razão de aquecimento ( $\beta$ ) em função de 1000/T(K) a vários graus de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra U1. ....	142
Figura 77.	Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra U1. ....	143
Figura 78.	Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra B1. ....	143
Figura 79.	Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra B2. ....	144
Figura 80.	Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra T1. ....	144
Figura 81.	Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ calculadas a partir da curva DTG a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1.....	146
Figura 82.	Gráfico de $\ln[d\alpha / dt]e^{-x}$ versus $\ln[\alpha_y^*(1 - \alpha)]$ para determinação do expoente cinético $n$ da função $f(\alpha)$ que descreve o mecanismo de decomposição térmica da amostra U1. ....	147
Figura 83.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos $n = 0,76$ , $m = 0,053$ .....	149
Figura 84.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos $n = 0,75$ , $m = 0,071$ .....	149

Figura 85.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos $n = 0,79$ e $m = 0,041$ .....	150
Figura 86.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos $n = 0,70$ e $m = 0,064$ .....	150
Figura 87.	Gráfico dos resíduos entre as curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para diferentes coeficientes cinéticos $n$ e $m$ , para a decomposição térmica da amostra U1. ....	151
Figura 88.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficiente cinético $n = 1,26$ . ....	153
Figura 89.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficiente cinético $n = 1,27$ . ....	153
Figura 90.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficiente cinético $n = 1,30$ . ....	154
Figura 91.	Gráfico dos resíduos entre as curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para diferentes coeficientes cinéticos $n$ , para a decomposição térmica da amostra U1. ....	154
Figura 92.	Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1. ....	155
Figura 93.	<i>Master Plots</i> para os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1. ....	156
Figura 94.	Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ a partir dos dados da DTG a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B1. ....	158
Figura 95.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de WC com coeficientes cinéticos $n = 0,60$ e $m = 0,41$ . ....	159
Figura 96.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a decomposição térmica de nitrato de níquel na presença de WC com coeficiente cinético $n = 2,1$ . ....	161

---

Figura 97.	Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B1.....	162
Figura 98.	<i>Master Plots</i> para os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B1. ....	163
Figura 99.	Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ a partir dos dados da DTG a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B2.....	164
Figura 100.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de grafite com coeficiente cinético $n = 1,2$ e $m = 0,93$ .....	165
Figura 101.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de grafite com coeficiente cinético $n = 1,80$ . ....	168
Figura 102.	Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B2.....	169
Figura 103.	<i>Master Plots</i> para os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B2. ....	170
Figura 104.	Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ a partir dos dados da DTG a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra T1.....	171
Figura 105.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de WC e grafite com coeficientes cinéticos $n = 0,72$ e $m = 0,65$ . ....	172
Figura 106.	Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de WC e grafite com coeficiente cinético $n = 2,4$ .....	175
Figura 107.	Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra T1.....	176
Figura 108.	<i>Master Plots</i> os modelos SB e JMAEK a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra T1. ....	177

---

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1.	Equações da função $f(\alpha)$ , símbolos e modelo cinético associado aos mecanismos de reação mais comuns em estado sólido .....	34
Tabela 2.	Modelos cinéticos e máximos das funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ .....	42
Tabela 3.	Procedência dos Reagentes Utilizados .....	46
Tabela 4.	Composição das amostras utilizadas no estudo cinético.....	47
Tabela 5.	Dados da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado com as respectivas reações envolvidas para cada perda de massa .....	50
Tabela 6.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado e os valores indexados na literatura .....	52
Tabela 7.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura.....	56
Tabela 8.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura.....	60
Tabela 9.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA e os valores indexados na literatura .....	64
Tabela 10.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura .....	68
Tabela 11.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de sacarose e os valores indexados na literatura .....	71
Tabela 12.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica da amostra B1 e os valores indexados na literatura .....	75
Tabela 13.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura .....	79

Tabela 14.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura .....	83
Tabela 15.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de EDTA e os valores indexados na literatura ..	87
Tabela 16.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura.....	91
Tabela 17.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de sacarose e os valores indexados na literatura .....	95
Tabela 18.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica da amostra B2 e os valores indexados na literatura .....	99
Tabela 19.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura .....	102
Tabela 20.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura.....	106
Tabela 21.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de EDTA e os valores indexados na literatura	109
Tabela 22.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura.....	113
Tabela 23.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de sacarose e os valores indexados na literatura .....	116
Tabela 24.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica da amostra T1 e os valores indexados na literatura .....	120
Tabela 25.	Valores de $d_{hkl}$ e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura .....	124

Tabela 26.	Valores de dhkl e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura .....	128
Tabela 27.	Valores de dhkl e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de EDTA e os valores indexados na literatura.	132
Tabela 28.	Valores de dhkl e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura.....	136
Tabela 29.	Valores de dhkl e $2\theta$ do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de sacarose e os valores indexados na literatura .....	140
Tabela 30.	Média de E e log A e seus desvios padrão obtidos .....	145
Tabela 31.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição térmica da amostra U1 em diferentes razões de aquecimento .....	147
Tabela 32.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição térmica da amostra U1 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK .....	152
Tabela 33.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição da amostra B1 em diferentes razões de aquecimento .....	158
Tabela 34.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição térmica da amostra B1 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK .....	160
Tabela 35.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição térmica da amostra B2 em diferentes razões de aquecimento .....	165
Tabela 36.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição térmica da amostra B2 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK .....	166
Tabela 37.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição térmica da amostra T1 em diferentes razões de aquecimento.....	172
Tabela 38.	Valores de $\alpha_y^*$ , $\alpha_z^*$ e n encontrados para a decomposição térmica da amostra T1 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK .....	173

---

---

## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>26</b>
<i>I.1 Estado da Arte .....</i>	<i>26</i>
<i>I.2 Comportamento Térmico do Nitrato de Níquel.....</i>	<i>30</i>
<i>I.3 Cinética de Decomposição Térmica do Nitrato de Níquel Hexahidratado .....</i>	<i>32</i>
<i>I.4 Considerações Teóricas sobre a Determinação dos Parâmetros e Modelos Cinéticos .....</i>	<i>33</i>
<b>II. OBJETIVOS GERAIS.....</b>	<b>45</b>
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>46</b>
<i>III.1 Procedência dos Reagentes.....</i>	<i>46</i>
<i>III.2 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....</i>	<i>46</i>
<i>III.3 Difratometria de Raios – X – Método do pó .....</i>	<i>47</i>
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
<i>IV.1 Decomposição do Nitrato de Níquel “Hexahidratado”.....</i>	<i>48</i>
IV.1.1 Decomposição do Nitrato de Níquel Hexahidratado em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado .....	52
IV.1.2 Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado .....	56
IV.1.3 Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA) .....	60
IV.1.4 Decomposição do Nitrato de Níquel hidratado em Presença de Ácido Ascórbico.....	64
IV.1.5 Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Sacarose .....	68
<i>IV.2 Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Carbetto de Tungstênio (Amostra B1).....</i>	<i>72</i>
IV.2.1 Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado.....	75
IV.2.2 Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado.....	79
IV.2.3 Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA).....	83
IV.2.4 Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Ascórbico.....	87
IV.2.5 Decomposição da Amostra B1 em Presença de Sacarose.....	91
<i>IV.3 Decomposição do Nitrato de Níquel Hexahidratado em Presença de Grafite (Amostra B2) .....</i>	<i>96</i>
IV.3.1 Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado.....	99
IV.3.2 Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado.....	103
IV.3.3 Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA).....	106

---

---

---

IV.3.4.	Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Ascórbico.....	109
IV.3.5.	Decomposição da Amostra B2 em Presença de Sacarose.....	113
<i>IV.4.</i>	<i>Decomposição do Nitrato de Níquel Hexahidratado em Presença de WC e Grafite (Amostra T1) .....</i>	<i>117</i>
IV.4.1.	Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado.....	120
IV.4.2.	Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado.....	124
IV.4.3.	Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA).....	128
IV.4.4.	Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Ascórbico .....	132
IV.4.5.	Decomposição da Amostra T1 em Presença de Sacarose .....	136
<i>IV.5.</i>	<i>Cálculo dos Parâmetros de Arrhenius para Reação de Decomposição Térmica de Nitrato de Níquel a Óxido de Níquel das Amostras U1, B1, B2 e T1 .....</i>	<i>140</i>
IV.5.1.	Determinação do Modelo Cinético para a Reação de Decomposição de Nitrato de Níquel a Óxido de Níquel para as Amostras U1, B1, B2 e T1.....	145
<b>V.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>178</b>
<b>VI.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>179</b>

---

## I. INTRODUÇÃO

### I.1 Estado da Arte

O uso de modificadores permanentes em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) pode aumentar a vida útil dos tubos de grafite, facilitar a atomização via efeitos cinético ou catalítico, estabilizar termicamente o analito e minimizar a absorção de fundo [1,2]. Elementos do grupo da platina (Ir, Pd, Rh, Ru) e formadores de carbetos (Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, Ta, Nb, B, Si) [3-5] são citados entre os que apresentam potencial de modificação, elevada resistência química e térmica. Contudo, faltam dados na literatura a respeito da influência da temperatura e da natureza do gás e dos compostos químicos presentes no atomizador, da estabilidade do modificador.

Os processos que ocorre em atomizadores de grafite na presença de modificadores químicos são complexos. Por exemplo, a redução da temperatura aparente para o chumbo e outros elementos em presença de ácido ascórbico, HAGEMAN *et al.*<sup>a</sup>, STURGEON, *et al.*<sup>b</sup>, GILCHRIST, *et al.*<sup>c</sup>, IMAI, *et al.*<sup>d</sup> apud VOLYNSKY, *et al.* [6], é geralmente explicada pela mudança na composição da fase gasosa na atomização. O fato que ácido ascórbico reage com oxigênio e diminui a pressão parcial do oxigênio na fase gasosa durante a atomização.

Mais tarde, GILCHRIST, *et al.*<sup>e</sup>, apud VOLYNSKY, *et al.* [6], mostrou por meio de cromatografia gasosa e cálculos termodinâmicos que o oxigênio livre, da fase gasosa durante a

---

<sup>a</sup> HAGEMAN, L. R.; NICHOLS, J. A.; VISWANADHAM, P.; WOODRIFF, F.; *Analytical Chemistry*, v.51, p.1406-1412, 1979.

<sup>b</sup> STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S.; *Analytical Chemistry*, v.57, p.1268-1275, 1985.

<sup>c</sup> GILCHRIST, G. F. R.; CHAKRABARTI, C. L.; BYRNE, J. P.; *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v.4, p.533-538, 1989.

<sup>d</sup> IMAI, S.; HAYASHI, Y.; *Analytical Chemistry*, v.63, p.772-775, 1991.

<sup>e</sup> GILCHRIST, G. F. R.; CHAKRABARTI, C. L.; BYRNE, J. P.; *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v.4, p.533-538, 1989.

atomização interage como os produtos gasosos da decomposição térmica do ácido ascórbico, CO e H<sub>2</sub>. Em adição, o oxigênio livre pode ser removido da fase gasosa na atomização como resultado da interação com carbono ativo, VOLYNSKY, *et al.*<sup>f</sup>, STURGEON *et al.*<sup>g</sup>, apud VOLYNSKY *et al.* [6], formado como resultado da decomposição térmica do ácido ascórbico, SCHERBAKOV, *et al.*<sup>h</sup>, apud VOLYNSKY *et al.* [6].

VOLYNSKY, *et al.* [6], estudaram as reações de ácido ascórbico como modificador químico em comparação com análogos sob condições STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace). Concluíram que a influência de modificadores químicos orgânicos em analitos e amostra matriz é polifuncional. Os elementos estudados não formaram carbetos com alto ponto de fusão.

MATTOS *et al.* [7], estudaram o efeito de ácido cítrico como modificador químico e os resultados foram comparados com o uso de paládio na determinação de chumbo em suplementos alimentares.

Com adição de 20 µg de ácido cítrico, a temperatura máxima de pirólise foi 1000°C. Com temperaturas de pirólise acima de 800°C o sinal de fundo durante a atomização aumenta rapidamente. Sinais negativos de fundo foram observados em temperaturas de atomização entre 1200 e 1700°C e sinais do analito formam praticamente constantes entre 1600 e 1900°C. Para a adição de 100 µg de ácido cítrico, a temperatura máxima de atomização não mudou, mas a temperatura mínima para atomização foi de 1500°C. Condições ótimas para o chumbo nesta situação foram: 800°C para pirólise e 1800°C para atomização. Com aumento da quantidade de ácido cítrico a volatilização do chumbo foi aumentada e o sinal de fundo foi praticamente o mesmo. Contudo, baseado na mudança do pico de atomização para temperaturas menores foi possível

---

<sup>f</sup> VOLYNSKY, A. B., SEDYKH, E. M.; *Zh. Anal. Khim.*, v.39, p.1197 - , 1984.

<sup>g</sup> STURGEON, R. E., SIU, K. W. M., GARDNER, G. J., BERMAN, S. S.; *Anal. Chem.*, v.58, p.42 - , 1986.

<sup>h</sup> SCHERBAKOV, V. I., BELYAEV, YU. I., MYASOEDOV, B. F., MAROV, I. N., KALINICHENKO, N. B.; *Zh. Anal. Khim.*, v.37, p.1717 - , 1982.

verificar o aumento da volatilização do chumbo na presença de ácido cítrico, comparado com o comportamento sem modificador químico, e particularmente na presença de paládio.

Estes resultados foram de acordo com investigações termogravimétricas no mecanismo de decomposição de misturas de nitrato de chumbo e modificadores químicos orgânicos, onde a presença dos modificadores químicos orgânicos induziu a redução de óxido de chumbo a chumbo metálico em temperaturas abaixo daquelas observadas para nitrato de chumbo sozinho [8].

VOLYNSKY *et al.* [9] estudaram a aplicação de ácido ascórbico como modificador de matriz na determinação de estanho em amostra de ácido bórico concentrado. Concluiu que o modificador químico mais efetivo para a determinação de estanho por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, em soluções concentradas de ácido bórico, foi o ácido ascórbico. Justificando pelo fato que o carbono amorfo formado como resultado da decomposição térmica do ácido ascórbico favorece a ligação de boro na forma de carbeto de boro ( $B_4C_{(s)}$ ), que é muito estável na temperatura de atomização do estanho (2200°C).

GUEVREMONT *et al.* apud ZHE-MING *et al.* [10], mostraram que a adição de ácido diaminotetraacético (EDTA), promove a redução e atomização. Para cádmio, chumbo e prata a adição de EDTA também influencia na temperatura de atomização. Encontrou que, em adição aos elementos mencionados acima, compostos orgânicos incluindo EDTA, ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido oxálico podem diminuir as temperaturas de atomização para elemento facilmente volatilizado, como o mercúrio. Quando selênio foi usado para estabilizar mercúrio para prevenir a perda no forno de grafite durante a etapa de volatilização do solvente o sinal de atomização estabilizou – se a uma temperatura abaixo de 900°C, assim a temperatura da matriz na amostra foi suficiente para causar a vaporização de interferentes químicos. No entanto, na presença de

---

<sup>i</sup> GUEVREMONT, R. STURGEON, R. E. BERMAN, S. S.; Application of EDTA to direct graphite furnace absorption analysis for cadmium in sea water, *Analytica Chemica*, v.115, p.163-170, 1980.

compostos orgânicos, a atomização de mercúrio ocorreu a 500°C, uma temperatura que permitiu a volatilização da matriz, ZHE-MING *et al.*<sup>j</sup> apud ZHE-MING *et al.* [10].

A absorção atômica de zinco em água do mar é fortemente reprimida, devido à presença de cloreto de magnésio. O efeito principal tem sido mostrado pela interação na fase gasosa entre zinco e MgCl<sub>2</sub> e subsequente formação de ZnCl<sub>2</sub>. No entanto, com a adição de ácido cítrico, o efeito de MgCl<sub>2</sub> é inibido, foi largamente removido e 90% do zinco adicionado foi recuperado numa temperatura de atomização de 1300°C PEN-YUAN *et al.*<sup>k</sup>, apud ZHE-MING *et al.* [10]. Este fenômeno pode ser explicado pela volatilização do cloreto ou conversão do ZnCl<sub>2</sub> a óxido da etapa de atomização.

Geralmente durante a análise térmica uma massa relativamente grande de amostra é aquecida a uma razão de 5 – 10°C min<sup>-1</sup>, estas condições diferem formalmente das condições típica do analito durante a etapa de atomização (a massa é na ordem de 1 ng e a razão de aquecimento por volta de 1500°C s<sup>-1</sup>). Contudo, o uso de dados de análise térmica para interpretação dos processos na etapa de atomização é incerto. No entanto, análise térmica pode ser usada para estimar qualitativamente transformações dos modificadores químicos orgânicos na etapa de pirólise.

Vários estudos utilizando atomização eletrotérmica combinada com espectrometria de massa e óptica tem dado resultado na decomposição térmica de nitratos metálicos. Este tipo de reação é também interessante na indústria química, por exemplo, em processos como a preparação de peneiras moleculares, entre outras. Estudos dos processos de decomposição térmica podem ser propostos utilizando uma variedade de técnicas analíticas, incluindo termogravimetria, entre outras [11].

---

<sup>j</sup> ZHE-MING, N. PENG-YUAN, Y.; Huanjing Huahue, v.1, p.83-, 1982.

<sup>k</sup> PENG-YUAN, Y. ZHE-MING, N.; Huanjing Kexue, v.2, p.423-, 1981.

## I.2. Comportamento Térmico do Nitrato de Níquel

WENDLANDT<sup>1</sup> apud DOLLIMORE *et al.* [12], estudaram a decomposição térmica de uma série de nitratos metálico, usando termogravimetria (TG) com uma razão de aquecimento de 5,4°C min<sup>-1</sup> em um fluxo lento de ar. Ele encontrou que nitrato de níquel hexahidratado começou a perder água a 50°C. Após um período de rápida perda de massa, uma quebra na curva foi observada a 205°C a qual correspondeu à formação de sal anidro. Ainda mais rápida a perda de massa levou a formação de NiO a 504°C.

LUMME *et al.*<sup>m</sup> apud DOLLIMORE *et al.* [12] em um estudo termogravimétrico de sal de níquel usando uma razão de aquecimento de 5,5°C min<sup>-1</sup> não detectou intermediário hidratado. Eles observaram que a desidratação começou a 30°C e que a quebra na curva apareceu em 282°C correspondendo a Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>1,33</sub>(OH)<sub>0,67</sub>.

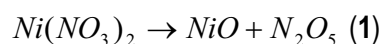
Em 1985, DOLLIMORE *et al.* [12] pesquisaram o comportamento térmico de nitrato de níquel hexahidratado, e concluiu que muitas informações divergem na descrição de intermediários formados. Eles explicam algumas destas divergências em termos de condições experimentais. Observou que a decomposição de nitrato de níquel hexahidratado a uma pressão de 10<sup>-6</sup> Torr e razão de aquecimento de 1°C min<sup>-1</sup>, a perda total de massa foi de 73,83%, correspondendo bem como a perda de massa calculada de 74,23% para o resíduo NiO. Observou a formação de cinco intermediários hidratados contendo 5,5, 4,5, 3,0, 2,5, e 2,0 moléculas de água e em adição um composto correspondendo a nitrato de níquel anidro.

Após investigações [13] sugeriram mecanismo de degradação do nitrato de níquel hexahidratado com auxílio de análises de gases despreendidos (EGA). Mostram que o processo de

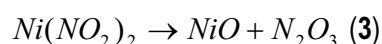
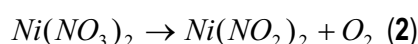
<sup>1</sup> WENDLANDT, W.W.; Texas J. Sci., v.10, p.392, 1958.

<sup>m</sup> LUMME, P. PELTONEN, J.; Suom Kemistil, v.37, p.162, 1964.

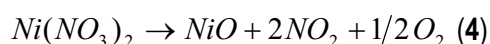
degradação foi dominado pela coordenação química do níquel, a taxa de remoção de água da amostra e a habilidade do vapor de água hidrolisar o intermediário dihidratado de níquel. Sugeriram que a decomposição do nitrato de níquel ocorre por uma única etapa:



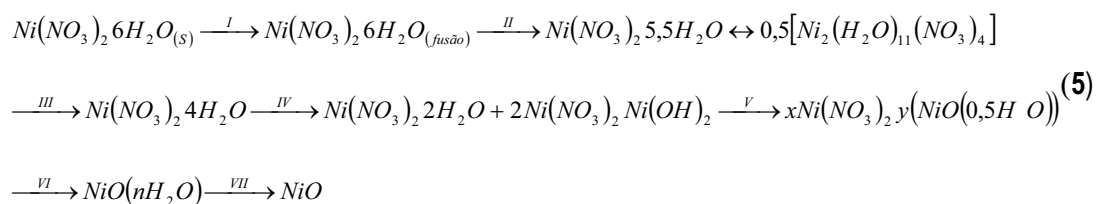
ou por duas etapas



No entanto, a decomposição do nitrato de níquel tem sido explicada [14] por uma única etapa, de acordo com a equação:

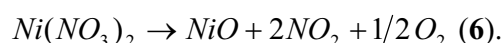


Em 1993, MANSOUR [15] estudou a decomposição do nitrato de níquel hexahidratado em atmosfera de ar sintético e nitrogênio. Os estudos mostraram que, em ambas as atmosferas, houve a formação de um intermediário nitrato de níquel básico atribuído ao processo de hidrólise envolvendo a água do intermediário dihidratado, de acordo com o mecanismo abaixo:



### I.3. Cinética de Decomposição Térmica do Nitrato de Níquel Hexahidratado

Em 1987, CRIADO *et al.* [14] estudaram o mecanismo da decomposição térmica do nitrato de níquel sob vácuo e em atmosfera inerte. Avaliaram a influência das condições experimentais no mecanismo de decomposição. Utilizando o método de *Coats e Redfern* para a determinação do modelo cinético, encontraram que o modelo *Johnson – Mehl – Avrami – Erofeev - Kolgomorov* (JMAEK), Tabela 1, com expoente cinético  $n = 2$ , energia de ativação e desvio padrão igual  $84 \pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente, que descreve a decomposição do nitrato de níquel. Este modelo envolve nucleação instantânea na superfície do cristal e subsequente crescimento do núcleo. E acreditam que a decomposição do nitrato de níquel anidro ocorre somente em uma etapa, de acordo com a equação:



Em 1990, CRIADO *et al.* [16] estudaram um novo método para determinação de modelo cinético de reações no estado sólido através de análises dos formatos de curvas de análise térmica com razão de aquecimento e decomposição controlados e as conclusões teóricas foram verificadas experimentalmente pelo estudo da decomposição térmica do nitrato de níquel anidro. Concluíram que o formato da fração de conversão (alfa) em função da temperatura é muito característico do modelo JMAEK com expoente cinético  $n = 2$ .

Em 1990, CRIADO, MÁLEK e GOTOR estudaram a decomposição do nitrato de níquel anidro por análise térmica com razão controlada (CRTA) testando a aplicabilidade dos modelos JMAEK e auto – catalítico ou ŠESTÁK – BERGGREN (SB), Tabela 1. Concluíram que ambos os modelos podem descrever a decomposição do nitrato de níquel anidro, mas o modelo SB permite uma melhor descrição quantitativa dos dados de CRTA com expoentes cinéticos  $m = 0,68$  e  $n = 1,20$  [17].

#### **I.4. Considerações Teóricas sobre a Determinação dos Parâmetros e Modelos Cinéticos**

Nos estudos cinéticos utiliza-se de modelos matemáticos que quantificam a relação existente entre a velocidade de reação, tempo e temperatura. Uma vez que um modelo cinético apropriado para cada sistema é estabelecido, este poderá ser usado na previsão do seu comportamento futuro, principalmente em temperaturas e tempos em que nem sempre são facilmente testados [18].

O interesse nos métodos analíticos ocorre quando se deseja avaliar a segurança para o ser humano, frente a uma variedade de materiais quimicamente instáveis, durante o seu processamento, armazenagem e transporte. As técnicas de análise térmica, em especial, a termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) são empregadas com sucesso na avaliação de parâmetros cinéticos tais como: E - energia de ativação, A – fator pré-exponencial e  $f(\alpha)$  – equação do modelo de reação, usando modelos como os descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Equações da função  $f(\alpha)$ , símbolos e modelo cinético associado aos mecanismos de reação mais comuns em estado sólido

$f(\alpha)$	Símbolo	Modelo Cinético
$(1-\alpha)^{1/2}$	R2	Movimento bidimensional, contração de área (cilíndrica)
$(1-\alpha)^{2/3}$	R3	Movimento tridimensional, contração de volume (esfera)
$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	Johnson-Mehl-Avrami (JMA)(n)	Processo governado por nucleação seguido de crescimento do "bulk" no núcleo $n = 1,5$ (A1,5), 2 (A2), 3 (A3), 4 (A)
$\alpha^m(1-\alpha)^n$	Sesták – Berggren (SB)	Processo governado por nucleação seguido de crescimento linear do núcleo. (processo autocatalítico)
$\alpha(1-\alpha)$	PT	Núcleos ramificando-se e interagindo durante seu crescimento. Prout-Thompkins
$\alpha(1/2)$	D1	Difusão através de um transporte unidimensional
$1/[- \ln(1-\alpha)]$	D2	Difusão através de um processo de transporte bidimensional
$1,5[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	D3	Difusão através de um processo de transporte tridimensional em uma esfera Equação de Jander
$1,5[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	D4	Difusão através de um processo de transporte tridimensional em uma esfera Equação de Ginstling-Brounshtein
$(1-\alpha)^n$	RO	Processo de decaimento unimolecular

FONTES: GUINESI, L. S. Estudo analítico, termoanalítico e cinético de complexos de estanho-titânio- EDTA como precursores na obtenção de óxidos mistos de Sn<sub>0,90</sub>Ti<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> visando um sensor para gases. 2003. 214 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

Em cinética do estado sólido o conceito de concentração não tem mais o mesmo significado e o progresso de uma reação é medido, em geral, pela fração de conversão ( $\alpha$ ), definido por [19]:

$$\alpha = \frac{(m - m_o)}{(m_\infty - m_o)} \quad (7)$$

em que  $m_o$  é a concentração inicial,  $m_\infty$  é a concentração final e  $m$  é a concentração do tempo  $t$  [20].

Para sistemas heterogêneos, a descrição completa do processo é complicada, ou seja, para descrever uma reação no estado sólido, os parâmetros de estado envolvem dados sobre temperatura, composição e tamanho de partículas na fase individual, entre outras características como o estado de tensão, sítios de nucleação, etc. Estas quantidades podem alcançar diferentes valores em várias partes do sistema. Para resolver estes problemas é assumida uma distribuição macroscopicamente homogênea do sistema. Desta forma a fração de conversão passa a ser baseada em qualquer outra propriedade ( $x$ ) que possa ser monitorada durante o processo e represente o estado instantâneo do sistema.

$$\alpha = \frac{(x - x_o)}{(x_\infty - x_o)} \quad (8)$$

em que  $x$  é o valor instantâneo da quantidade monitorada,  $x_o$  e  $x_\infty$  são valores iniciais (tempo = 0) e final (tempo =  $\infty$ ).

A taxa de variação de  $\alpha$  em relação ao tempo pode ser expressa na forma da Equação diferencial [21,26].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (9)$$

em que  $k(T)$  é uma quantidade dependente da temperatura e  $f(\alpha)$  é uma função do modelo cinético, onde essa função descreve o mecanismo do processo.

A Equação 9 é uma descrição incompleta, pois a taxa de variação de  $\alpha$  em relação ao tempo é freqüentemente dependente da pressão de gases gerados acima da amostra que está reagindo. Assim, levando em consideração os gases produzidos é obtida a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)f(P) \quad (10)$$

em que  $f(P)$  é uma função da pressão de gases gerados no ambiente da amostra ou pela presença de outros gases além dos produtos de decomposição térmica.

Para simplificar o sistema de reação o máximo possível, condições experimentais são usualmente escolhidas para minimizar a concentração de produtos gasosos no ambiente da reação e na amostra utilizando pressão reduzida ou gases inertes. Desta forma os efeitos de  $f(P)$  são assumidos como mensuráveis e a Equação 9 é assumida como sendo suficiente para descrever o comportamento cinético da decomposição de sólidos.

Quando a temperatura é mantida constante, ou seja, o intervalo de temperatura não é muito grande,  $k$  é geralmente assumido permanecendo constante e é chamada constante da razão de reação, obedecendo à equação do tipo de Arrhenius [19].

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (11)$$

em que  $A$  é o fator pré – exponencial,  $E$  a energia de ativação e  $R$  a constante dos gases,  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $T$  a temperatura em Kelvin (K).

O triplete cinético,  $E$ ,  $A$  e  $f(\alpha)$ , pode ser relacionado, substituindo – se a Equação 11 na Equação 9, com os dados experimentais através da equação diferencial [22].

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (12)$$

Estudos cinéticos envolvem medida de  $\alpha$  em função do tempo,  $t$ , a temperatura constante (método isotérmico), ou em função da temperatura,  $T$ , que é aumentada de acordo com algum programa de aquecimento, usualmente linear,  $\beta = dT/dt$  (método não-isotérmico ou dinâmico) [23].

Para medidas dinâmicas, temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)(\beta) \quad (13)$$

Substituindo a Equação 13 na Equação 12, temos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (14)$$

A Equação 14 é conhecida como a Equação geral da cinética não-isotérmica, e está apresentada na sua forma diferencial.

A cinética não isotérmica resolveu um grande problema encontrado em condições isotérmicas onde a amostra requer algum tempo para alcançar a temperatura experimental, podendo sofrer algumas transformações que afetam o resultado cinético [24].

Integrando-se entre os limites de 0 a  $\alpha$  e  $T_0$  a  $T$ , e considerando que  $A$ ,  $f(\alpha)$  e  $E$  são independentes de  $T$  e que  $A$  e  $E$  são independentes de  $\alpha$ , obtém-se a Equação 14 na sua forma integral [24-26]:

$$\int_b^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (15)$$

Rearranjando, obtém – se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left( \frac{A}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{\left( \frac{E}{RT} \right)} dT \quad (16)$$

Vários procedimentos foram desenvolvidos para o cálculo dos parâmetros cinéticos, podendo ser classificados em diferenciais ou integrais, baseados em uma única razão de aquecimento ou mais razões de aquecimento [27].

O método de Flynn, Wall e Ozawa [25,28-29] é baseado na obtenção de curvas TG a várias razões de aquecimento, permitindo estimar a energia de ativação independentemente do modelo cinético e avaliar sua dependência com relação à fração de conversão. Os métodos que estabelecem esta dependência são classificados como isoconversionais e supõem-se que os parâmetros cinéticos do evento a ser estudado não devem depender da razão de aquecimento.

Alguns métodos isoconversionais integrais são baseados na seguinte relação obtida pela integração da Equação 16 [27]:

$$g(\alpha) = \left( \frac{AE}{\beta R} \right) p(x) \quad (17)$$

onde  $p(x) = \frac{e^{-x}}{x} + \int_{-\infty}^{-x} \frac{e^{-x}}{x} dx$  e  $x = \frac{E}{RT}$ .

Aplicando logaritmo a Equação 17, obtém-se [26]:

$$\log \beta = \log \left( \frac{AE}{g(\alpha)R} \right) + \log p(x) \quad (18)$$

O método isoconversional sugerido por Flynn, Wall e Ozawa [25,28-29] usa a aproximação de Doyle [30,31],  $\log p(x) \approx -2,315 - 0,457x$  na Equação 18, obtendo [25]:

$$\log \beta = \log \left( \frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad (19)$$

Diferenciando a Equação 19 e supondo que a fração de conversão  $\alpha$  constante obtém – se:

$$\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \cong -\left(\frac{0,457}{R}\right)E \quad (20)$$

Rearranjando, teremos:

$$E \approx -\frac{R}{0,457} \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \approx 2,19R \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \quad (21)$$

O valor da energia de ativação encontrado através da Equação 21 necessita ser refinado devido aos desvios na aproximação de Doyle para  $x$  ( $E/RT$ ).

A aproximação de Doyle permite a estimativa direta da energia de ativação. Os erros desta aproximação são menores do que 1% para  $32 < x < 45$ , mas o erro da aproximação para valores de  $x < 25$  ou  $x > 100$ , excede 3% na determinação da energia de ativação (Figura 1). No entanto Flynn [32] sugeriu uma primeira estimativa da energia de ativação usando a Equação 20, a partir do coeficiente angular do gráfico de  $\log \beta$  em função de  $1/T$ .

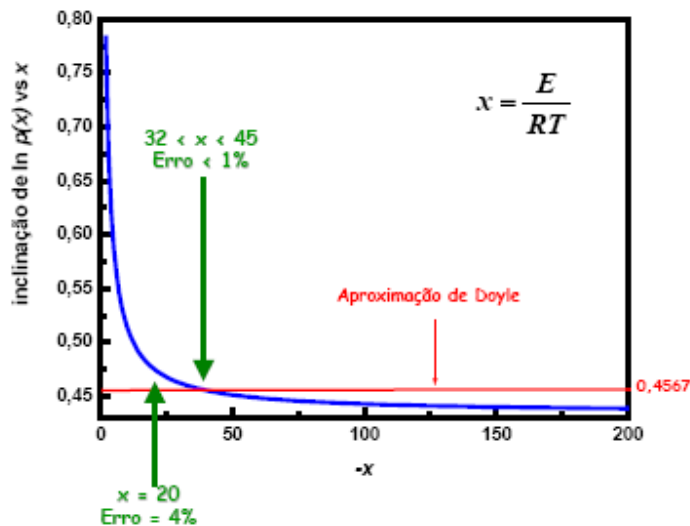


Figura 1 Desvio da aproximação de Doyle,  $\ln p(x)$  em função de  $x$  [32].

O fator pré-exponencial é avaliado assumindo-se que a reação seja de primeira ordem e pode ser definida por [34]:

$$A = \frac{\beta E}{RT_m^2} e^{\left(\frac{E}{RT_m}\right)} \quad (22)$$

em que  $T_m$  é a média das temperaturas em diferentes razões de aquecimento para uma mesma fração de conversão.

Este procedimento pode ser repetido para outros valores de fração de conversão [35], para testar a invariabilidade de  $E$  e  $A$  com relação à  $\alpha$  e  $T$ , independente do modelo cinético  $f(\alpha)$ , exigindo – se para tal finalidade pelo menos três razões de aquecimento ( $\beta$ ) sob atmosfera inerte [26].

Uma vez conhecidos os valores de energia de ativação e fator pré – exponencial, a determinação do modelo cinético pode ser feita através do método descrito por Málek [38] e Koga [39]. Este método tem por base 2 funções conhecidas por  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , apresentadas a seguir.

A Equação geral da cinética foi formalizada por Ozawa [28-29,40] introduzindo o tempo generalizado  $\theta$ .

$$\theta = \int_0^t e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} dt \quad (23)$$

ou para condições não isotérmicas:

$$\theta = \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \frac{1}{\beta} dT \quad (24)$$

onde  $\theta$  é o tempo de reação necessário para atingir uma determinada fração de conversão ( $\alpha$ ) a temperatura infinita ( $T_\infty$ ) e  $\beta$  é a razão de aquecimento.

Pode – se calcular o valor de  $\theta$  integrando a Equação **24**, obtendo:

$$\theta = \frac{1}{\beta} \int_0^T e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT = \frac{E}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{(-x)}}{x^2} dx = \frac{E}{\beta R} p(x) \quad (25)$$

onde,  $p(x) = \frac{e^{-x}}{x}$  e  $\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$ .

Através da primeira derivada da Equação **24** chega-se a:

$$\frac{d\theta}{dT} = e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \frac{1}{\beta} \quad (26)$$

Combinando – se as Equações **14** e **26** a seguinte expressão é obtida:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\theta} = Af(\alpha) \quad (27)$$

ou para condições não isotérmicas:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dT} \beta \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (28)$$

Integrando-se a Equação **27**, obtém – se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A\theta \quad (29)$$

Combinando as Equações **27** e **29**, tem – se:

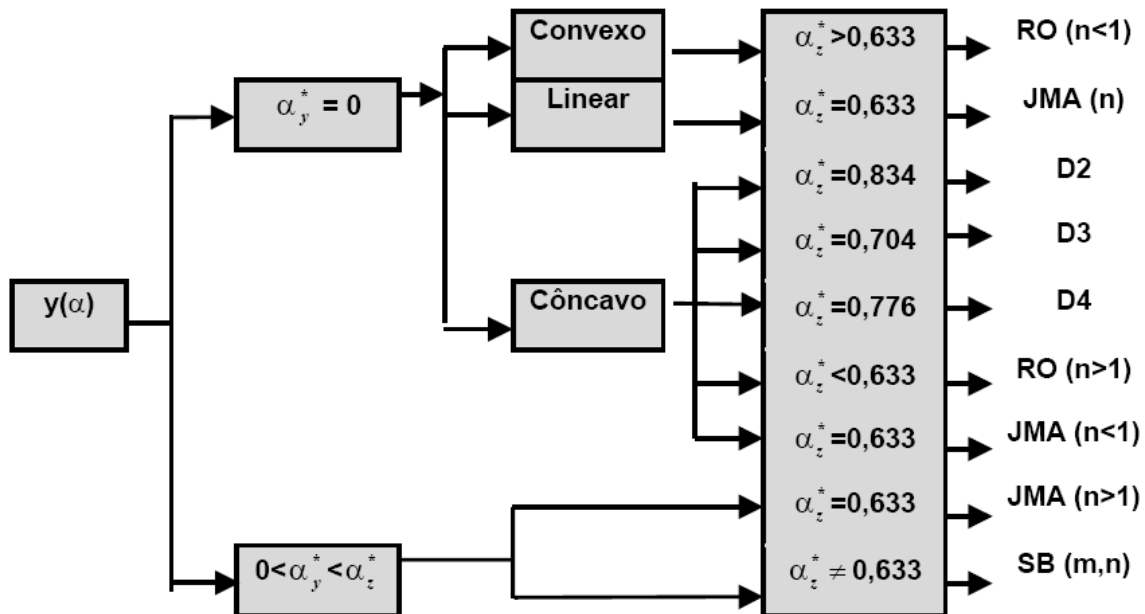
$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\theta} \theta = g(\alpha) f(\alpha) = y(\alpha) \theta \quad (30)$$

Através dos valores máximos das funções  $y(\alpha)$  (Equação 28) e  $z(\alpha)$  (Equação 30),  $\alpha_y^*$  e  $\alpha_z^*$  respectivamente, é possível determinar o modelo cinético mais apropriado para a etapa em estudo de acordo com a Tabela 2 [38] e com a Figura 2 [34].

**Tabela 2.** Modelos cinéticos e máximos das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$
Contração de área	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	0	0,750
Contração de volume	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$	0	0,704
Nucleação	JMA	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	$1 - \exp\left(\frac{1}{n} - 1\right)$	0,632
Difusão	D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	0	0,834
	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	0	0,704
	D4	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]}$	0	0,776
Prout-Thompkins	PT	$\alpha(1-\alpha)$	0,5	0,55
Ordem de Reação	RO	$(1-\alpha)^n$	0	$1 - n^{1/(1-n)}$
Autocatalítico	AC ou SB	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\frac{m}{m+n}$	$> \alpha_y^*$

FONTE : MALEK, J.; MITSUHASHI, T.; CRIADO, J. M. Kinetic analysis of solid – state processes. Journal Materials Research, v. 16, n. 6, p. 1862-1871, 2001.



**Figura 2.** Diagrama esquemático da determinação do modelo cinético.

FONTE : MALEK, J.; SESTAK, J.; ROUQUEROL, F.; ROQUEROL, J.; CRIADO, J. M.; ORTEGA, A Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature- or rate-controlled) for kinetical studies. *Journal Thermal Analysis*, v. 38, n. 1-2, p. 71-87, 1992.

Uma vez determinado o modelo cinético, os expoentes cinéticos  $n$  (ou  $m$  e  $n$ ) para os modelos de ordem de reação, RO ( $n$ ), nucleação e crescimento, JMAEK ( $n$ ), ou autocatalítico, SB ( $m, n$ ) podem ser calculados. Os diferentes métodos para se calcular estes expoentes foram descritos por Málek *et al.* [34].

O expoente cinético  $n$  para o modelo RO pode ser calculado usando-se a equação:

$$\alpha_z^* = 1 - \left[ 1 + \frac{1-n}{n} x_p \pi(x_p) \right]^{1/(n-1)} ; n \neq 0 \quad (31)$$

em que  $\alpha_z^*$  e  $x_p$  correspondem ao máximo do pico da curva DTG. Esta Equação foi derivada originalmente por Gorbachev [34] para  $\pi(x) = 1/(x_p + 2)$ .

Quando ao modelo JMAEK com  $\alpha_y^* \neq 0$  ( $n > 1$ ), o expoente cinético é calculado através da equação:

$$n = \frac{1}{1 + \ln(1 - \alpha_y^*)} \quad (32)$$

Quando o modelo SB é determinado, o parâmetro cinético  $p = m/n$  é calculado usando-se a equação abaixo:

$$p = \frac{\alpha_y^*}{(1 - \alpha_y^*)} \quad (33)$$

A Equação 12 pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\ln \left[ \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) e^{-x} \right] = \ln A + n \ln[\alpha_y^*(1 - \alpha)] \quad (34)$$

em que  $x = E/RT$ . O parâmetro cinético  $n$  corresponde ao coeficiente angular de  $\ln[(d\alpha/dt)e^{-x}]$  em função de  $\ln[\alpha_y^*(1 - \alpha)]$  para  $0,2 < \alpha < 0,8$ . O segundo expoente cinético é dado por  $m = pn$ .

## II. OBJETIVOS GERAIS

- Avaliar o comportamento térmico de nitrato de níquel por termogravimetria em diferentes condições;
  - ✓ em meio de grafite, carbeto de tungstênio e matéria orgânica (ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido oxálico, EDTA e sacarose) em atmosfera inerte.
- Determinar os parâmetros cinéticos das reações de decomposição do nitrato de níquel a óxido de níquel, em presença de grafite, carbeto de tungstênio em atmosfera inerte.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. Procedência dos Reagentes

Os reagentes utilizados no estudo do comportamento térmico e no estudo cinético do nitrato de níquel hexahidratado estão relacionados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Procedência dos Reagentes Utilizados

REAGENTE	PROCEDÊNCIA
Nitrato de Níquel	Spectrum
Carbeto de Tungstênio	Aldrich
Grafite*	*
Ácido Oxálico dihidratado	Spectrum
Ácido Cítrico monohidratado	Spectrum
Ácido Ascórbico	Spectrum
Sacarose	Spectrum

\*O grafite utilizado foi obtido pela pulverização de um forno de grafite utilizado em Espectrofotômetro de absorção atômica.

#### III.2. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG e DTA foram obtidas usando um módulo de análise térmica simultâneo, *SDT 2960*, fabricado pela *TA Instruments*, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500°C. Os termopares para amostra e referência são de Pt-Pt/Rh 13%, com sensibilidade da balança de 0,1µg e precisão de ±1%, capacidade de peso de 200 mg (350 mg incluindo os cadinhos), sensibilidade

$\Delta T$  (DTA) de  $0,001^{\circ}\text{C}$ . O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA e temperatura (usando índio de alta pureza) e foi realizada a verificação da linha base do DTA.

Foram obtidas curvas com massa de amostra em torno de 6,0 mg, cadinho de alumina de 40  $\mu\text{L}$ , referência de  $\alpha$  – alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

As amostras utilizadas no estudo cinético foram pesadas na proporção (1:1) (Tabela 4) em seguida foram maceradas com a finalidade de obter uma mistura homogênea.

**Tabela 4.** Composição das amostras utilizadas no estudo cinético

Amostra	Mistura	Composição
Unitária 1 (U1)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1
Binária 1 (B1)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{WC}$	(1:1)
Binária 2 (B2)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Grafite}$	(1:1)
Binária 3 (B3)	$\text{WC} + \text{Grafite}$	(1:1)
Ternária (T1)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{WC} + \text{Grafite}$	(1:1:1)

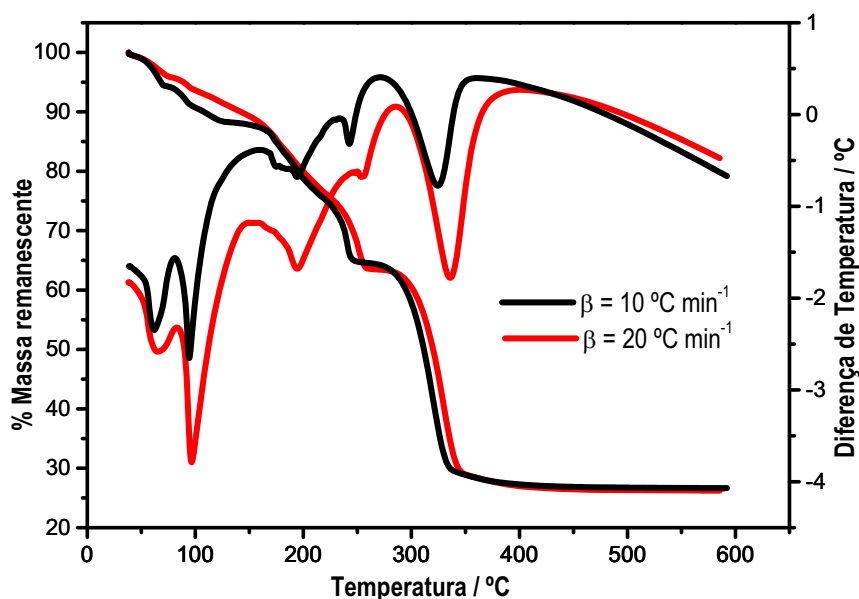
### III.3. Difratomia de Raios – X – Método do pó

A difratometria de raios – X foi utilizada para caracterização dos resíduos obtidos de análises termogravimétricas. Para a obtenção dos difratogramas foi utilizado o Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando tubo de cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), submetido a 40 kV e corrente de 30 mA e monocromador de grafite. A amostra foi colocada em um suporte próprio do equipamento e submetida à radiação com exposição de 4 até  $70^{\circ}$  ( $2\theta$ ).

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1. Decomposição do Nitrato de Níquel “Hexahidratado”

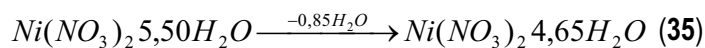
A Figura 3 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o nitrato de níquel hidratado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento 10 e 20°C min<sup>-1</sup>.



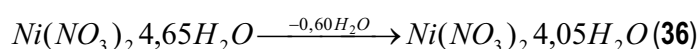
**Figura 3.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10$  e 20°C min<sup>-1</sup>, correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado (U1).

Considerando a razão de aquecimento,  $\beta = 10$ °C min<sup>-1</sup>, observa-se inicialmente na curva TG a perda de massa de 5,55% entre 38,9 e 75,7°C a qual apresenta pico endotérmico em 62,1°C

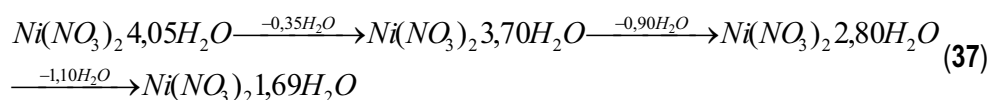
na curva DTA associada à perda de 0,85 mol de H<sub>2</sub>O de hidratação por mol de nitrato de níquel hidratado de acordo com a equação abaixo:



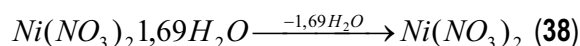
A variação de massa de 3,81% entre 75,7 e 133,8°C com pico endotérmico em 94,1°C pode ser atribuída à perda de 0,60 mol de H<sub>2</sub>O de hidratação por mol de nitrato de níquel hidratado de acordo com a equação abaixo:



Entre 102,8 e 214,2°C observa-se uma variação de massa de 15,13% com três picos endotérmicos não bem definidos, que pode ser atribuído à perda de 2,35 mols de água por mol de nitrato de níquel hidratado de acordo com o esquema abaixo:

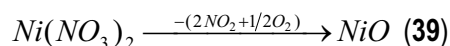


Um quinto evento térmico entre 214,2 e 257,9°C com perda de 10,89% em massa apresentando pico endotérmico em 242,3°C está associado à perda de 1,69 mols de H<sub>2</sub>O de hidratação por mol de nitrato de níquel hidratado levando a nitrato de níquel desidratado de acordo com a equação abaixo:



A literatura descreve a formação de um intermediário (nitrato básico de níquel), onde a formação é devido à hidrólise do vapor de água liberado nas etapas de desidratação [35], mas como pode-se observar no mecanismo proposto acima, houve a formação do nitrato de níquel desidratado.

A última etapa de perda de massa, 38,05%, entre 257,9 e 421,6°C relaciona – se a decomposição do nitrato, com pico endotérmico em 324,7°C na curva DTA de acordo com a equação abaixo:



A formação de 26,75% de NiO como resíduo está compatível para estequiometria do  $Ni(NO_3)_2 \cdot 5,5H_2O$ , para o qual o valor calculado foi 26,51%, portanto ocorreu perda de 0,5 mol de  $H_2O$  de hidratação antes da primeira etapa de decomposição.

Os valores experimentais e calculados para as etapas de decomposição do nitrato de níquel hidratado podem ser vistos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Dados da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado com as respectivas reações envolvidas para cada perda de massa

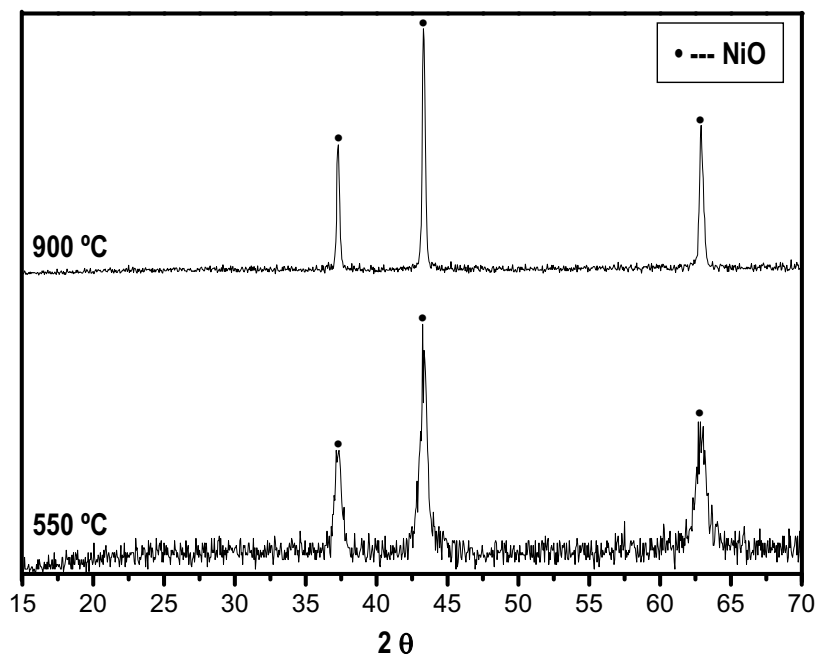
Perda Experimental / %	Calculado / %	$\Delta T^*$ / °C	$T_p^{**}$ / °C	Reação Envolvida
5,50		38,9 – 75,7	62,1	- 0,85 x $H_2O$
3,86		75,7 – 133,8	94,1	- 0,60 x $H_2O$
2,24	35,17	102,8 – 1348	–	- 0,35 x $H_2O$
5,81		133,8 – 184,2	174,5	- 0,90 x $H_2O$
7,08		184,2 – 214,2	193,9	- 1,10 x $H_2O$
10,89		214,2 – 257,9	242,3	- 1,69 x $H_2O$
38,05	38,32	257,9 – 421,6	324,7	$2NO_2 + 1/2 O_2$

\* Intervalo de temperatura de perda de massa.

\*\* Temperatura do pico registrada na curva DTA.

Observa – se que a decomposição do nitrato de níquel hidratado sob razão de aquecimento  $20^\circ C \text{ min}^{-1}$  em atmosfera dinâmica de nitrogênio apresenta basicamente o mesmo comportamento térmico em comparação com a de  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ .

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios – X do resíduo óxido obtido a 550 e 900°C após a decomposição térmica no nitrato de níquel hidratado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio a 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 4.** Difratogramas de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , dos resíduos da decomposição do nitrato de níquel hidratado em 550 e 900°C.

Observa – se na Figura 4 que os difratogramas de raios – X apresentam as mesmas fases cristalinas de óxido de níquel em ambas as temperaturas.

A Tabela 6 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para os resíduos obtidos e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

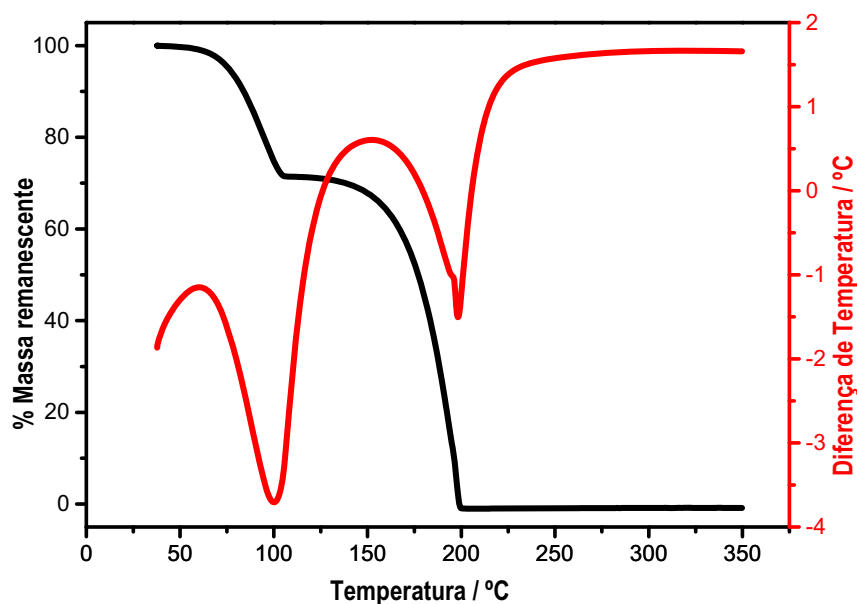
**Tabela 6.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado e os valores indexados na literatura

T = 550°C		T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl}$ / Å	2 $\theta$ / Grau	$d_{hkl}$ / Å	2 $\theta$ / Grau	$d_{hkl}$ / Å	2 $\theta$ / Grau	
1,477	62,85	1,477	62,90	1,476	62,90	NiO
2,083	43,25	2,087	43,30	2,088	43,30	NiO
2,405	37,15	2,411	37,30	2,411	37,27	NiO

Comparando – se os valores obtidos com os da literatura conclui – se que a decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado sob atmosfera de nitrogênio, conduz a formação de uma única fase, óxido de níquel (NiO) em 550 e 900°C.

#### ***IV.1.1. Decomposição do Nitrato de Níquel Hexahidratado em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado***

A Figura 5 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido oxálico dihidratado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.

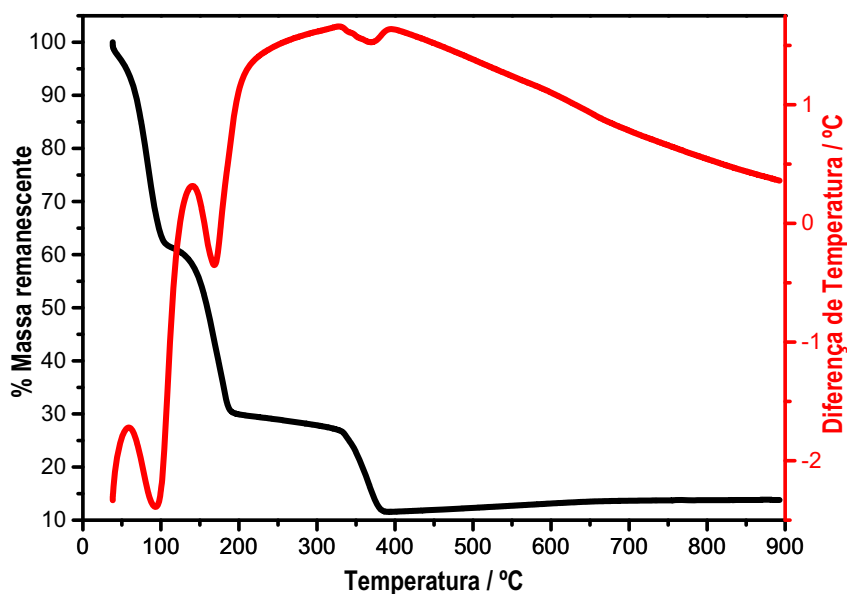


**Figura 5.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido oxálico dihidratado.

Observa-se na Figura 5, curva TG, inicialmente uma perda de massa de 28,50% entre 37,9 e 110,8°C com pico endotérmico em 100°C na curva DTA associada à perda de 2,0 mols de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação por mol de ácido oxálico dihidratado, onde está de acordo com o calculado de 28,56%.

A segunda perda de massa de 71,50% entre 110,8 e 205,8°C com pico endotérmico em 200°C está associada à decomposição completa do ácido oxálico desidratado, onde o valor calculado foi 71,44%.

A Figura 6 mostra as curvas TG e DTA da mistura nitrato de níquel hidratado e ácido oxálico dihidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 6.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido oxálico dihidratado.

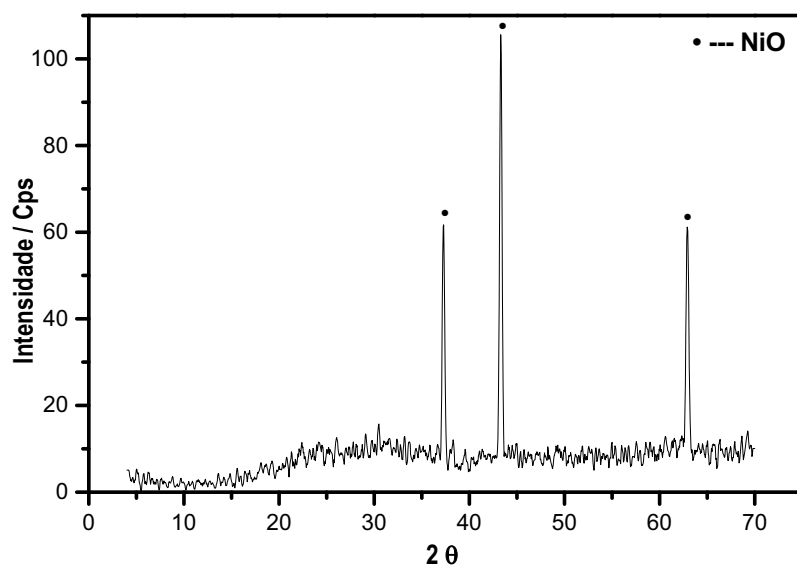
Pode – se observar na Figura 6 um perda de massa inicial na curva TG apresentando um pico endotérmico em  $100^\circ\text{C}$  na curva DTA que pode estar associada à perda de água de hidratação.

A segunda perda de massa observada na curva TG pode estar associada à decomposição do ácido oxálico com pico endotérmico em  $200^\circ\text{C}$  na curva DTA.

A última etapa de perda de massa relaciona – se à decomposição do nitrato de níquel com pequeno pico endotérmico em  $375^\circ\text{C}$  na curva DTA.

Após a última etapa de perda de massa em  $400^\circ\text{C}$ , pode – se observar um pequeno ganho de massa na curva TG que pode ser atribuída à oxidação, pelo oxigênio presente no forno, da pequena quantidade de níquel metálico gerado na presença de ácido oxálico.

A Figura 7 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido oxálico dihidratado.



**Figura 7.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hexahidratado em presença de ácido oxálico dihidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 7 que a única fase cristalina presente é do óxido de níquel, mostrando que o níquel metálico gerado foi oxidado, provavelmente devido à existência de oxigênio residual.

A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

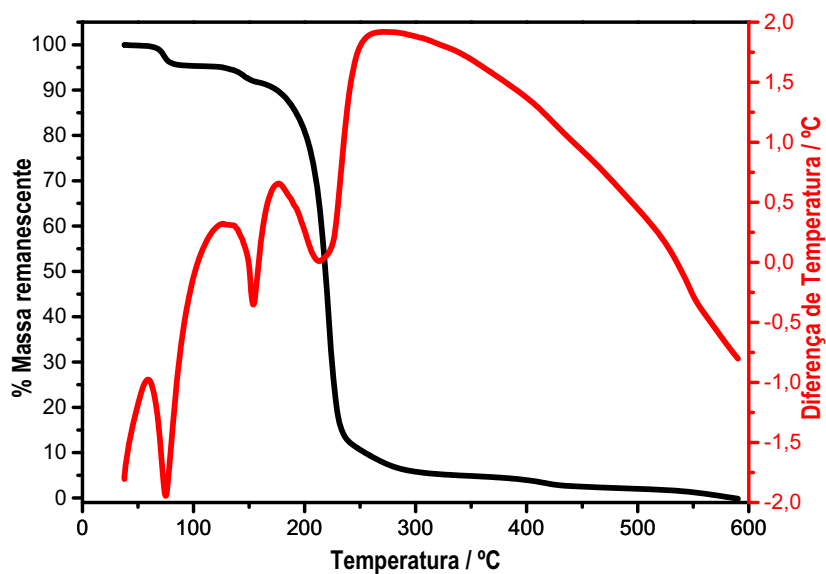
**Tabela 7.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl}$ / Å	2 $\theta$ / Grau	$d_{hkl}$ / Å	2 $\theta$ / °	
1,476	62,90	1,476	62,90	NiO
2,088	43,30	2,088	43,30	NiO
2,410	37,30	2,411	37,27	NiO

Comparando – se os valores obtidos com os da literatura pode – se observar que a decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido oxálico dihidratado sob atmosfera de nitrogênio, leva a formação apenas da fase óxido de níquel (NiO) em 900°C.

#### ***IV.1.2. Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado***

A Figura 8 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para a decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.

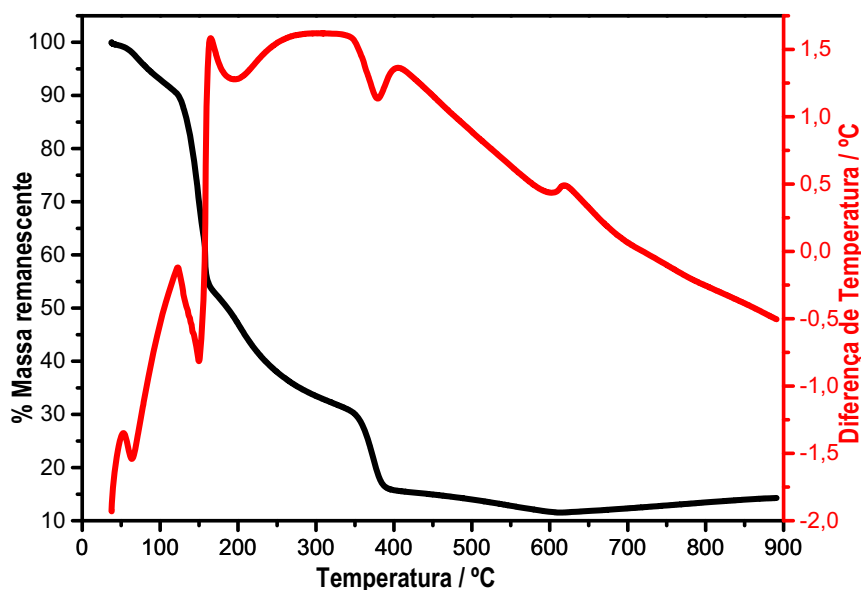


**Figura 8.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado.

Observa – se na Figura 8 curva TG inicialmente uma perda de massa com pico endotérmico em  $75^\circ\text{C}$  na curva DTA associada à perda de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação por mol de ácido cítrico monohidratado.

Os picos endotérmicos em  $150$  e  $220^\circ\text{C}$  estão associados à decomposição do ácido cítrico anidro, observando que a partir de  $600^\circ\text{C}$  não há mais presença de resíduos.

A Figura 9 mostra as curvas TG e DTA da mistura nitrato de níquel hidratado e ácido cítrico monohidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 9.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido cítrico monohidratado.

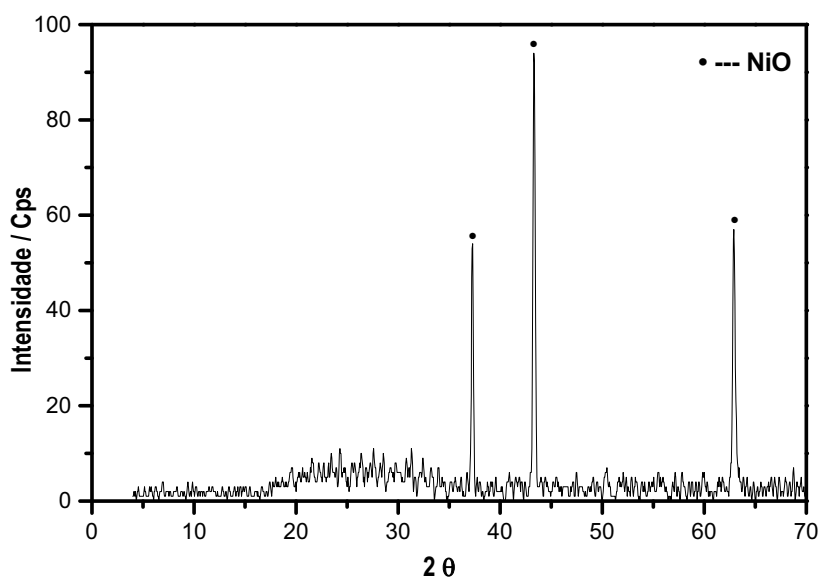
Pode – se observar na Figura 9 uma perda de massa inicial na curva TG apresentando um pico endotérmico em  $100^\circ\text{C}$  na curva DTA que pode estar associada à perda de água de hidratação.

A segunda perda de massa observada na curva TG pode estar associada à perda de água de hidratação e decomposição do ácido cítrico com pico endotérmico em  $200^\circ\text{C}$  na curva DTA.

A última etapa de perda de massa relaciona – se à decomposição do nitrato de níquel com pequeno pico endotérmico em  $375^\circ\text{C}$  na curva DTA.

Após a última etapa de perda de massa em  $400^\circ\text{C}$ , pode – se observar um pequeno ganho de massa na curva TG a partir de  $600^\circ\text{C}$ , que pode ser atribuída à oxidação da pequena quantidade de níquel metálico gerada na presença de ácido cítrico monohidratado.

A Figura 10 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido cítrico monohidratado.



**Figura 10.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido cítrico monohidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 10 que a única fase presente é do óxido de níquel, mostrando que o níquel metálico gerado foi oxidado, provavelmente devido à existência de pequena quantidade de oxigênio residual presente no sistema.

A Tabela 8 mostra os parâmetros de difração de raios X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

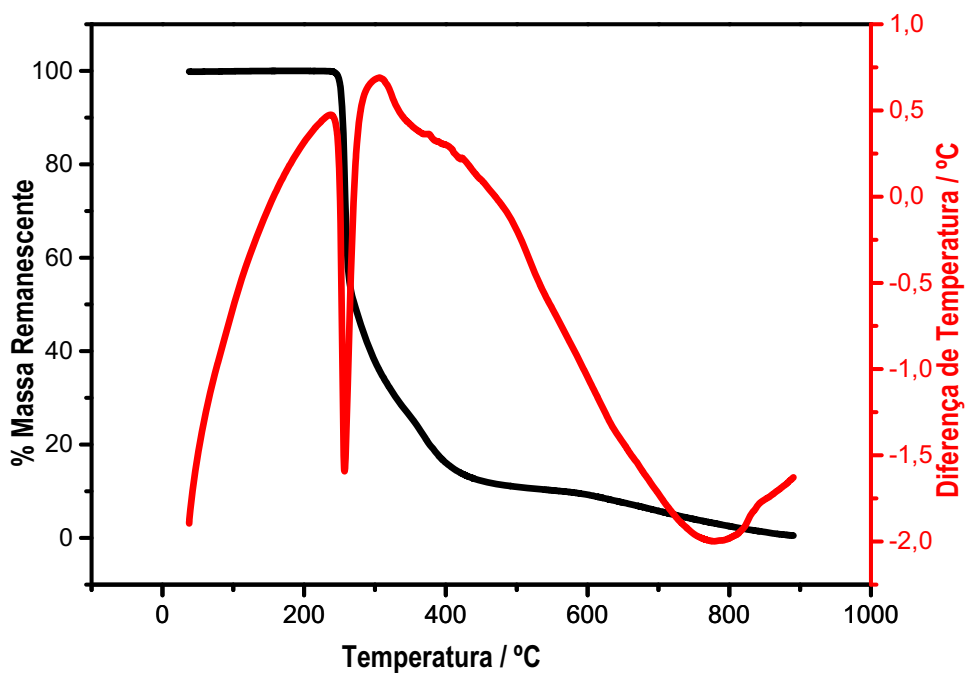
**Tabela 8.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	
1,476	62,90	1,476	62,90	NiO
2,088	43,30	2,088	43,30	NiO
2,411	37,30	2,411	37,27	NiO

Comparando – se os valores obtidos com os da literatura pode – se observar que a decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido cítrico monohidratado sob atmosfera de nitrogênio leva a formação da única fase de óxido de níquel (NiO) em 900°C.

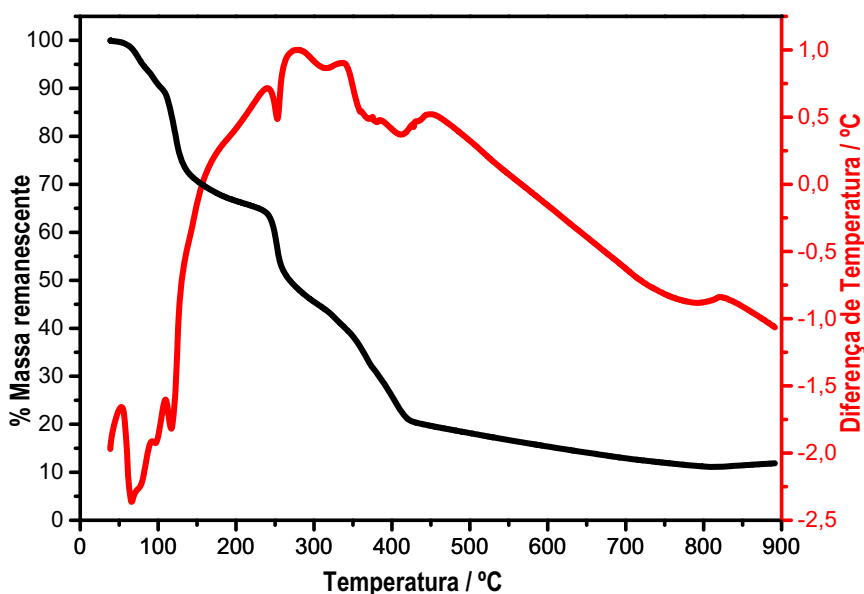
#### ***IV.1.3. Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA)***

A Figura 11 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido etilenodiaminotetraacético, EDTA, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 11.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do EDTA.

Observa – se na Figura 11 curva TG uma perda de massa com pico endotérmico em  $257^\circ\text{C}$  na curva DTA associada à decomposição do EDTA restando 0,5% como resíduo em  $900^\circ\text{C}$  de acordo com a literatura.



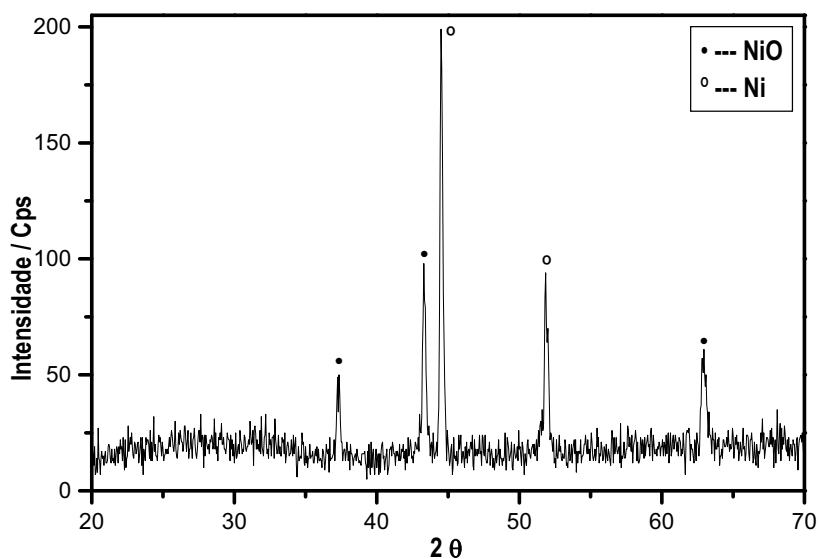
**Figura 12.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA.

Observa – se na Figura 12 alguns picos endotérmicos na curva DTA que pode estar associada à perda de água de hidratação do nitrato de níquel hidratado.

As perdas de massa que procedem à desidratação podem estar relacionadas com a decomposição do EDTA juntamente com nitrato de níquel.

Após a última etapa de perda de massa em  $400^\circ\text{C}$  pode – se observar um pequeno ganho de massa na curva TG a partir de  $800^\circ\text{C}$  atribuída à oxidação parcial de níquel metálico gerado pela presença do produto de decomposição do EDTA.

A Figura 13 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA.



**Figura 13.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 13 que as fases presentes foram níquel metálico e óxido de níquel. NiO pode ter sido gerado a partir da oxidação parcial de níquel metálico, provavelmente devido à existência de pequena quantidade de oxigênio residual presente.

A Tabela 9 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

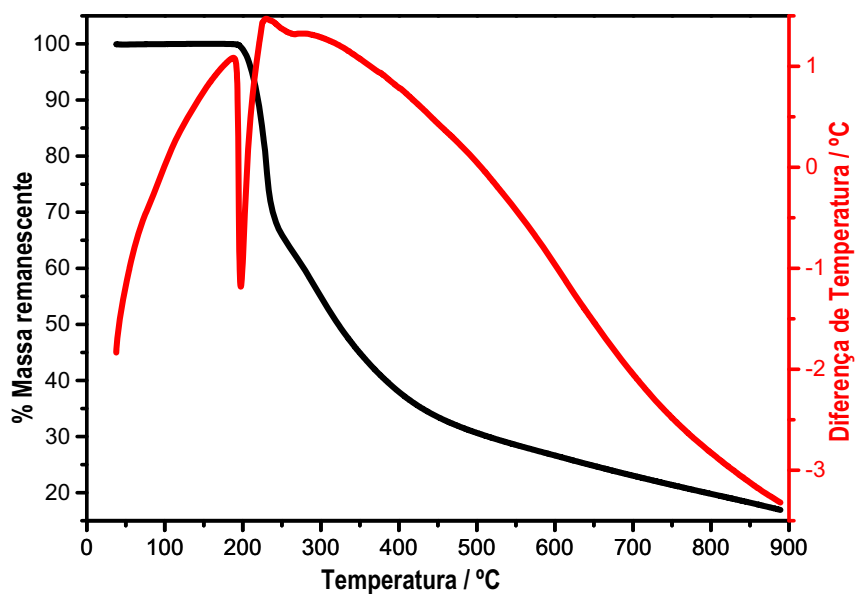
**Tabela 9.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	
1,477	62,90	1,476	62,90	NiO
1,761	51,85	1,762	51,84	Ni
2,034	44,55	2,034	44,51	Ni
2,087	43,30	2,088	43,30	NiO
2,408	37,30	2,411	37,27	NiO

Comparando – se os valores obtidos com os da literatura pode – se observar que a decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de EDTA sob atmosfera de nitrogênio, leva a formação das fases níquel metálico e óxido de níquel (NiO) em 900°C.

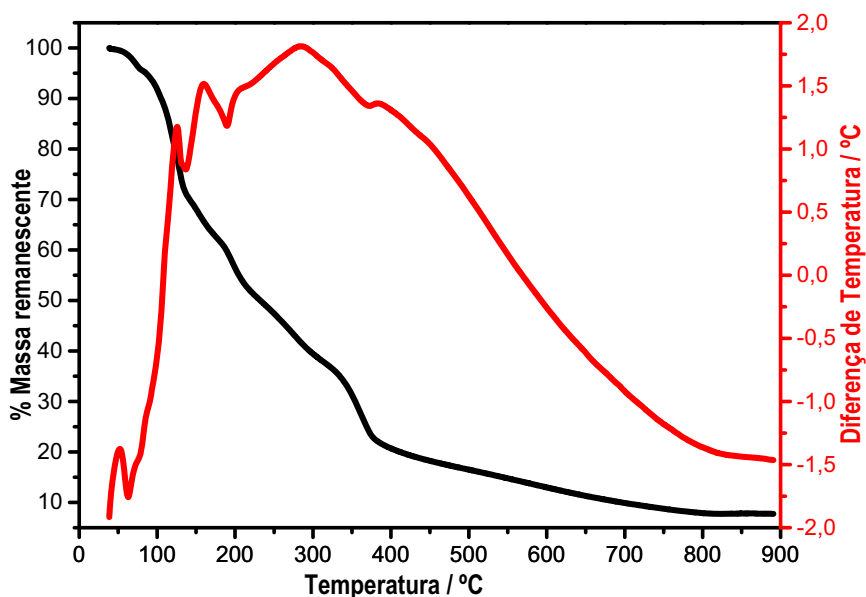
#### **IV.1.4. Decomposição do Nitrato de Níquel hidratado em Presença de Ácido Ascórbico**

A Figura 14 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido ascórbico sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 14.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico.

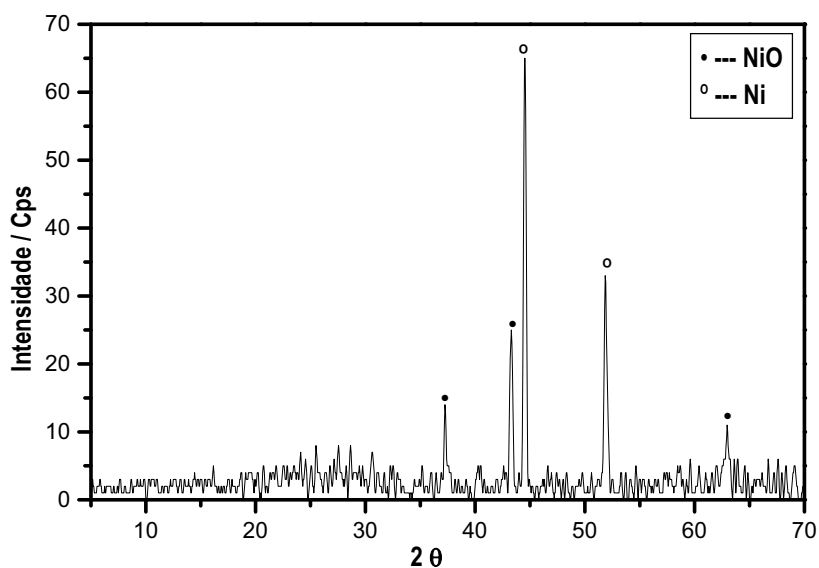
Observa – se na Figura 14 curva TG que a decomposição do ácido ascórbico gerou resíduo carbonizado em torno de 16,94%.



**Figura 15.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico.

Pode – se observar na Figura 15 na curva DTA vários picos endotérmicos que podem estar associados à desidratação do nitrato de níquel hidratado. A curva TG mostra uma perda de massa entre 300 e 400°C que pode estar associada à decomposição do nitrato de níquel em presença de material carbonizado. Não foi observado ganho de massa da curva TG.

A Figura 16 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a 900°C após decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico.



**Figura 16.** Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 16 que a composição do resíduo formado na decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico apresenta duas fases cristalinas: a fase do óxido de níquel e a fase níquel metálico.

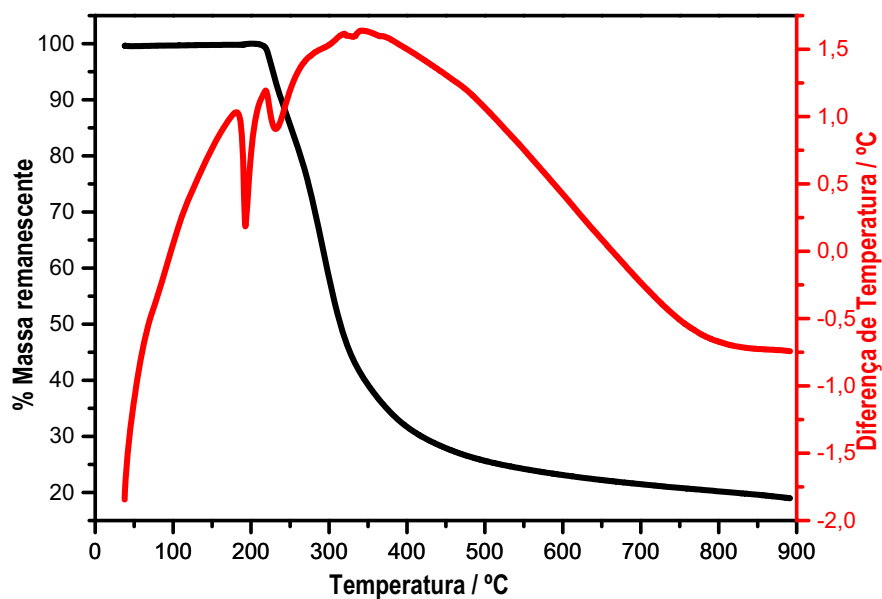
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 10.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
1,475	63,00	1,476	62,90	NiO
1,761	51,90	1,762	51,84	Ni
2,033	44,55	2,034	44,51	Ni
2,088	43,30	2,088	43,30	NiO
2,410	37,30	2,411	37,27	NiO

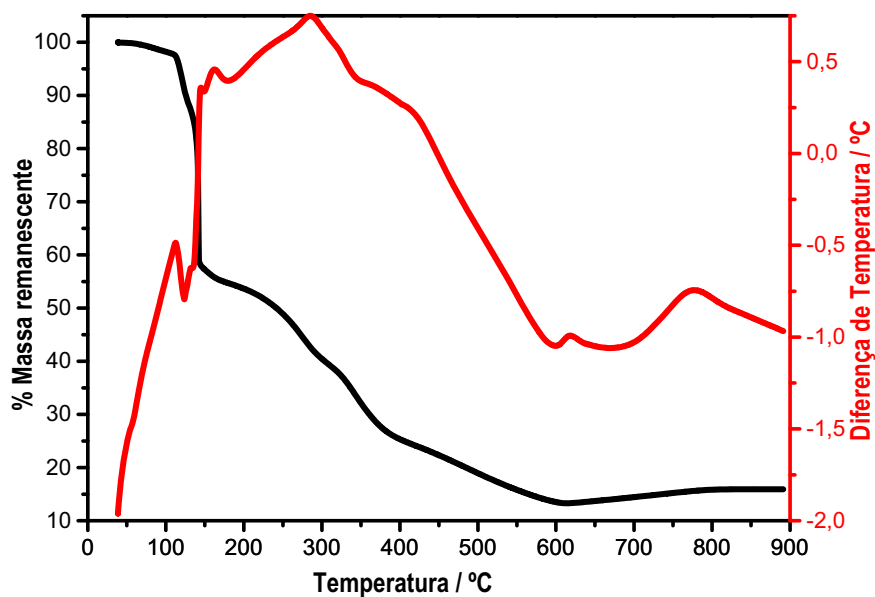
#### ***IV.1.5. Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Sacarose***

A Figura 17 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para a sacarose sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 17.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose.

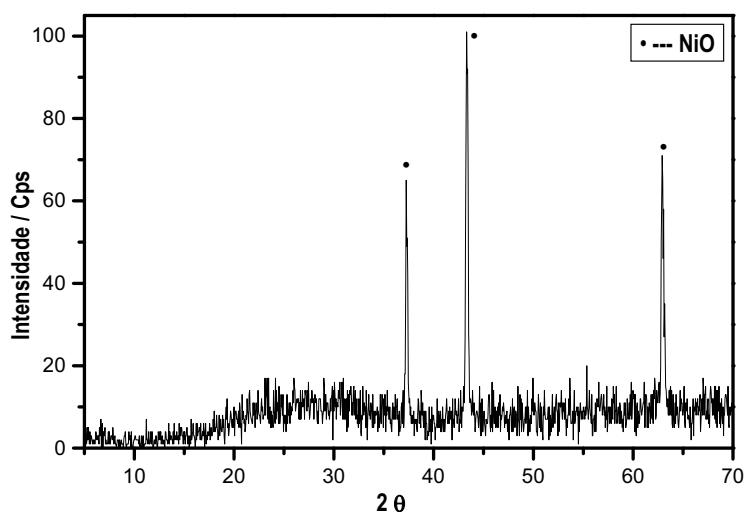
Observa – se na Figura 17 curva TG que na decomposição da sacarose houve formação de material carbonizado e apresentou 19,07% de resíduo em  $900^\circ\text{C}$ .



**Figura 18.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de sacarose.

Pode – se observar na Figura 18 as perdas de massa na curva TG relacionadas à desidratação do nitrato de níquel hidratado junto com a decomposição e a formação de material carbonizado da sacarose. As perdas ocorreram até  $600^\circ\text{C}$ , onde a partir dessa temperatura foi observado um pequeno ganho de massa. A pequena quantidade formada de níquel metálico foi oxidada a óxido de níquel como pode – se observar no difratograma de raios – X.

A Figura 19 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de sacarose.



**Figura 19.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de sacarose em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 19 que a única fase presente é do óxido de níquel, mostrando que o níquel metálico gerado foi oxidado, provavelmente devido à existência de pequena quantidade de oxigênio.

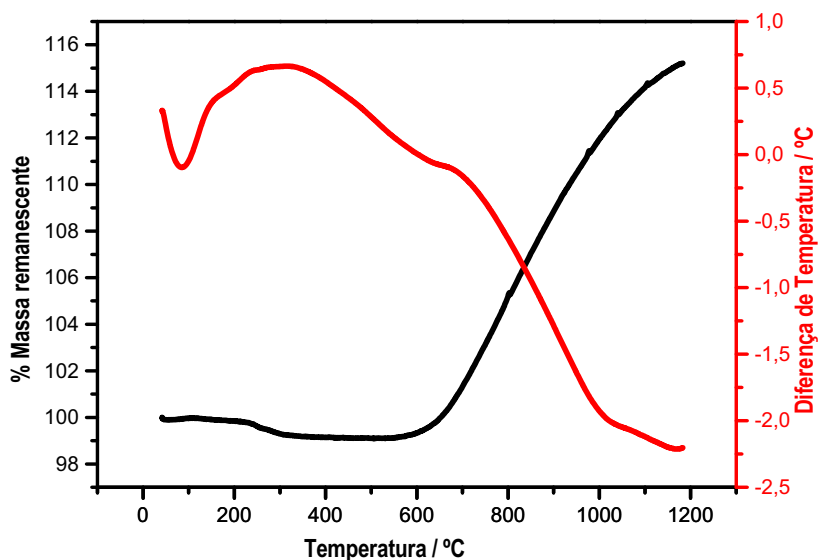
A Tabela 11 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 11.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hidratado em presença de sacarose e os valores indexados na literatura

T = $900^\circ\text{C}$		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
1,476	62,90	1,476	62,90	NiO
2,087	43,35	2,088	43,30	NiO
2,410	37,30	2,411	37,27	NiO

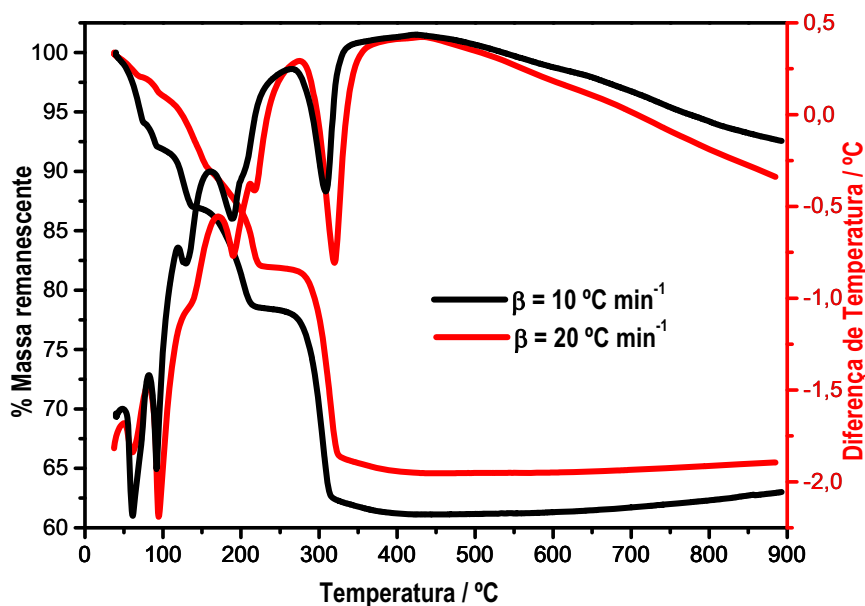
#### IV.2. Decomposição do Nitrato de Níquel Hidratado em Presença de Carbeto de Tungstênio (Amostra B1)

A Figura 20 mostra a variação da massa em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA, para carbeto de tungstênio (WC) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio na razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 20.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do WC.

A Figura 20 mostra que a partir de  $600^{\circ}\text{C}$  houve um ganho de massa devido à presença de oxigênio residual no forno do equipamento SDT. Frações ínfimas de oxigênio podem oxidar o carbeto de tungstênio quando a temperatura ultrapassa  $550^{\circ}\text{C}$  [37].



**Figura 21.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10$  e  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B1.

Considerando a razão de aquecimento (Figura 21),  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , observa-se na curva TG (21,44%) a perda de 6,0 mols de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação da mesma da decomposição do nitrato de níquel hidratado.

A variação de massa de 17,38% entre 226,3 e  $413,6^\circ\text{C}$  com pico endotérmico em  $308,6^\circ\text{C}$  pode ser atribuída à decomposição do nitrato ( $2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ ) [11].

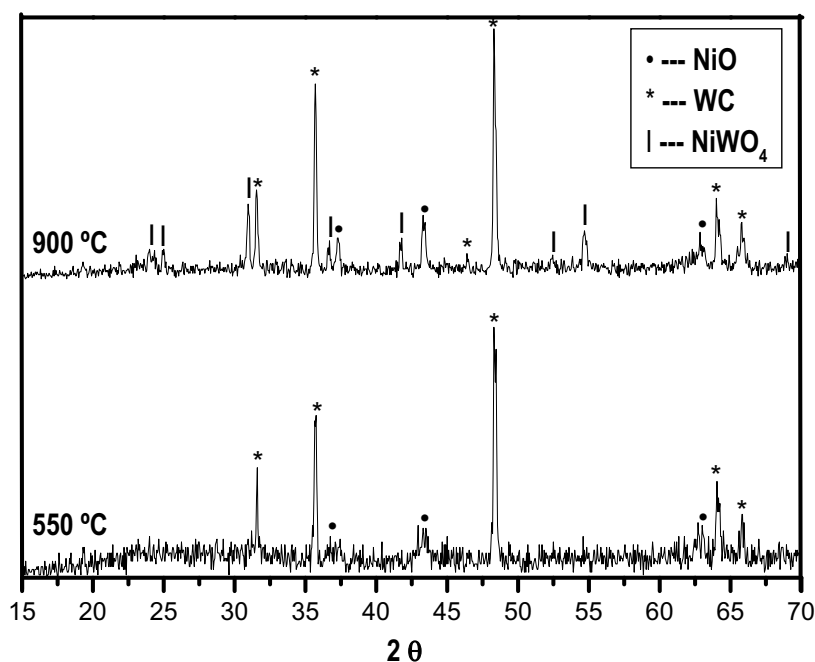
A formação de 11,18% de Ni como resíduo está compatível para estequiometria do nitrato de níquel hidratado para o qual o valor calculado foi 10,10%, para 50% de massa.

A partir de  $600^\circ\text{C}$  houve um ganho de massa, que pode estar relacionada com a formação do sal tungstato de níquel, como pode ser visto nos difratogramas abaixo.

Observa-se que a decomposição do nitrato de níquel hidratado em presença de WC sob a razão de aquecimento  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  em atmosfera dinâmica de nitrogênio segue praticamente o

mesmo comportamento térmico que a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a não ser pela melhor definição das etapas de perda de água de hidratação, na curva TG.

A presença de WC no meio afeta consideravelmente as etapas de decomposição, estabilizando os intermediários formados durante a decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado.



**Figura 22.** Difratogramas de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , dos resíduos da decomposição da mistura B1 em 550 e 900°C.

Observa – se no difratograma da Figura 22 que as fases presentes são: óxido de níquel, WC e tungstato de níquel.

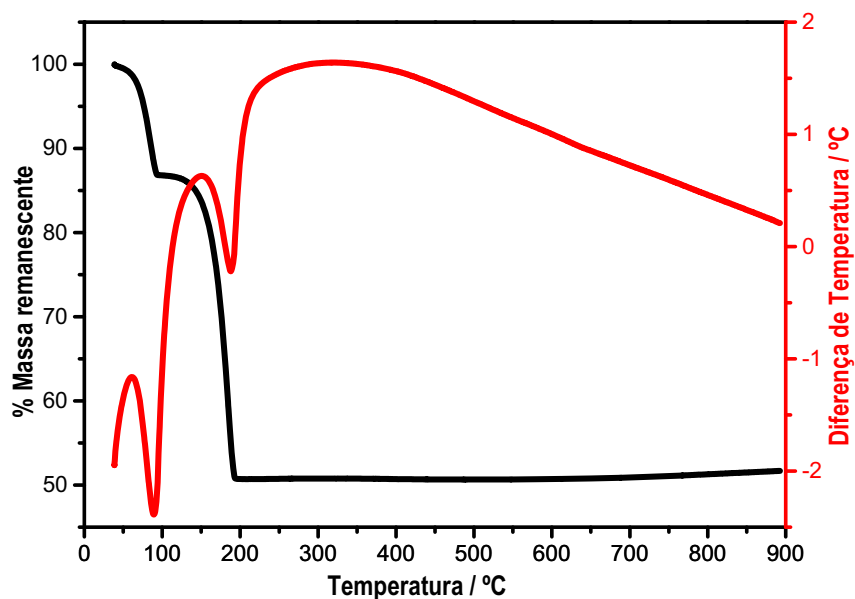
A Tabela 12 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 12.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica da amostra B1 e os valores indexados na literatura

T = 550°C		T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
1,396	67,00	1,359	68,85	1,360	69,02	NiWO <sub>4</sub>
1,417	65,85	1,419	65,80	1,418	65,78	WC
1,452	64,10	1,454	64,00	1,453	64,02	WC
1,473	63,05	1,477	62,85	1,476	62,90	NiO
-	-	1,678	54,70	1,677	54,67	NiWO <sub>4</sub>
-	-	1,745	52,45	1,746	52,37	NiWO <sub>4</sub>
1,879	48,35	1,883	48,30	1,883	48,30	WC
2,085	43,30	2,084	43,30	2,088	43,30	NiO
-	-	2,162	41,80	2,164	41,71	NiWO <sub>4</sub>
2,405	37,40	2,408	37,30	2,411	37,27	NiO
-	-	2,450	36,70	2,455	36,57	NiWO <sub>4</sub>
2,512	35,70	2,513	35,70	2,517	35,64	WC
2,832	31,60	2,833	31,55	2,837	31,51	WC
-	-	2,884	30,95	2,887	30,95	NiWO <sub>4</sub>
-	-	3,563	24,90	3,570	24,92	NiWO <sub>4</sub>
-	-	3,710	24,00	3,709	23,97	NiWO <sub>4</sub>

#### **IV.2.1. Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado**

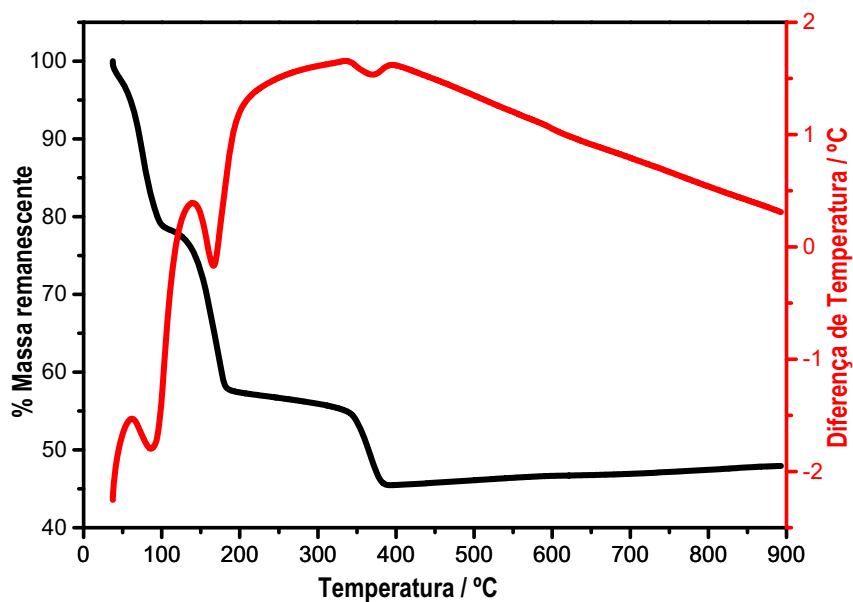
A Figura 23 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido oxálico dihidratado em presença de WC sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 23.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido oxálico dihidratado em presença de WC.

Observa-se na Figura 23 que a decomposição do ácido oxálico dihidratado em presença de WC não muda em reação a curva do ácido oxálico dihidratado (Figura 5). Ainda na curva TG, observa-se em torno de  $700^\circ\text{C}$  o início de um pequeno ganho de massa, que pode estar relacionado com a oxidação do tungstênio, ou seja, a presença do ácido oxálico inibiu um maior ganho de massa como foi visto na Figura 20.

A Figura 24 mostra as curvas TG e DTA da mistura B1 em presença de ácido oxálico dihidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

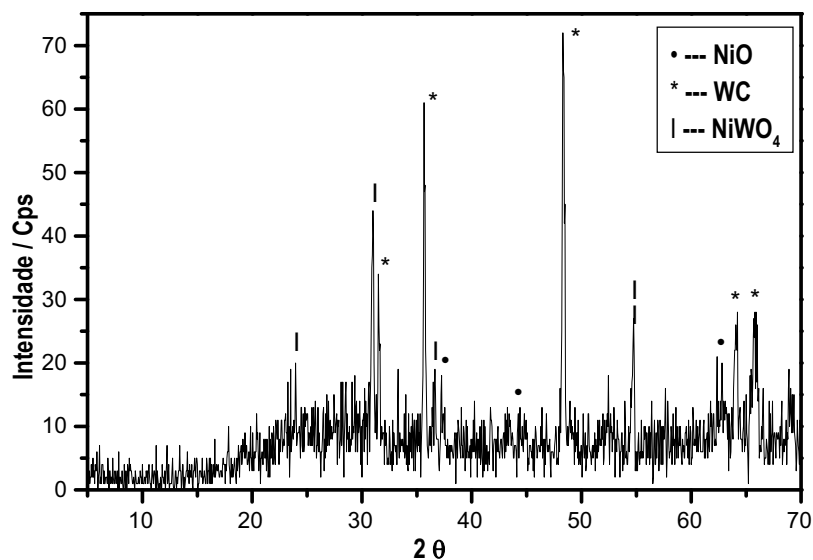


**Figura 24.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido oxálico dihidratado.

Observa inicialmente na curva TG na Figura 24 duas perdas de massas que podem estar relacionadas com as perdas das moléculas de água de hidratação juntamente com a decomposição do ácido oxálico.

Após a última perda de massa que pode estar relacionado com a decomposição do nitrato de níquel ou também oxalato de níquel, observa-se um pequeno ganho de massa a partir de  $400^\circ\text{C}$ , que pode estar relacionado tanto com a oxidação do níquel metálico formado quanto com a oxidação ao sal  $\text{NiWO}_4$ .

A Figura 25 mostra o difratograma de raios - X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B1 em presença de ácido oxálico dihidratado.



**Figura 25.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de ácido oxálico dihidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

A Figura 25 mostra que as possíveis fases cristalinas presentes no resíduo da decomposição térmica da mistura B1 em presença de ácido oxálico dihidratado foram tungstato de níquel ( $\text{NiWO}_4$ ), óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) e também carbeto de tungstênio.

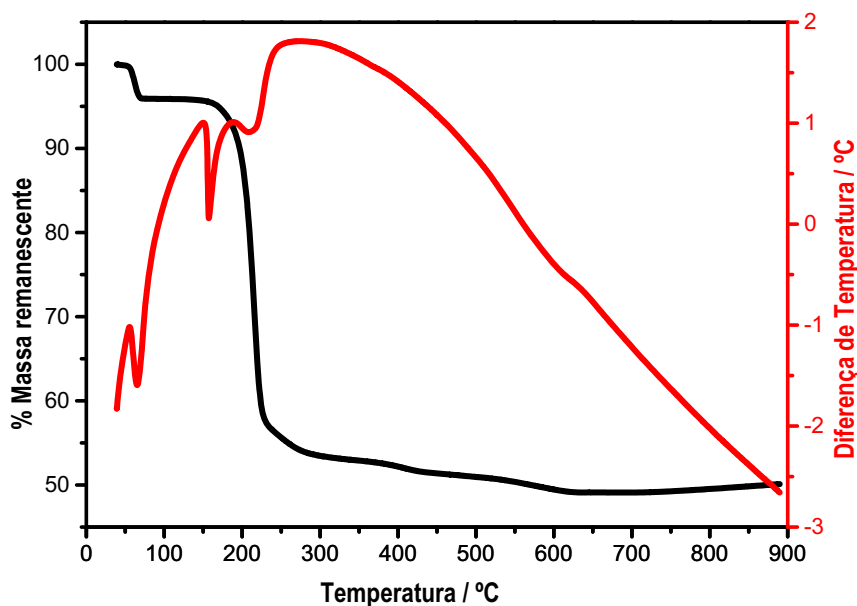
A Tabela 13 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 13.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	
1,419	65,75	1,418	65,78	WC
1,451	64,10	1,453	64,02	WC
1,480	62,80	1,476	62,90	NiO
1,676	54,70	1,677	54,67	NiWO <sub>4</sub>
1,745	52,40	1,746	52,37	NiWO <sub>4</sub>
1,881	48,35	1,883	48,30	WC
2,080	43,45	2,088	43,30	NiO
2,162	41,75	2,164	41,71	NiWO <sub>4</sub>
2,412	37,25	2,411	37,27	NiO
2,451	36,60	2,455	36,57	NiWO <sub>4</sub>
2,515	35,70	2,517	35,64	WC
2,834	31,55	2,837	31,51	WC
2,885	30,95	2,887	30,95	NiWO <sub>4</sub>

#### ***IV.2.2. Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado***

A Figura 26 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido cítrico monohidratado em presença de WC sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



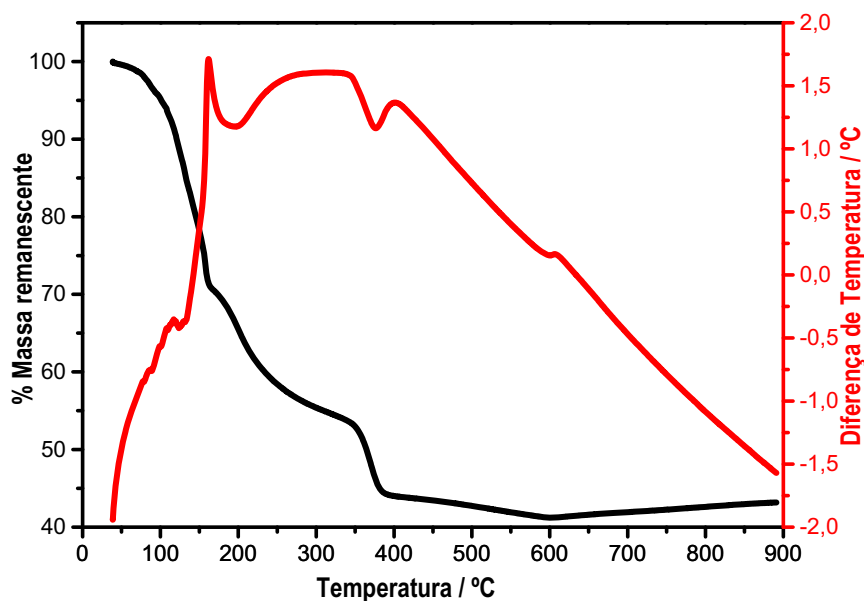
**Figura 26.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado em presença de WC.

Observa – se na Figura 26, curva TG, inicialmente uma perda de massa com pico endotérmico em  $75^\circ\text{C}$  na curva DTA associada à perda de  $1,0 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação por mol de ácido cítrico monohidratado.

A segunda perda de massa com pico endotérmico em  $150^\circ\text{C}$  está associada à decomposição completa em  $625^\circ\text{C}$  do ácido cítrico.

Após a decomposição térmica do ácido cítrico, observa – se um pequeno ganho de massa que pode ser devido à oxidação do carbeto de tungstênio a óxido.

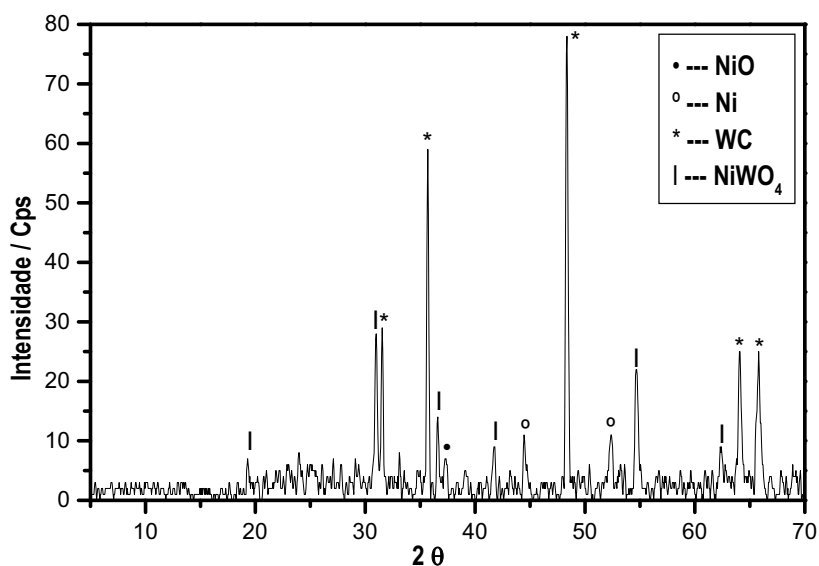
A Figura 27 mostra as curvas TG e DTA da mistura B1 em presença de ácido cítrico monohidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 27.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido cítrico monohidratado.

Observa na Figura 27 que a partir de  $600^\circ\text{C}$  houve um ganho de massa que pode está relacionado com a oxidação parcial de níquel metálico e oxidação do sal  $\text{NiWO}_4$ .

A Figura 28 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B1 em presença de ácido cítrico monohidratado.



**Figura 28.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de ácido cítrico monohidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

A Figura 28 mostra que as fases cristalinas presentes no resíduo foram  $\text{NiWO}_4$ , Ni, NiO e WC. Então, com isso, pode – se observar que o material formado durante a decomposição do ácido orgânico não foi suficiente para eliminar a pressão parcial do oxigênio presente no forno, já que houve um pequeno ganho de massa na curva TG, Figura 27.

A Tabela 14 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

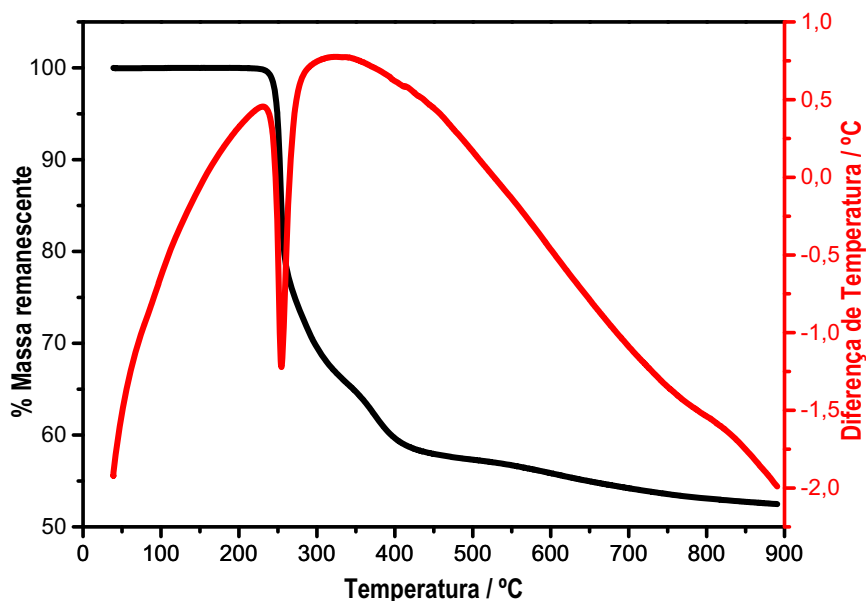
**Tabela 14.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
4,612	19,30	4,60	19,28	NiWO <sub>4</sub>
2,885	31,00	2,887	30,95	NiWO <sub>4</sub>
2,835	31,55	2,837	31,51	WC
2,515	35,70	2,517	35,64	WC
2,451	36,60	2,455	36,57	NiWO <sub>4</sub>
2,409	37,35	2,411	37,27	NiO
2,162	41,70	2,164	41,71	NiWO <sub>4</sub>
2,035	44,50	2,034	44,51	Ni
1,881	48,35	1,883	48,30	WC
1,745	52,35	1,746	52,37	NiWO <sub>4</sub>
1,677	54,70	1,677	54,67	NiWO <sub>4</sub>
1,488	62,40	1,488	62,36	NiWO <sub>4</sub>
1,452	64,10	1,453	64,02	WC
1,418	65,80	1,418	65,78	WC

#### ***IV.2.3. Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA)***

A Figura 29 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência

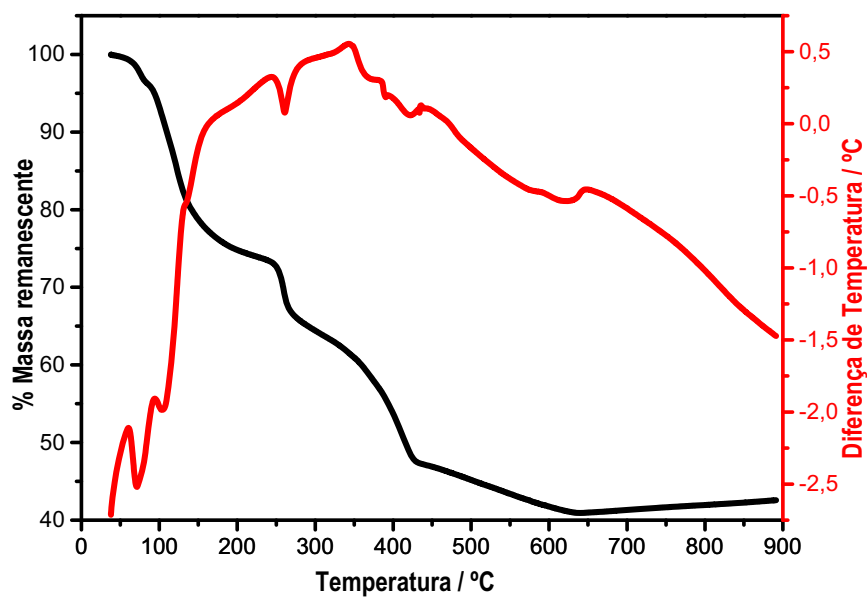
(alumina) em função da temperatura, curva DTA; para EDT A em presença de WC sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 29.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do EDTA em presença de WC.

Observa – se na Figura 29 que não houve ganho de massa na curva TG durante a decomposição térmica do EDTA em presença de WC provavelmente pela quantidade de resíduo carbonizado originado da decomposição do EDTA.

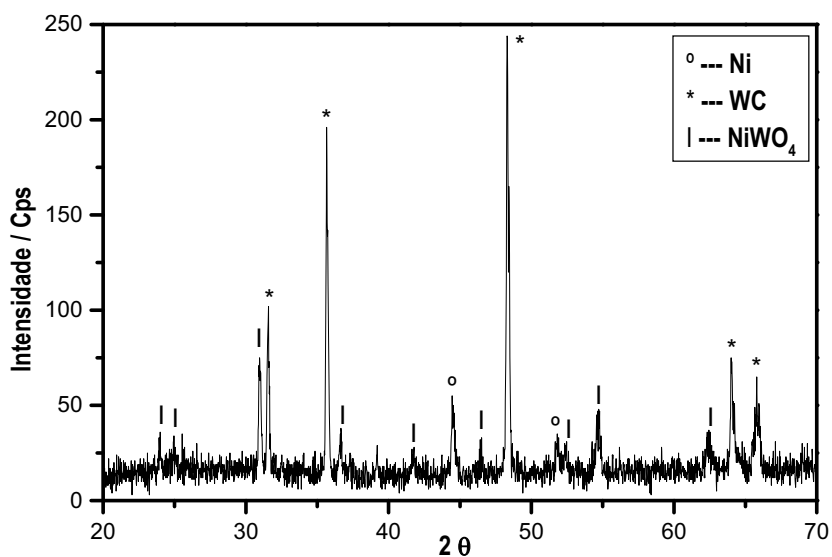
A Figura 30 mostra as curvas TG e DTA da mistura B1 em presença de EDTA sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 30.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura B1 em presença de EDTA.

Observa – se na Figura 30 que houve um pequeno ganho de massa por volta de  $625^\circ\text{C}$ .

A Figura 31 mostra o difratograma de raios – X do resíduo obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B1 em presença de EDTA.



**Figura 31.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de EDTA em  $900^\circ\text{C}$ .

No difratograma da Figura 31 mostra que as únicas fases presentes são de níquel metálico, tungstato de níquel e WC.

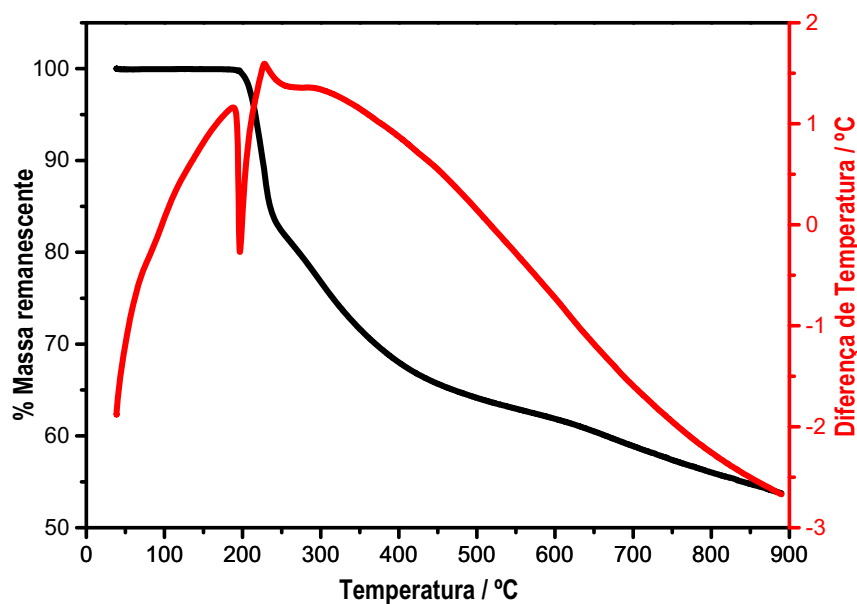
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 15.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de EDTA e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	
3,709	23,98	3,709	23,97	NiWO <sub>4</sub>
3,573	24,94	3,570	24,92	NiWO <sub>4</sub>
2,885	30,94	2,887	30,95	NiWO <sub>4</sub>
2,833	31,56	2,837	31,51	WC
2,515	35,66	2,517	35,64	WC
2,163	41,46	2,164	41,71	NiWO <sub>4</sub>
2,034	44,46	2,034	44,51	Ni
1,956	46,42	1,955	46,42	NiWO <sub>4</sub>
1,882	48,30	1,883	48,30	WC
1,764	51,66	1,762	51,84	Ni
1,745	52,36	1,746	52,37	NiWO <sub>4</sub>
1,679	54,60	1,677	54,67	NiWO <sub>4</sub>
1,489	62,30	1,488	62,36	NiWO <sub>4</sub>
1,453	64,02	1,453	64,02	WC
1,418	65,80	1,418	65,78	WC

#### **IV.2.4. Decomposição da Amostra B1 em Presença de Ácido Ascórbico**

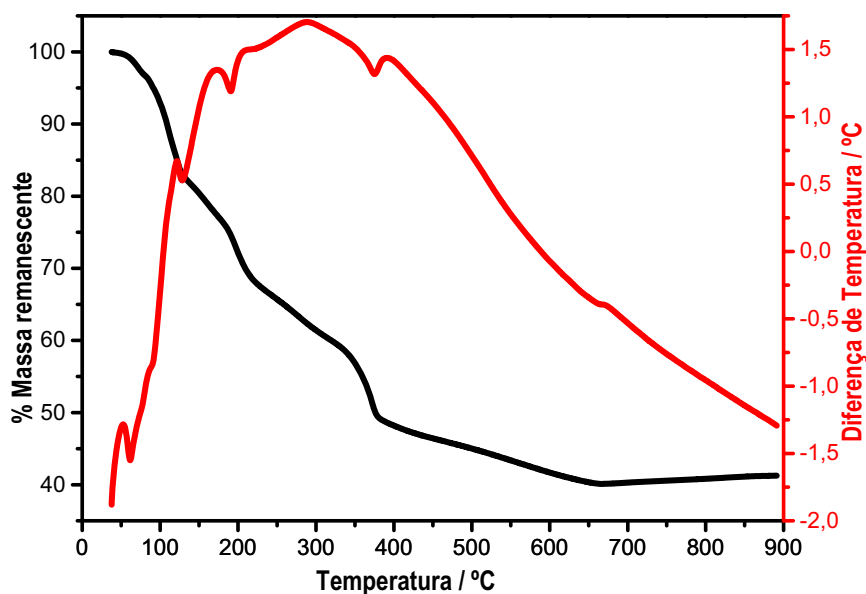
A Figura 32 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido ascórbico em presença de WC sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 32.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico em presença de WC.

Observa-se na Figura 32 a perda lenta de massa do material carbonizado formado durante a decomposição térmica no ácido ascórbico em presença de WC. Observa-se também que não ocorreu ganho de massa, possivelmente devido à presença de material carbonizado.

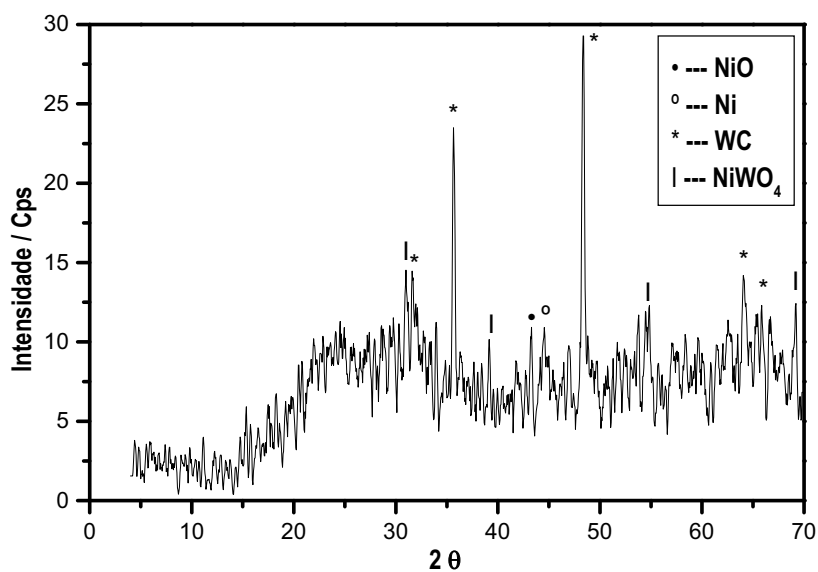
A Figura 33 mostra as curvas TG e DTA da mistura B1 em presença de ácido ascórbico sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 33.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura B1 em presença de ácido ascórbico.

Pode – se observar na Figura 33 que após a decomposição da mistura ocorreu um ganho de massa a partir de  $650^\circ\text{C}$  que pode ser atribuído à oxidação de níquel metálico ou oxidação de tungstato de níquel.

A Figura 34 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B1 em presença de ácido ascórbico.



**Figura 34.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de ácido ascórbico em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 34 que as fases cristalinas presentes no resíduo foram WC, NiWO<sub>4</sub>, NiO e níquel metálico.

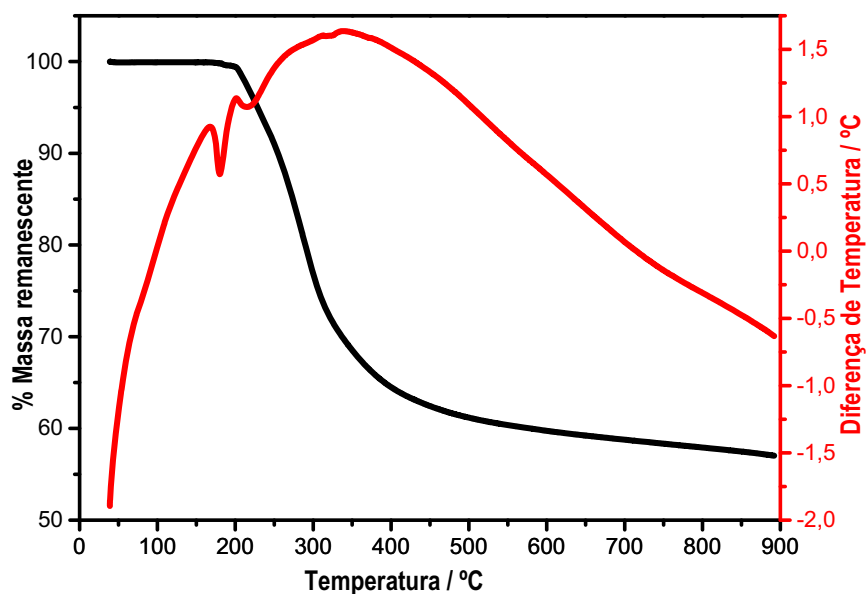
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 16.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
2,888	31,00	2,887	30,95	NiWO <sub>4</sub>
2,823	31,65	2,830		NiWO <sub>4</sub>
2,515	35,65	2,517	35,64	WC
2,300	39,15	2,300		NiWO <sub>4</sub>
2,089	43,25	2,088		NiO
2,034	44,50	2,034	44,51	Ni
1,881	48,35	1,883	48,30	WC
1,683	54,50	1,683		NiWO <sub>4</sub>
1,673	54,80	1,677		NiWO <sub>4</sub>
1,452	64,05	1,453	64,02	WC
1,417	65,85	1,418	65,78	WC
1,357	69,20	1,3560		NiWO <sub>4</sub>

#### **IV.2.5. Decomposição da Amostra B1 em Presença de Sacarose**

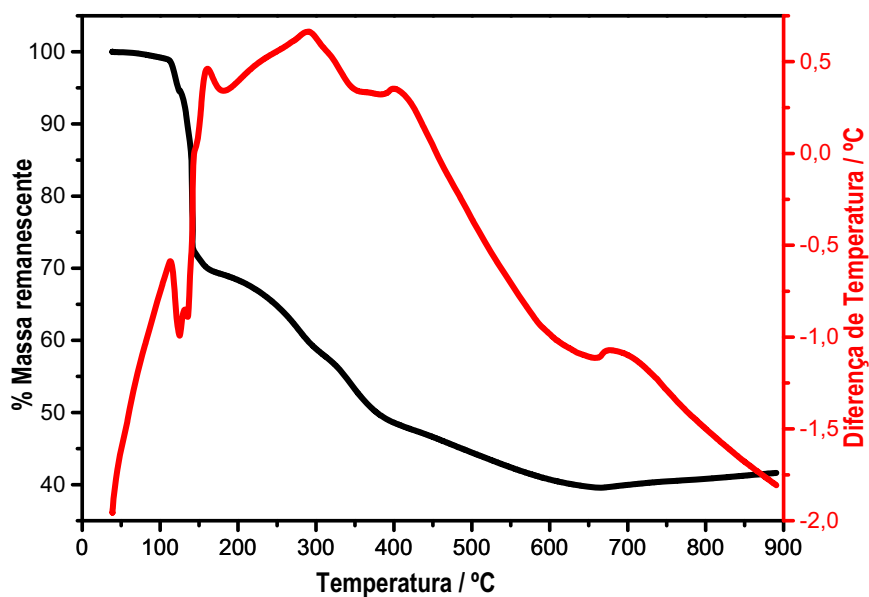
A Figura 35 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para a sacarose em presença de WC sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 35.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose em presença de WC.

Observa – se na Figura 35 a formação de grande quantidade de material carbonizado em  $900^\circ\text{C}$  resultante da decomposição térmica da sacarose em presença de WC.

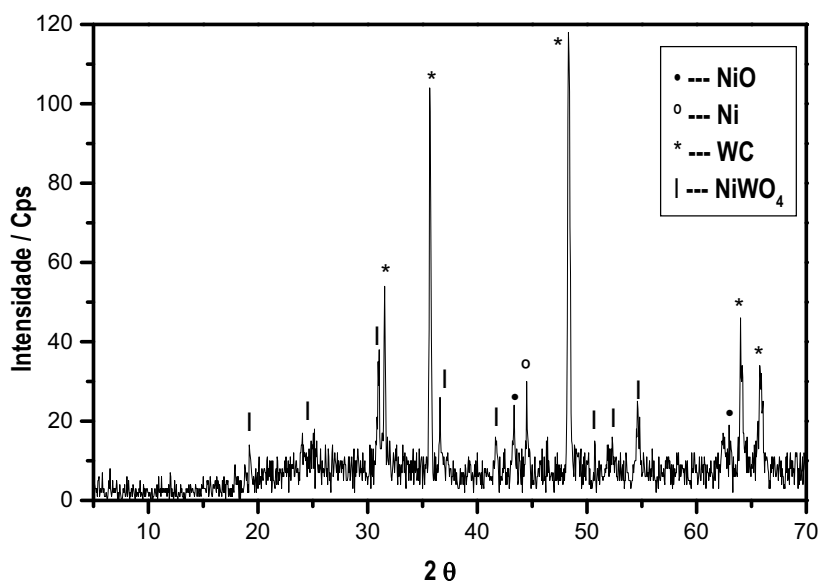
A Figura 36 mostra as curvas TG e DTA da mistura B1 em presença de sacarose sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 36.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura B1 em presença de sacarose.

Pode – se observar na Figura 36 uma similaridade com a curva TG da Figura 33, onde observou – se um ganho de massa a partir  $650^\circ\text{C}$ .

A Figura 37 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B1 em presença de sacarose.



**Figura 37.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B1 em presença de sacarose em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 37 que as fases cristalinas presentes no resíduo foram WC, NiWO<sub>4</sub>, NiO e níquel metálico.

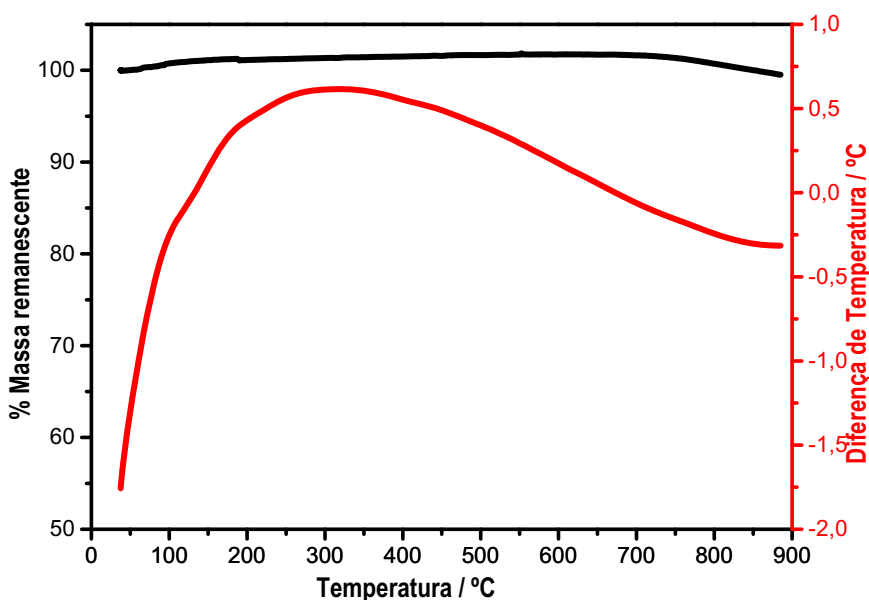
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 17.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B1 em presença de sacarose e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
4,608	19,30	4,60	19,28	NiWO <sub>4</sub>
3,702	24,00	3,709	23,97	NiWO <sub>4</sub>
3,559	25,00	3,570	24,92	NiWO <sub>4</sub>
2,881	31,00	2,887	30,95	NiWO <sub>4</sub>
2,833	31,55	2,837	31,51	WC
2,514	35,70	2,517	35,64	WC
2,453	36,60	2,455	36,57	NiWO <sub>4</sub>
2,165	41,70	2,164	41,71	NiWO <sub>4</sub>
2,086	43,35	2,088	43,30	NiO
2,034	44,50	2,034	44,51	Ni
1,956	46,40	1,955	46,42	NiWO <sub>4</sub>
1,882	48,35	1,883	48,30	WC
1,761	51,90	1,762	51,84	Ni
1,747	52,30	1,746	52,37	NiWO <sub>4</sub>
1,679	54,65	1,677	54,67	NiWO <sub>4</sub>
1,487	62,40	1,488	62,36	NiWO <sub>4</sub>
1,472	63,10	1,476	62,90	NiO
1,453	64,05	1,453	64,02	WC
1,418	65,85	1,418	65,78	WC

### IV.3. Decomposição do Nitrato de Níquel Hexahidratado em Presença de Grafite (Amostra B2)

A Figura 38 mostra a variação da massa em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para grafite sob atmosfera dinâmica de nitrogênio na razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

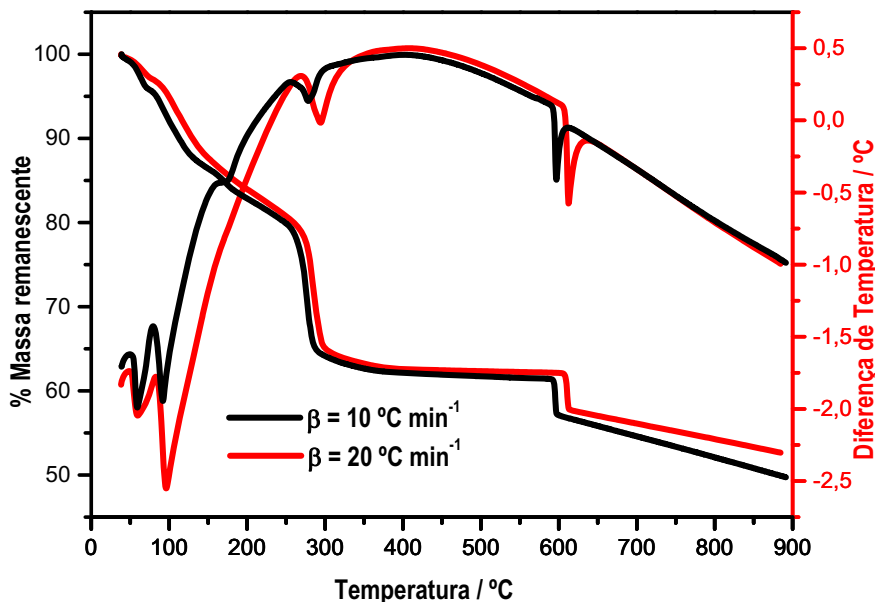


**Figura 38.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica de grafite.

Observa-se na Figura 38 a estabilidade do grafite até a temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$ . A partir dessa temperatura observa-se uma pequena perda de massa de decomposição do grafite.

A Figura 39 mostra a variação da massa em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da

temperatura, curva DTA; para decomposição térmica da amostra B2 sob atmosfera dinâmica de nitrogênio na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 39.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10$  e  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2.

Considerando a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , observa-se na curva TG inicialmente três perda de massa (19,13%), as quais apresentam três picos endotérmicos na curva DTA associadas à perda de 6,0 mols de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação do nitrato de níquel hexahidratado.

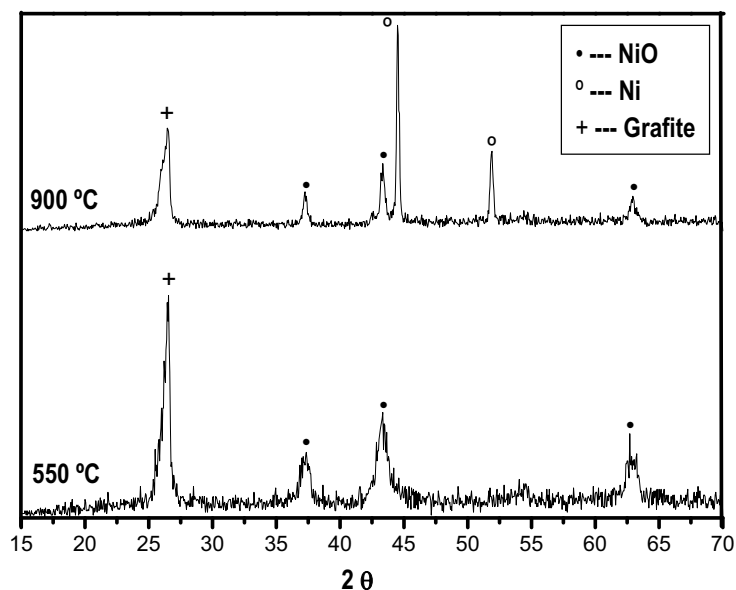
A variação de massa de 18,85% entre 239,2 e  $392,6^{\circ}\text{C}$  com pico endotérmico em  $279,6^{\circ}\text{C}$  pode ser atribuída à decomposição do nitrato de níquel [11].

A formação de 12,03% de NiO como resíduo está compatível para estequiometria do nitrato de níquel hexahidratado o qual o valor calculado para o resíduo formado é 12,85%, para 50% de massa.

Acima de 600°C, pode-se observar perda de massa atribuída à formação de carbeto de níquel. Entretanto, esta proposição não pode ser confirmada devido à semelhança dos difratogramas de raios – X de carbeto de níquel e níquel metálico.

Observa-se que o a decomposição do nitrato de níquel hexahidratado em presença de grafite sob a razão de aquecimento 20°C min<sup>-1</sup> em atmosfera dinâmica de nitrogênio segue praticamente o mesmo comportamento térmico que a 10°C min<sup>-1</sup>.

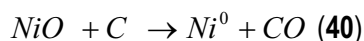
A presença de grafite no meio afeta consideravelmente as etapas de decomposição, de forma que torna os intermediários formados instáveis durante a decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado e também na redução do metal.



**Figura 40.** Difratogramas de raios – X obtido de 4 a 70 (2θ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , dos resíduos da decomposição térmica da amostra B2 em 550 e 900°C.

Observa – se no difratograma da Figura 40 que na temperatura de 550° a única fase presente é do óxido de níquel, já em 900°C houve o aparecimento da fase de níquel metálico além

da fase óxido, isso devido à redução do óxido de níquel em presença de grafite, de acordo com a equação abaixo:



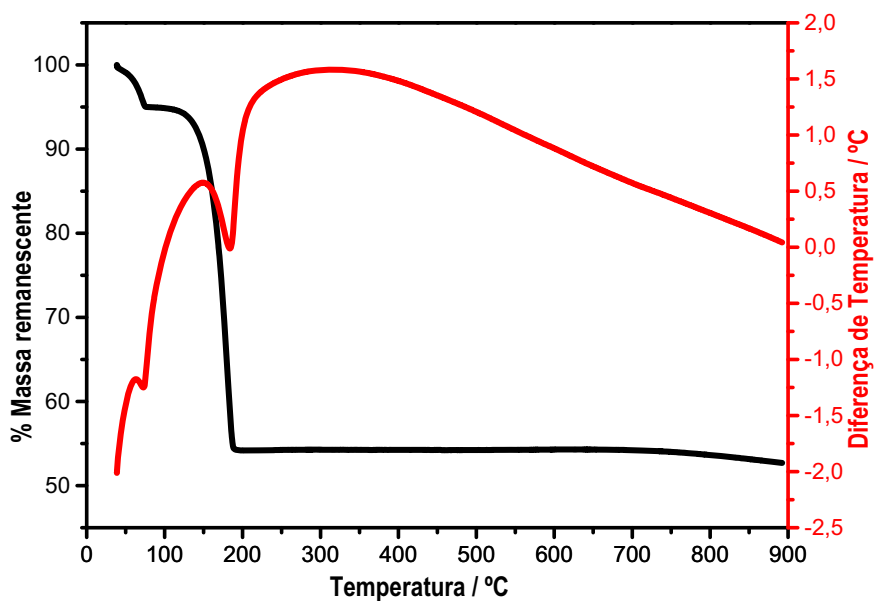
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 18.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica da amostra B2 e os valores indexados na literatura

T = 550°C		T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
1,477	62,85	1,477	62,90	1,476	62,90	NiO
		1,761	51,90	1,762	51,84	Ni
		2,034	44,55	2,034	44,51	Ni
2,083	43,25	2,087	43,30	2,088	43,30	NiO
2,405	37,15	2,411	37,30	2,411	37,27	NiO

#### **IV.3.1. Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado**

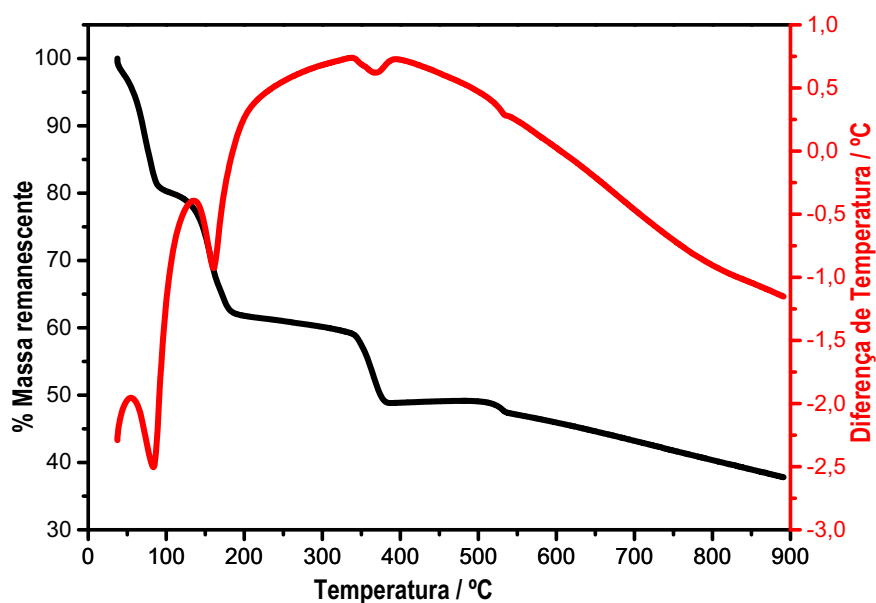
A Figura 41 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido oxálico dihidratado em presença de grafite sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 41.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica de ácido oxálico diidratado em presença de grafite.

Observa – se na Figura 41 que mesmo com a presença de ácido oxálico diidratado a partir de  $700^\circ\text{C}$  a curva TG apresentou o início de uma perda de massa relacionada com o grafite.

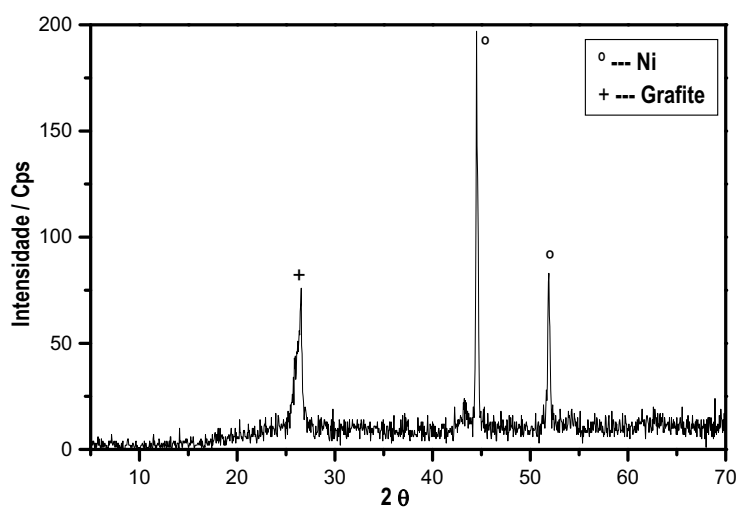
A Figura 42 mostra as curvas TG e DTA da mistura B2 em presença de ácido oxálico diidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 42.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido oxálico dihidratado.

Pode – se observar na Figura 42 que a curva TG apresenta o mesmo aspecto da curva TG para a decomposição da amostra B2. Mostra que a partir de  $500^\circ\text{C}$  inicia – se uma perda lenta prolongada até  $900^\circ\text{C}$ , que pode estar relacionada com a decomposição do grafite.

A Figura 43 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B2 em presença de ácido oxálico dihidratado.



**Figura 43.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de ácido oxálico dihidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

O difratograma da Figura 43 mostra que as fases cristalinas presentes no resíduo foram, Ni metálico e grafite. Dessa forma o ácido oxálico influenciou na decomposição da amostra B2 evitando a formação NiO no resíduo até  $900^\circ\text{C}$ .

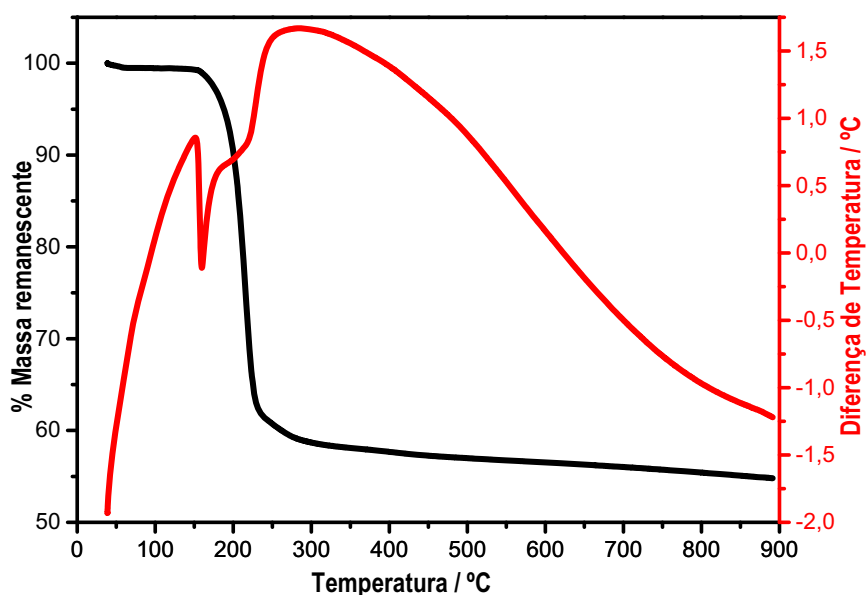
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 19.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura

T = $900^\circ\text{C}$		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
3,358	26,50	3,366		Grafite
2,034	44,55	2,034	44,51	Ni
1,761	51,90	1,762	51,84	Ni

### IV.3.2. Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado

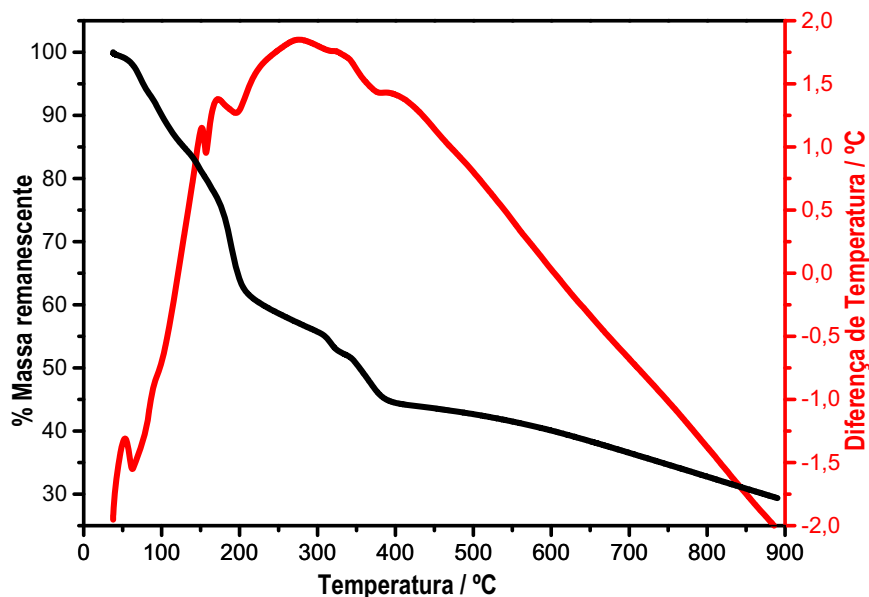
A Figura 44 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido cítrico monohidratado em presença de grafite sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 44.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado em presença de grafite.

A Figura 44 mostra que há formação de material carbonizado da decomposição do ácido cítrico, já que em  $900^{\circ}\text{C}$  a quantidade de resíduo apresenta – se acima de 50% de massa. Com isso a lenta perda de massa a partir de  $300^{\circ}\text{C}$  pode está relacionada com a decomposição do material carbonizado.

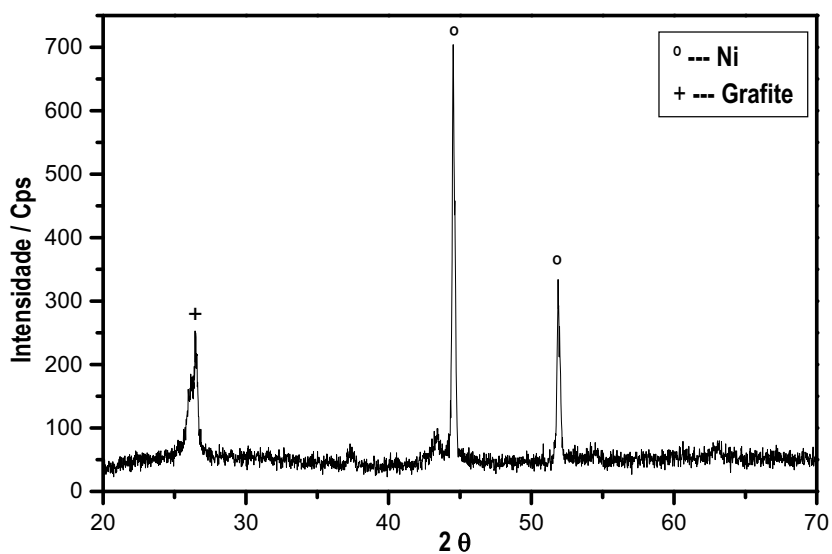
A Figura 45 mostra as curvas TG e DTA da mistura B2 em presença de ácido cítrico monohidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 45.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido cítrico monohidratado.

Pode – se observar na Figura 45 que a curva TG apresenta o mesmo aspecto da curva TG para a decomposição da amostra de nitrato de níquel em presença de ácido cítrico monohidratado.

A Figura 46 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^{\circ}\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B2 em presença de ácido cítrico monohidratado.



**Figura 46.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de ácido cítrico monohidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

No difratograma da Figura 46, observa – se que as únicas fases presentes foram níquel metálico e grafite. Desta forma o ácido cítrico também influenciou na decomposição térmica da amostra B2.

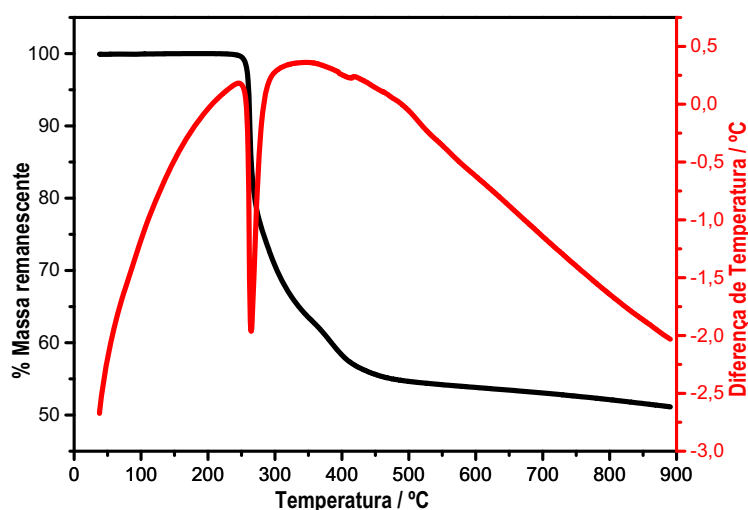
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 20.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	
3,363	26,50	3,366		Grafite
2,033	44,55	2,034	44,51	Ni
1,760	51,90	1,762	51,84	Ni

### IV.3.3. Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA)

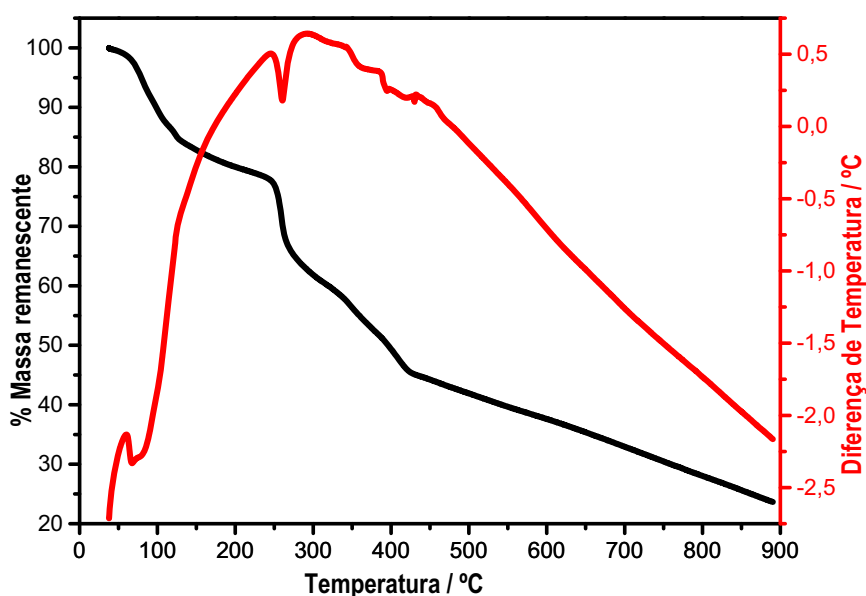
A Figura 47 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA, para EDTA em presença de grafite sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 47.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do EDTA em presença de grafite.

Observa – se na Figura 47 praticamente o mesmo comportamento da curva TG a partir de 500°C. E mostra também a formação de pouco resíduo carbonizado em 900°C, a não ser do grafite presente.

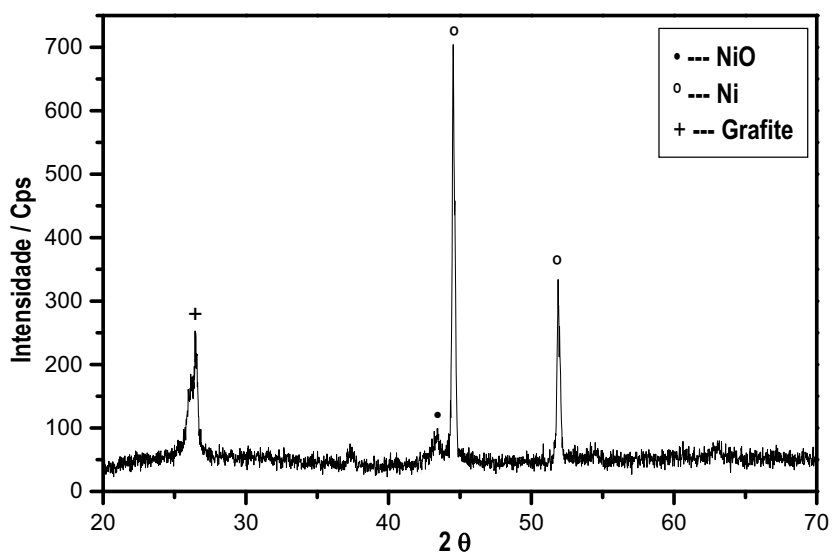
A Figura 48 mostra as curvas TG e DTA da mistura B2 em presença de EDTA sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 48.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de EDTA.

Pode – se observar na Figura 48 na curva TG as perdas iniciais que estão relacionadas com a perda de moléculas de água de hidratação, com a decomposição do EDTA e do nitrato de níquel. A partir de 400°C ocorreu uma perda de massa lenta relacionada com produto carbonizado proveniente da decomposição do EDTA.

A Figura 49 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a 900°C após decomposição térmica da mistura B2 em presença de EDTA.



**Figura 49.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de EDTA em  $900^\circ\text{C}$ .

No difratograma da Figura 49 pode – se observar que as fases cristalinas presentes no resíduo a  $900^\circ\text{C}$  foram: óxido de níquel, níquel metálico e grafite. A presença de EDTA não evitou a formação de NiO.

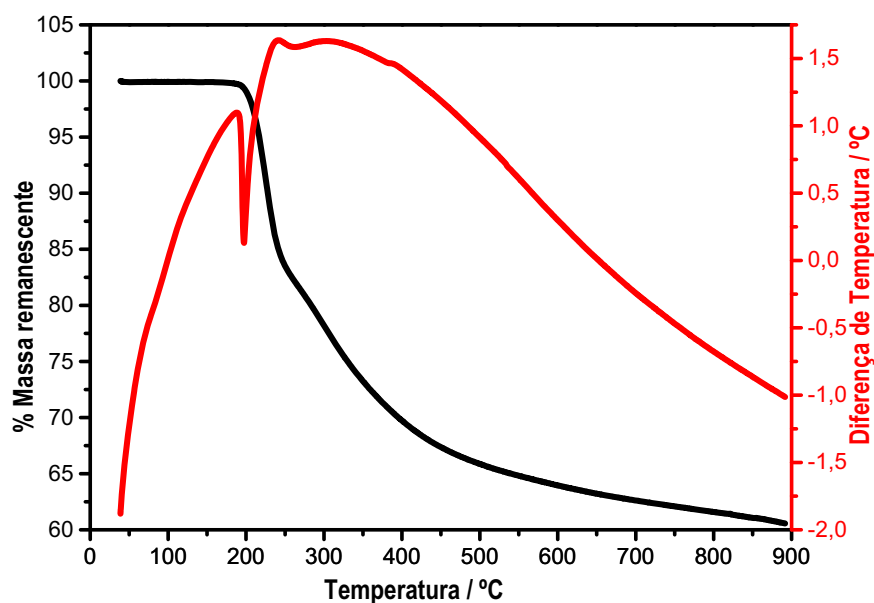
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 21.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de EDTA e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		Fase Cristalina
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
3,362	26,48	3,366		Grafite
2,083	43,42	2,088	43,30	NiO
2,032	44,52	2,034	44,51	Ni
1,760	51,88	1,762	51,84	Ni

#### ***IV.3.4. Decomposição da Amostra B2 em Presença de Ácido Ascórbico***

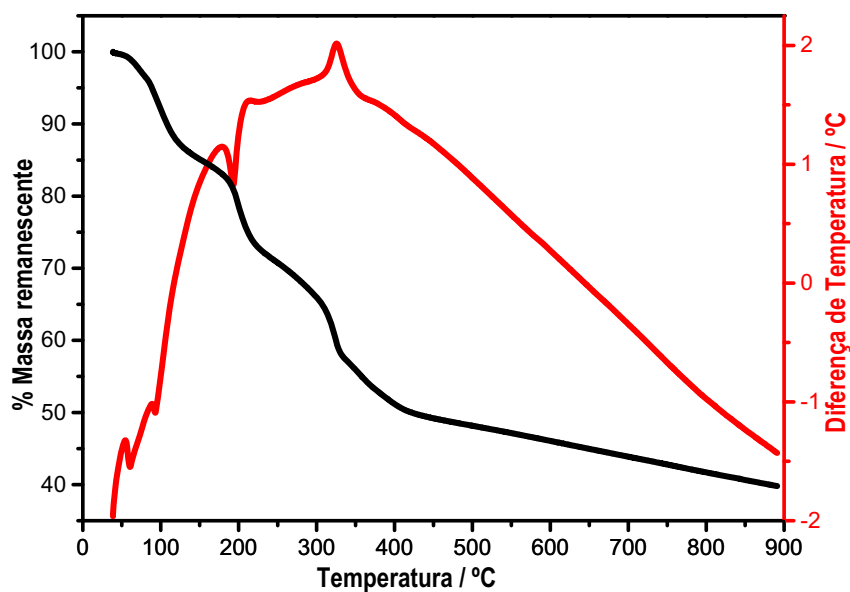
A Figura 50 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para o ácido ascórbico em presença de grafite sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 50.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico em presença de grafite.

Observa – se na Figura 50 que a quantidade de resíduo formado em  $900^\circ\text{C}$  devido à decomposição do ácido ascórbico foi em torno de 10%.

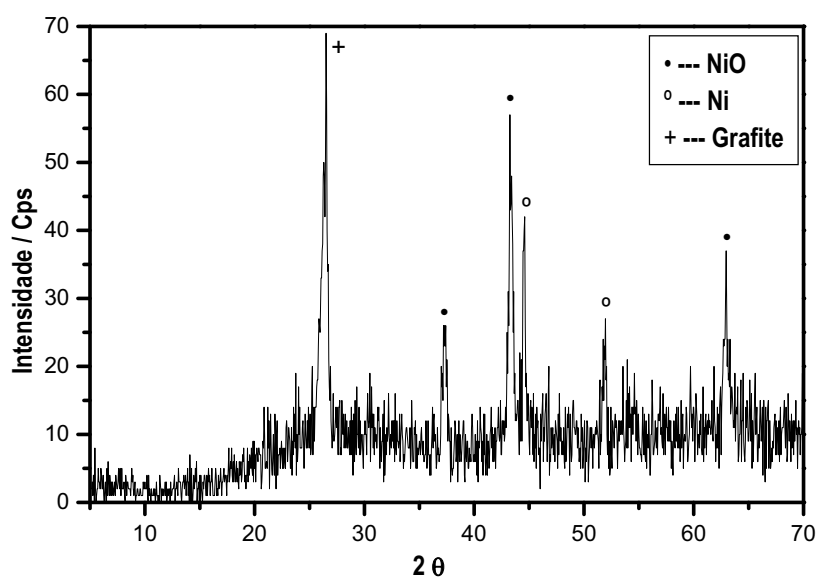
A Figura 51 mostra as curvas TG e DTA da mistura B2 em presença de ácido ascórbico sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 51.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido ascórbico.

Pode – se observar na Figura 51 o comportamento térmico da mistura B2 em presença de ácido ascórbico. É verificado que o ácido ascórbico não influencia significativamente no resíduo formado já que há formação de óxido de níquel como resíduo, como pode ser visto no difratograma de raios – X a seguir.

A Figura 52 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B2 em presença de ácido ascórbico.



**Figura 52.** Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de ácido ascórbico em  $900^\circ\text{C}$ .

O difratograma da Figura 52 mostra que as fases cristalinas presentes no resíduo foram, óxido de níquel, níquel metálico e grafite. Pode – se observar a grande quantidade de ruído, devido à presença de carbono amorfo, formado com a decomposição do ácido ascórbico.

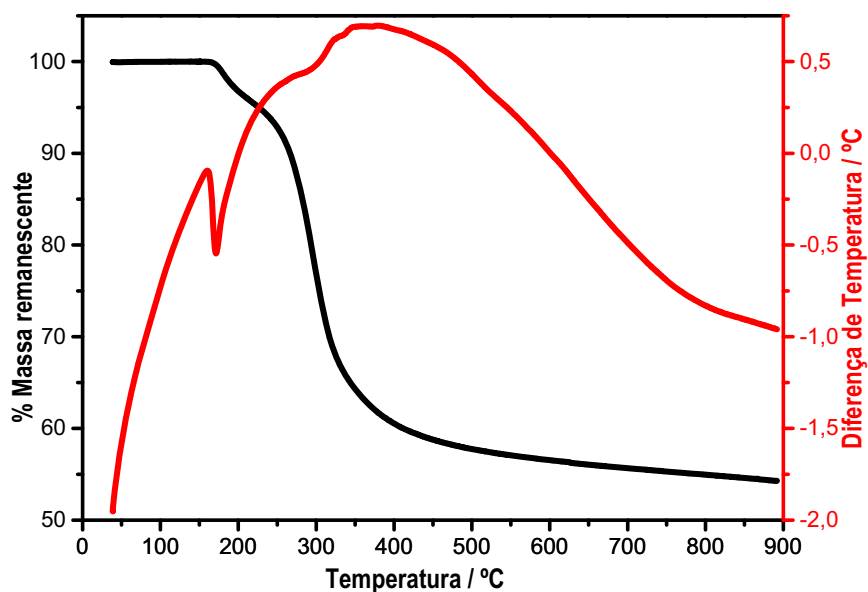
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 22.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
3,360	26,50	3,366		Grafite
2,409	37,30	2,411	37,27	NiO
2,087	43,30	2,088	43,30	NiO
2,033	44,55	2,034	44,51	Ni
1,756	51,90	1,762	51,84	Ni

#### ***IV.3.5. Decomposição da Amostra B2 em Presença de Sacarose***

A Figura 53 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para sacarose em presença de grafite sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

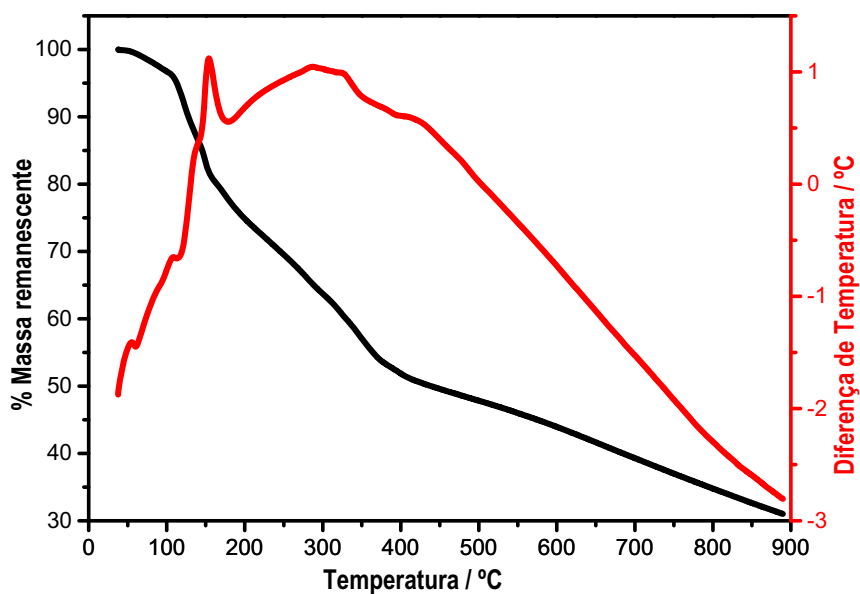


**Figura 53.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose em presença de grafite.

Observa – se na Figura 53 o comportamento térmico da sacarose em presença de grafite.

Pode – se observar um comportamento parecido em comparação com o ácido ascórbico.

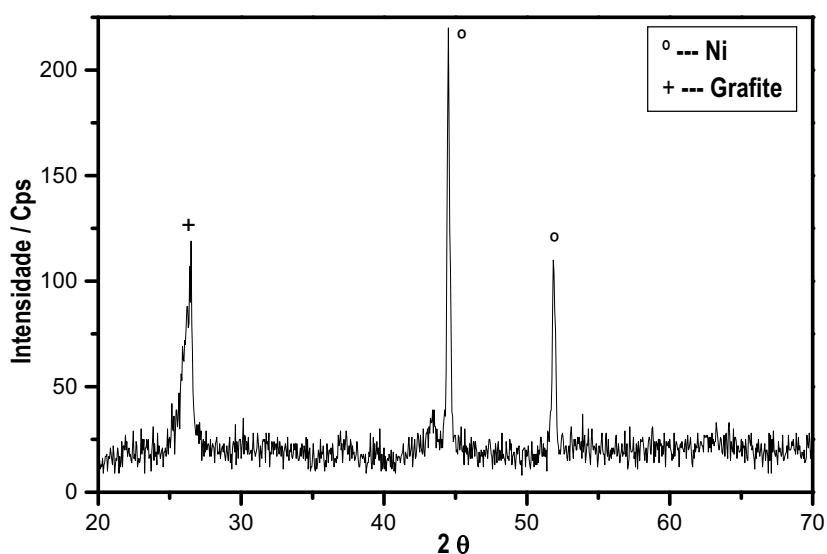
A Figura 54 mostra as curvas TG e DTA da mistura B2 em presença de sacarose sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 54.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B2 em presença de sacarose.

Na Figura 54 pode – se observar a grande perda de massa após a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , que pode estar relacionada com a decomposição do grafite presente, já que em  $900^\circ\text{C}$  a quantidade de resíduo foi em torno de 30%.

A Figura 55 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura B2 em presença de sacarose.



**Figura 55.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra B2 em presença de sacarose em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 55 que as únicas fases presentes são do óxido de níquel e grafite.

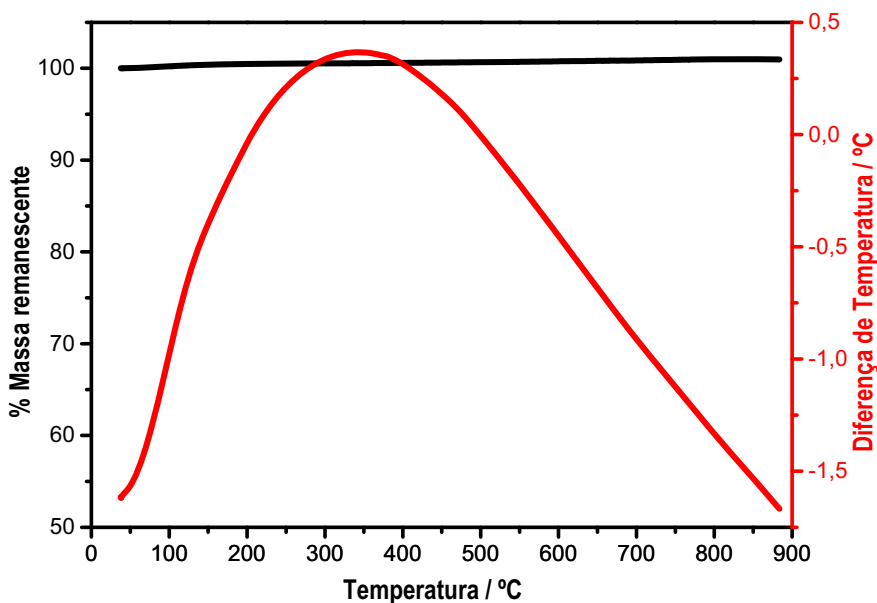
A Tabela 7 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 23.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra B2 em presença de sacarose e os valores indexados na literatura

T = $900^\circ\text{C}$		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
3,374	26,45	3,366		Grafite
2,033	44,50	2,034	44,51	Ni
1,761	51,90	1,762	51,84	Ni

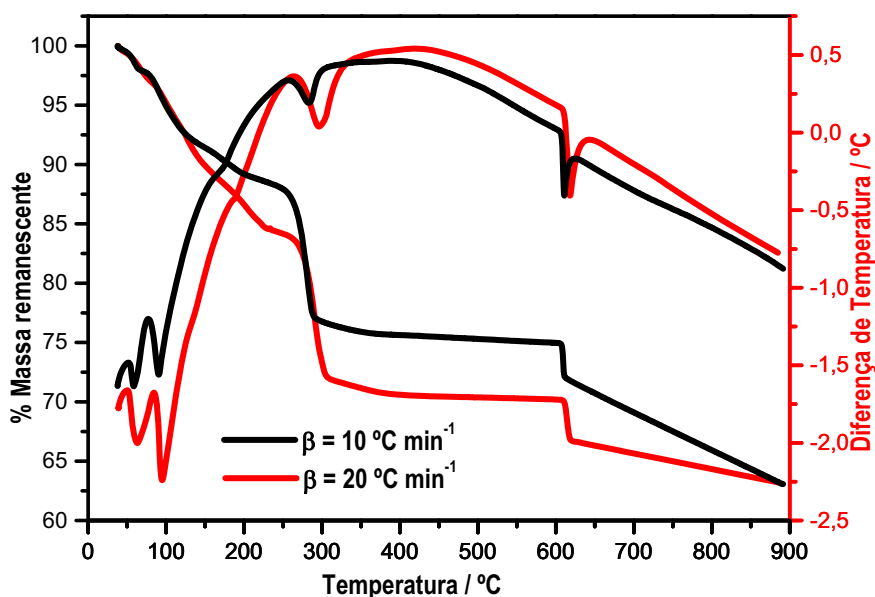
#### IV.4. Decomposição do Nitrato de Níquel Hexahidratado em Presença de WC e Grafite (Amostra T1)

A Figura 56 mostra a variação da massa em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA para a mistura B3 sob atmosfera dinâmica de nitrogênio na razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 56.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra B3.

A Figura 56 mostra que não houve variação de massa durante o aquecimento até  $900^{\circ}\text{C}$  para a amostra B3 (WC mais grafite). Comparando-se com as Figuras: Figura 20 e Figura 38, WC e Grafite respectivamente, verifica-se proteção das duas espécies visto que não ocorreu oxidação do carbeto de tungstênio ou início de decomposição do grafite.



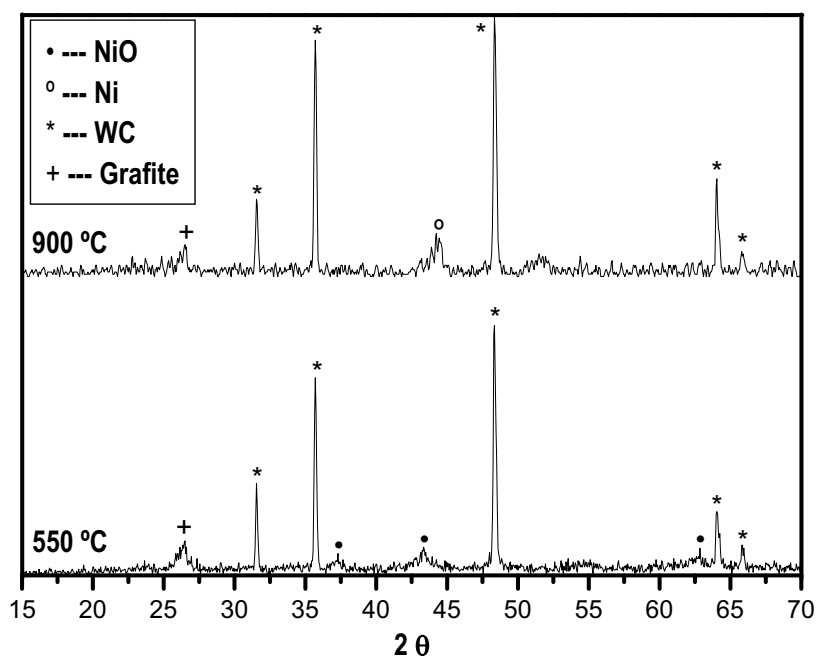
**Figura 57.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10$  e  $20 \text{ °C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da mistura T1.

Considerando a razão de aquecimento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ , Figura 57, observa-se na curva TG três perdas não bem definidas de massa (11,59%), as quais apresentam três picos endotérmicos na curva DTA associadas à perda de 6,0 mols de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação.

A variação de massa de 13,30% entre 234,3 e  $412,0 \text{ °C}$  com pico endotérmico em  $282,8 \text{ °C}$  pode ser atribuída à decomposição do nitrato de níquel ( $2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ) [11].

A formação de 8,45% de NiO como resíduo está compatível para a estequiometria para o nitrato de níquel hexahidratado, cujo valor calculado para o resíduo formado é 8,56%, para 33% de massa.

A Figura 58 mostra o difratograma de raios-X do resíduo óxido obtido 550 e  $900 \text{ °C}$  após decomposição térmica da mistura T1.



**Figura 58.** Difratogramas de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , dos resíduos da decomposição térmica da mistura T3 em 550 e 900°C.

Pode – se observar no difratograma da Figura 58 que as fases presentes no resíduo a 550°C foram, WC, grafite e óxido de níquel. Já a 900°C houve o aparecimento da fase níquel metálico. Não foi observada a formação do sal, dessa forma o grafite presente inibiu a formação de  $\text{NiWO}_4$ .

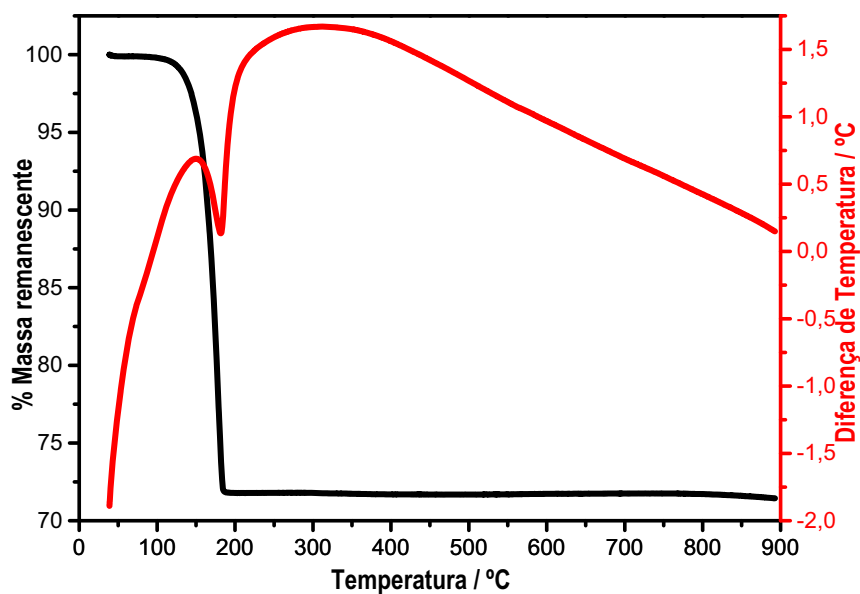
A Tabela 24 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 24.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  dos difratogramas dos resíduos obtidos da decomposição térmica da amostra T1 e os valores indexados na literatura

T = 550°C		T = 900°C		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
1,417	65,95	1,418	65,80	1,418	65,78	WC
1,452	64,05	1,453	64,05	1,453	64,02	WC
1,477	62,85			1,476	62,90	NiO
1,880	48,35	1,881	48,35	1,883	48,30	WC
		2,038	44,45	2,034	44,51	Ni
2,088	43,35			2,088	43,30	NiO
2,411	37,30			2,411	37,27	NiO
2,511	35,70	2,512	35,70	2,517	35,64	WC
2,830	31,55	2,830	31,55	2,837	31,51	WC
3,369	26,50	3,359	26,50	3,347	26,61	Grafite

#### ***IV.4.1. Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Oxálico Dihidratado***

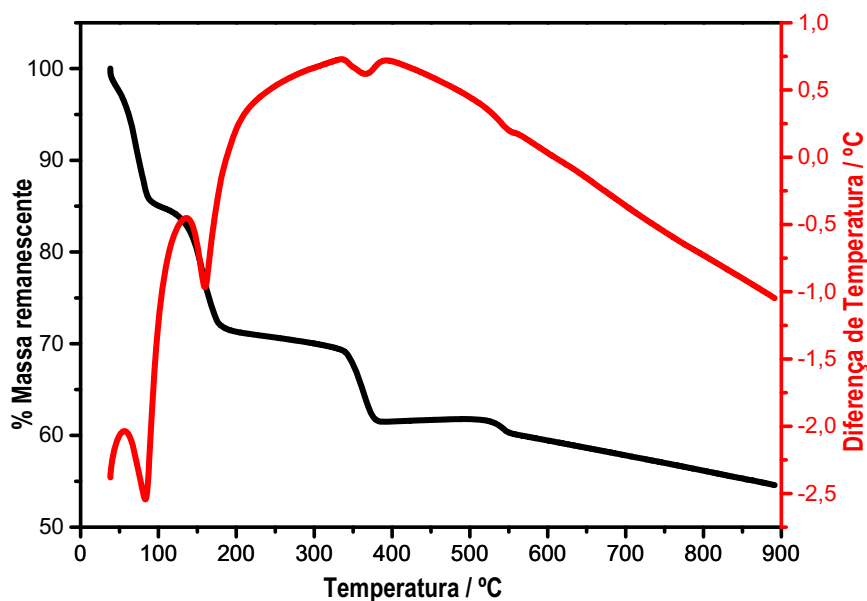
A Figura 59 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA, para a mistura B3 em presença de ácido oxálico dihidratado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 59.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido oxálico diidratado em presença da amostra B3.

Observa – se na curva TG da Figura 59 que em  $600^\circ\text{C}$  não iniciou uma perda de massa lenta, como foi observado na decomposição térmica de grafite em presença de ácidos orgânicos. Somente por volta de  $825^\circ\text{C}$  foi observado uma pequena perda de massa, que pode está relacionada com início de decomposição do grafite.

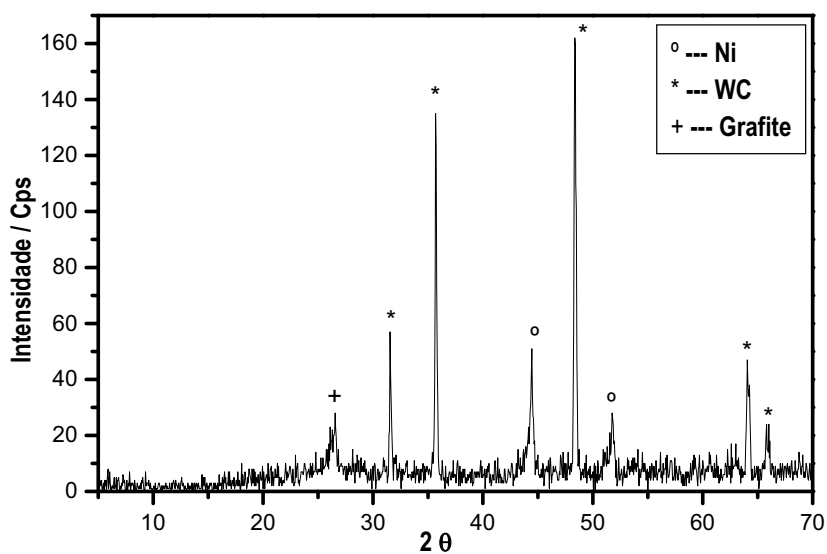
A Figura 60 mostra as curvas TG e DTA da mistura T1 em presença de ácido oxálico diidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 60.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido oxálico dihidratado.

Observa - se na Figura 60 após  $500^\circ\text{C}$  o início de uma perda de massa lenta, a qual foi observada na decomposição térmica do grafite em presença de ácidos orgânicos. Pode estar relacionada com a decomposição térmica do grafite e possível geração de níquel metálico.

A Figura 61 mostra o difratograma de raios - X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da mistura T1 em presença de ácido oxálico dihidratado.



**Figura 61.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de ácido oxálico dihidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 61 que as únicas fases cristalinas presente no resíduo foram níquel metálico, WC e grafite.

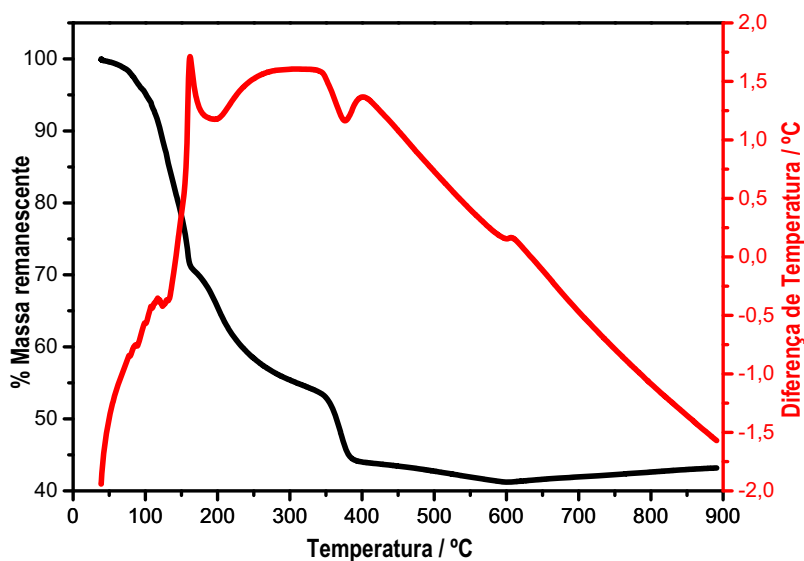
A Tabela 25 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 25.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido oxálico dihidratado e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		FASE
$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	
3,352	26,55	3,366		Grafite
2,830	31,60	2,837	31,51	WC
2,511	35,75	2,517	35,64	WC
2,037	44,45	2,034	44,51	Ni
1,880	48,40	1,883	48,30	WC
1,765	51,80	1,762	51,84	Ni
1,452	64,10	1,453	64,02	WC
1,418	65,80	1,418	65,78	WC

#### ***IV.4.2. Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Cítrico Monohidratado***

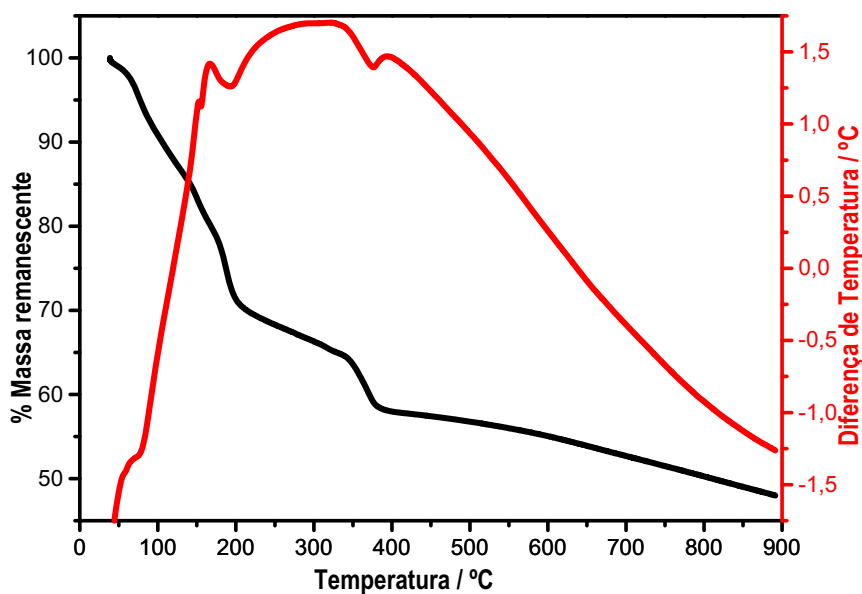
A Figura 62 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para mistura B3 em presença do ácido cítrico monohidratado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 62.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido cítrico monohidratado em presença da amostra B3.

A Figura 62 curva TG mostra que a partir de  $600^\circ\text{C}$ , um pequeno ganho de massa, que pode estar relacionado com a formação de óxido de tungstênio [37].

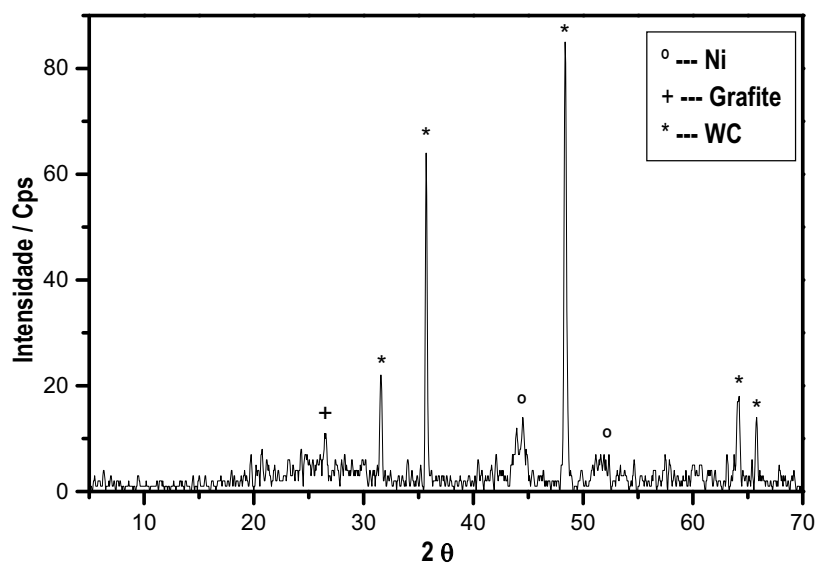
A Figura 63 mostra as curvas TG e DTA da mistura T1 em presença de ácido cítrico monohidratado sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 63.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido cítrico monohidratado.

Pode – se observar na Figura 63 o mesmo comportamento térmico comparado com o estudo com ácido cítrico em presença de B1 ou B2.

A Figura 64 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido cítrico monohidratado.



**Figura 64.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de ácido cítrico monohidratado em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 64 que as fases presentes no resíduo foram, níquel metálico, WC e grafite.

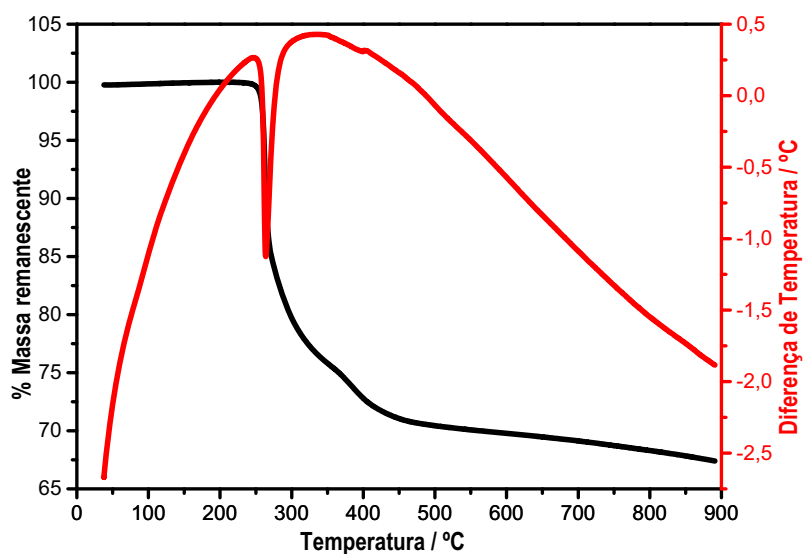
A Tabela 26 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 26.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido cítrico monohidratado e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		RESÍDUO
$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	$d_{hkl}$ / Å	$2\theta$ / °	
3,356	26,50	3,366		Grafite
2,832	31,55	2,837	31,51	WC
2,512	35,70	2,517	35,64	WC
2,032	44,50	2,034	44,51	Ni
1,880	48,35	1,883	48,30	WC
1,746	52,35	1,762	51,84	Ni
1,451	64,10	1,453	64,02	WC
1,419	65,80	1,418	65,78	WC

#### ***IV.4.3. Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA)***

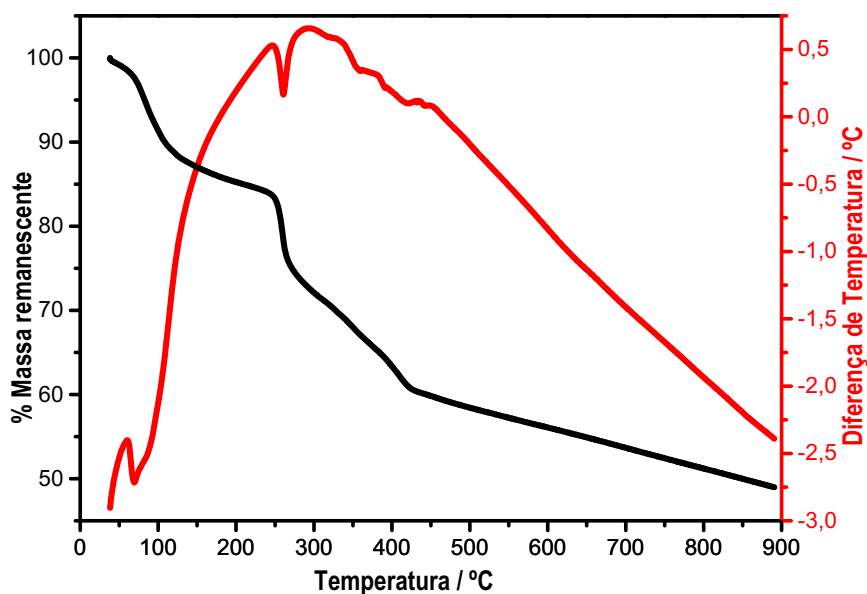
A Figura 65 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA, para mistura B3 em presença de EDTA sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 65.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do EDTA em presença da amostra B3.

Observa – se na Figura 65 que a partir de  $450^\circ\text{C}$  iniciou uma perda de massa lenta, que pode estar relacionada com a decomposição do grafite.

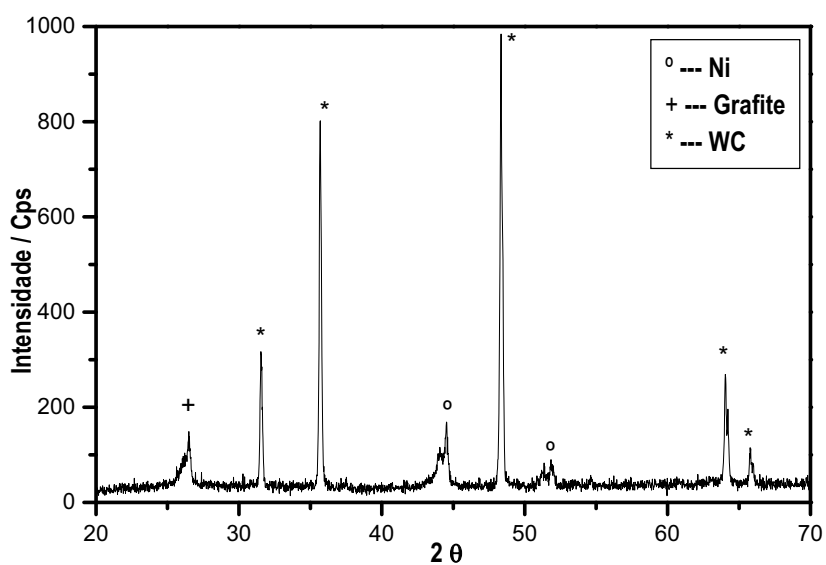
A Figura 66 mostra as curvas TG e DTA da mistura T1 em presença de EDTA sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 66.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de EDTA.

O comportamento térmico da amostra T1 em presença de EDTA é bastante similar com o estudo com ácido oxálico e ácido cítrico.

A Figura 67 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da amostra T1 em presença de EDTA.



**Figura 67.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de EDTA em  $900^\circ\text{C}$ .

As fases presentes no resíduo do difratograma da Figura 67 foram WC, níquel metálico e grafite.

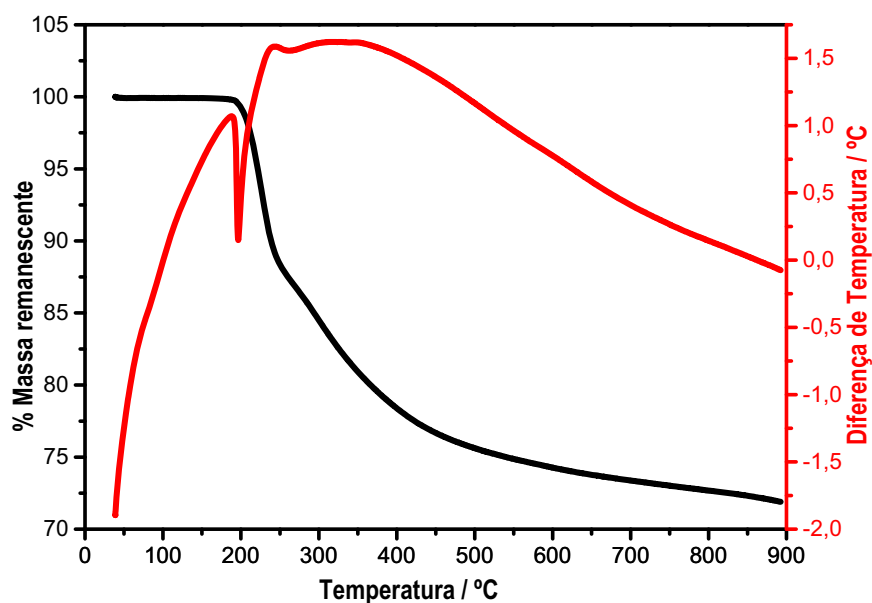
A Tabela 27 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 27.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de EDTA e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		FASE
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
3,362	26,48	3,366		Grafite
2,833	31,56	2,837	31,51	WC
2,514	35,68	2,517	35,64	WC
2,034	44,52	2,034	44,51	Ni
1,882	48,34	1,883	48,30	WC
1,762	52,00	1,762	51,84	Ni
1,453	64,04	1,453	64,02	WC
1,418	65,80	1,418	65,78	WC

#### ***IV.4.4. Decomposição da Amostra T1 em Presença de Ácido Ascórbico***

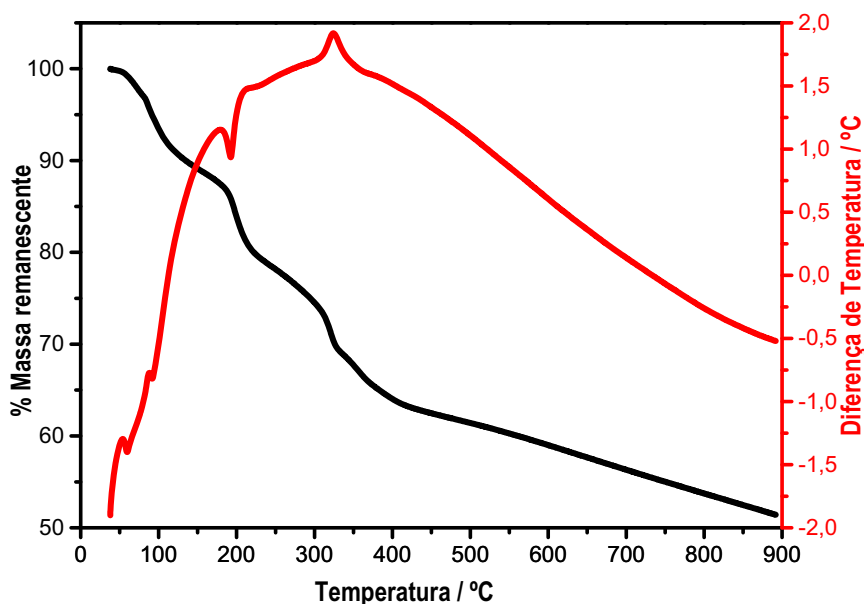
A Figura 68 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG; e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA; para mistura B3 em presença de ácido ascórbico sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 68.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica do ácido ascórbico em presença da amostra B3.

Observa – se na curva TG, Figura 68, uma perda lenta a partir de  $400^\circ\text{C}$ , que pode estar relacionado com a decomposição do material carbonizado.

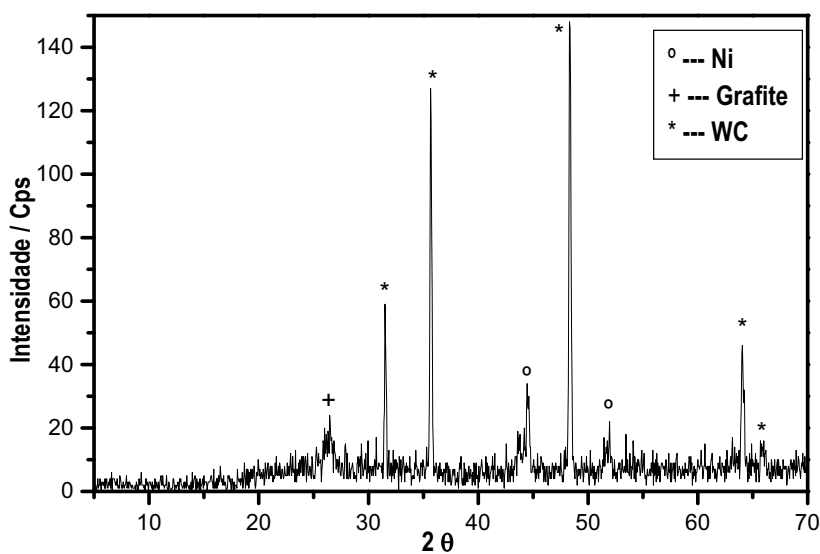
A Figura 69 mostra as curvas TG e DTA da mistura T1 em presença de ácido ascórbico sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 69.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido ascórbico.

Pode – se observar na Figura 69 perda de massa inicial na curva TG apresentando picos endotérmicos em torno de  $100^\circ\text{C}$  na curva DTA que pode estar associada à perda de água de hidratação do nitrato de níquel hexahidratado. As etapas seguintes podem ser atribuídas à decomposição do nitrato de níquel e ácido ascórbico com presença de pico endotérmico e exotérmico na curva DTA até  $400^\circ\text{C}$ . A partir desta temperatura verifica-se lenta perda de massa até  $900^\circ\text{C}$  referente a resíduo carbonizado.

A Figura 70 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido ascórbico.



**Figura 70.** Difratoograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de ácido ascórbico em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 70 que a única fase presente foi níquel metálico, além de grafite e carbeto de tungstênio (WC).

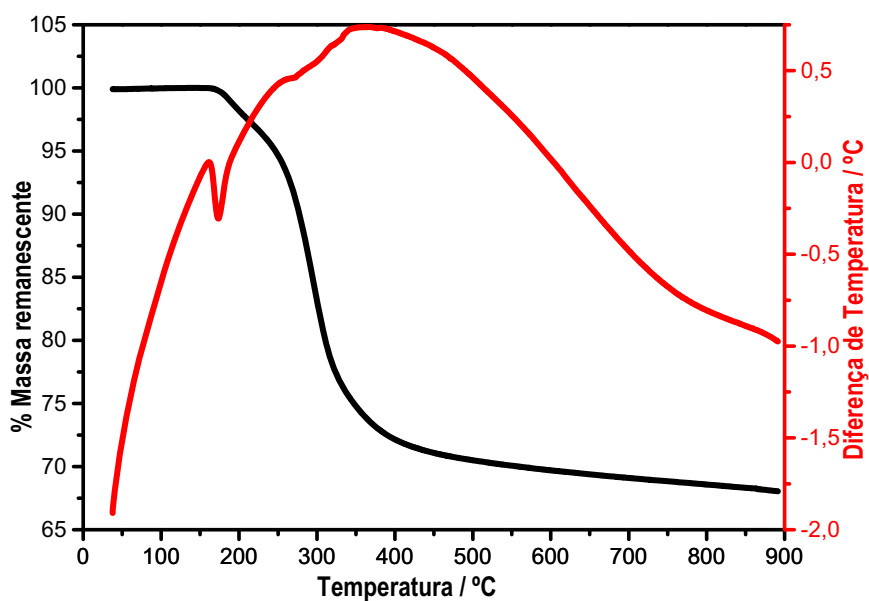
A Tabela 28 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 28.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de ácido ascórbico e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		FASE
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
3,363	26,50	3,366		Grafite
2,836	31,55	2,837	31,51	WC
2,515	35,70	2,517	35,64	WC
2,034	44,50	2,034	44,51	Ni
1,881	48,35	1,883	48,30	WC
1,758	51,95	1,762	51,84	Ni
1,453	64,05	1,453	64,02	WC
1,418	65,80	1,418	65,78	WC

#### ***IV.4.5. Decomposição da Amostra T1 em Presença de Sacarose***

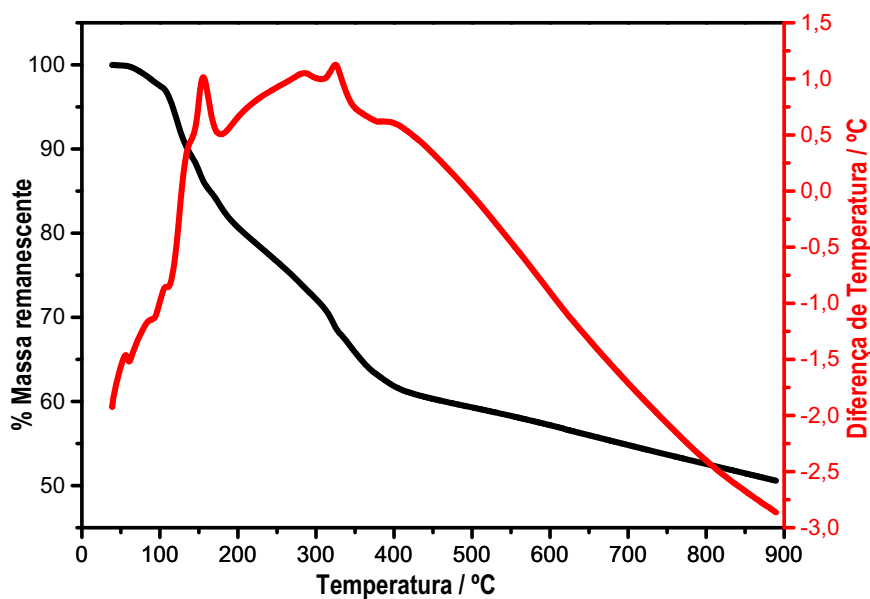
A Figura 71 mostra a variação da porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, curva TG, e da diferença de temperatura entre amostra e o material de referência (alumina) em função da temperatura, curva DTA, para mistura B3 em presença de sacarose sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 71.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da sacarose em presença da amostra B3.

Observa – se na curva TG, Figura 71, inicialmente uma perda de massa com pico endotérmico acima de  $150^\circ\text{C}$  na curva DTA associada à decomposição da sacarose, restando resíduo carbonizado em  $900^\circ\text{C}$ .

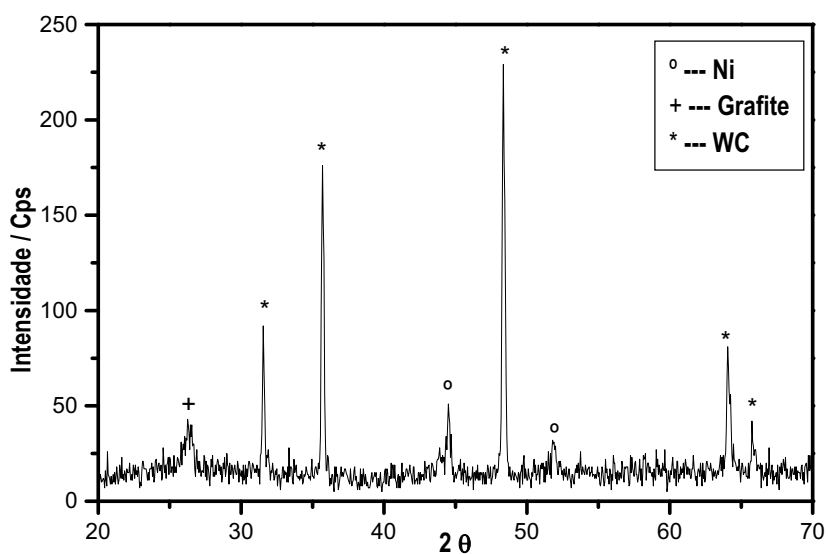
A Figura 72 mostra as curvas TG e DTA da mistura T1 em presença de sacarose sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 72.** Curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob razão de aquecimento,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , correspondente à decomposição térmica da amostra T1 em presença de sacarose.

Pode – se observar na Figura 72 perda de massa inicial na curva TG referente à desidratação do nitrato de níquel, decomposição da sacarose com presença de pico exotérmico na curva DTA, seguido da decomposição do nitrato de níquel. Acima de  $400^\circ\text{C}$  tem-se perda de resíduo lenta carbonizado provavelmente proveniente da sacarose.

A Figura 73 mostra o difratograma de raios – X do resíduo óxido obtido a  $900^\circ\text{C}$  após decomposição térmica da amostra T1 em presença de sacarose.



**Figura 73.** Difratograma de raios – X obtido de 4 a 70 ( $2\theta$ ),  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , do resíduo da decomposição da amostra T1 em presença de sacarose em  $900^\circ\text{C}$ .

Observa – se no difratograma da Figura 73 que as fases presentes no resíduo formado foram, WC, Ni e grafite.

A Tabela 29 mostra os parâmetros de difração de raios – X experimentais para o resíduo obtido e os parâmetros correspondentes descritos na literatura [36].

**Tabela 29.** Valores de  $d_{hkl}$  e  $2\theta$  do difratograma de raios – X do resíduo obtido da decomposição térmica da amostra T1 em presença de sacarose e os valores indexados na literatura

T = 900°C		PDF 86-0179		FASE
$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	
3,388	26,55	3,366		Grafite
2,832	31,55	2,837	31,51	WC
2,512	35,70	2,517	35,64	WC
2,033	44,50	2,034	44,51	Ni
1,880	48,35	1,883	48,30	WC
1,761	51,85	1,762	51,84	Ni
1,452	64,05	1,453	64,02	WC
1,419	65,80	1,418	65,78	WC

#### IV.5. Cálculo dos Parâmetros de Arrhenius para Reação de Decomposição Térmica de Nitrato de Níquel a Óxido de Níquel das Amostras U1, B1, B2 e T1

Para os estudos cinéticos obteve-se 4 curvas TG/DTG, em diferentes razões de aquecimento para cada uma das amostras que foram analisadas.

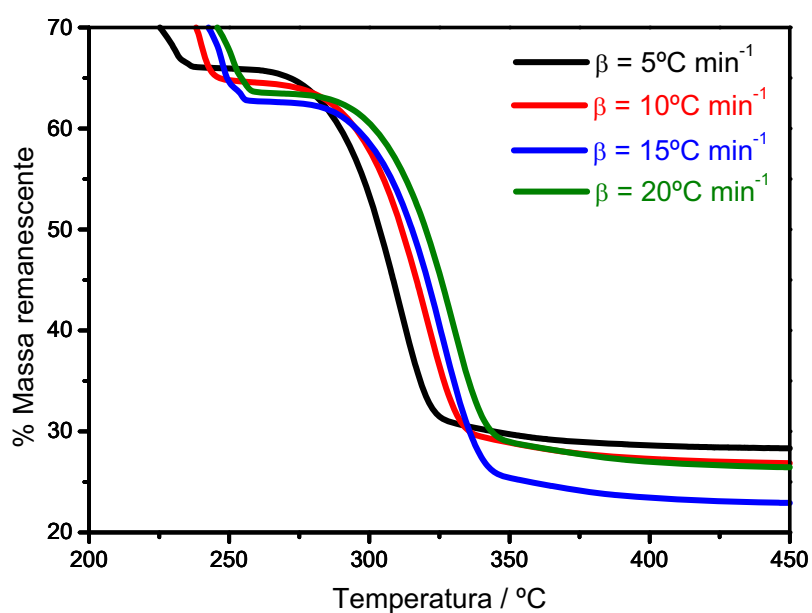
Os valores de energia de ativação,  $E$ , e logaritmo do fator pré-exponencial,  $\log A$ , foram calculados usando o software desenvolvido por Blaine [42] (TGAKin V4.0A), aplicando-se o método isoconversional de Flynn e Wall [25] e Ozawa [28-29].

As curvas TG-DTG para decomposição do nitrato de níquel a óxido de níquel, sob atmosfera de nitrogênio, a várias razões de aquecimento utilizadas na obtenção dos parâmetros cinéticos estão apresentadas nas Figura 74 e Figura 75, respectivamente. A energia de ativação,  $E(\alpha)$ , foi calculada

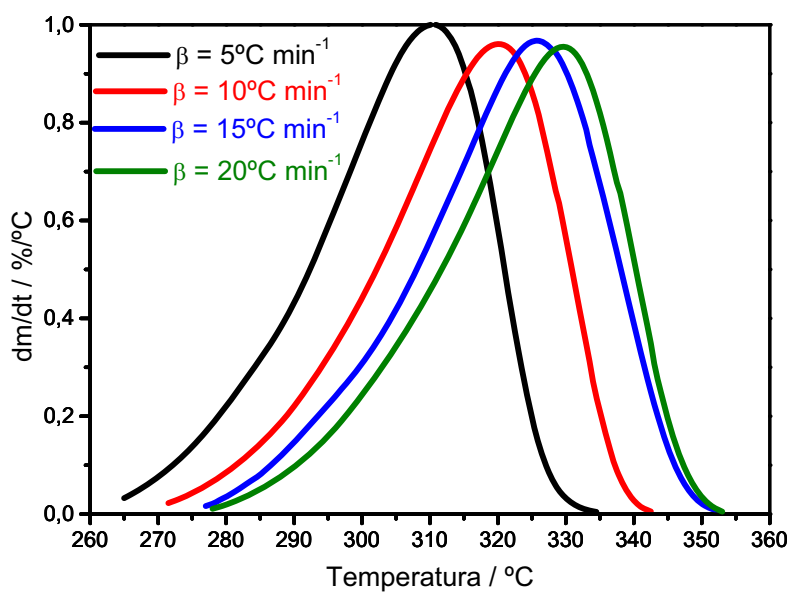
através do coeficiente angular do gráfico de  $\log(\beta)$  em função de  $1000/T$  (Figura 76), para valores pré-determinados de fração de conversão,  $\alpha$ , e sua temperatura correspondente (Equação 20).

Os valores encontrados de  $E$  em função de  $\alpha$  encontram-se na Figura 77. As médias para  $E$  e  $\log A$  e seus respectivos desvios padrão foram  $196 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $17,1 \pm 0,2 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

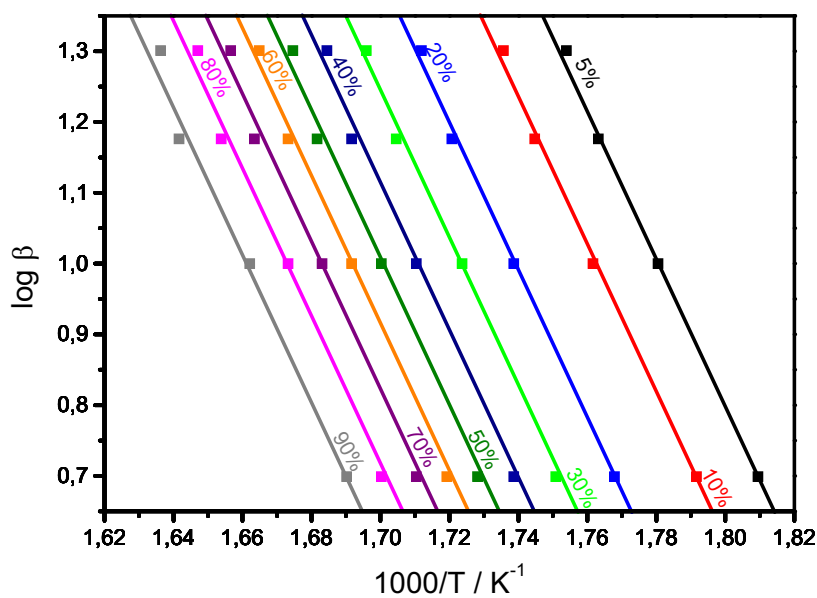
As variações de  $E$  em função  $\alpha$  para a decomposição do nitrato de níquel hexahidratado em presença de WC, grafite e WC e grafite estão representadas nas Figura 78, Figura 79 e Figura 80 respectivamente. As médias de  $E$  e  $\log A$  estão apresentadas na Tabela 30.



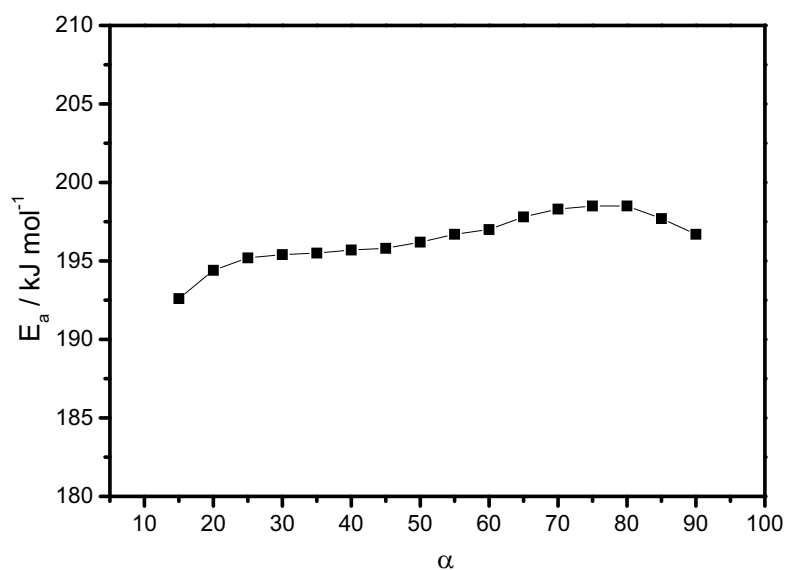
**Figura 74.** Curvas TG obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob várias razões de aquecimento,  $\beta$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel.



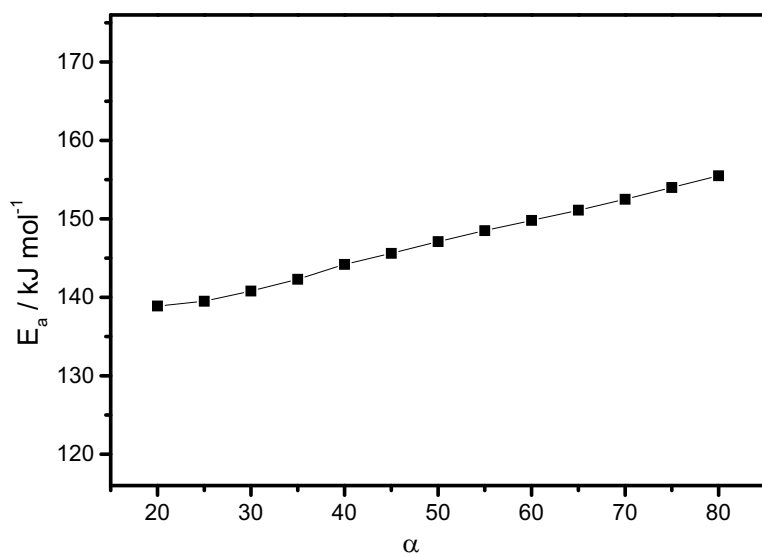
**Figura 75.** Curvas DTG obtidas em atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de alumina, sob várias razões de aquecimento,  $\beta$ , correspondente à decomposição térmica do nitrato de níquel a óxido de níquel.



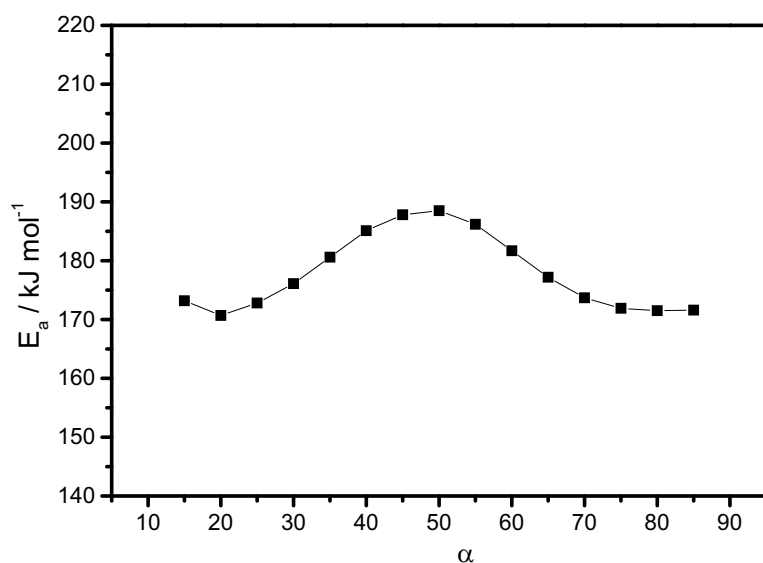
**Figura 76.** Gráfico de  $\log \beta$  em função de  $1000/T(K)$  a vários graus de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra U1.



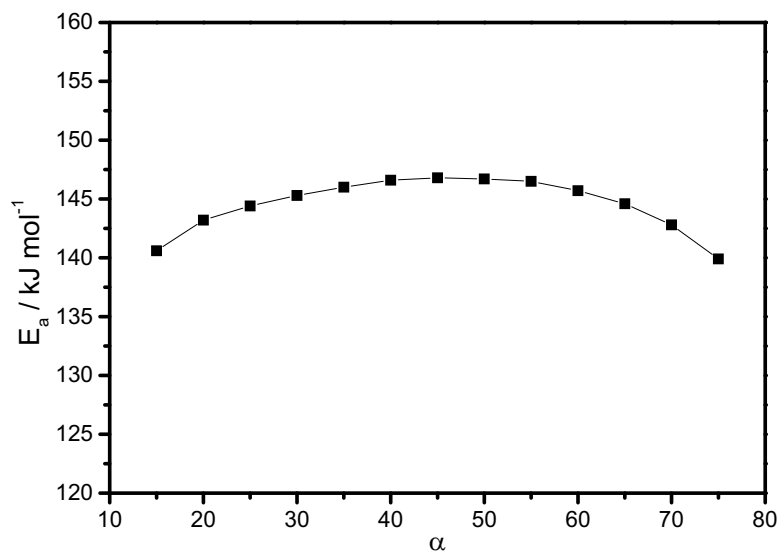
**Figura 77.** Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra U1.



**Figura 78.** Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra B1.



**Figura 79.** Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra B2.



**Figura 80.** Gráfico da Energia de Ativação ( $E_a$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica da amostra T1.

**Tabela 30.** Média de E e log A e seus desvios padrão obtidos

Amostras	E / kJ mol <sup>-1</sup>	Log A / min <sup>-1</sup>
U1	196±2	17,1±0,2
B1	147±6	13,0±0,6
B2	178±6	16,6±0,6
T1	145±2	13,3±0,3

Pode-se observar que a presença de carbeto de tungstênio diminui consideradamente o valor da energia de ativação de 196 para 147 kJ mol<sup>-1</sup>. Essa diminuição pode está relacionada com a ação catalítica do carbeto de tungstênio na reação de decomposição do nitrato de níquel desidratado.

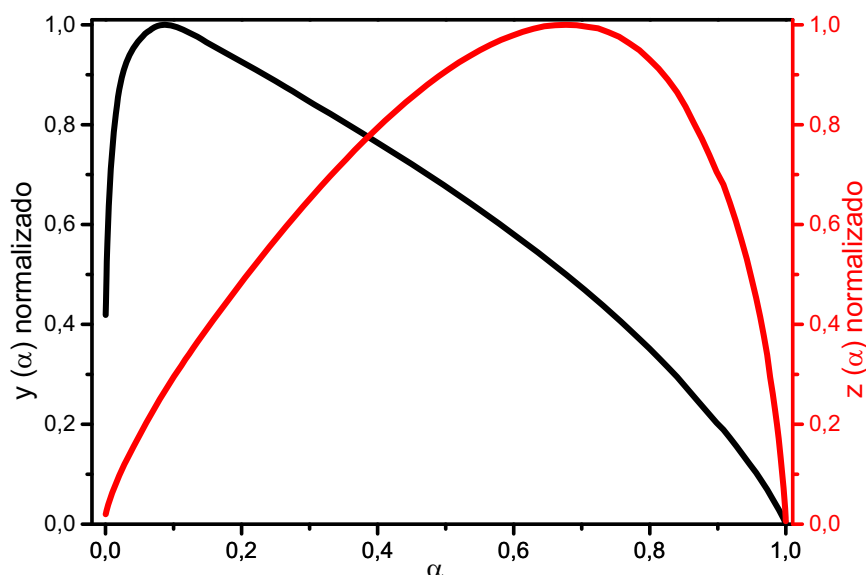
#### ***IV.5.1. Determinação do Modelo Cinético para a Reação de Decomposição de Nitrato de Níquel a Óxido de Níquel para as Amostras U1, B1, B2 e T1.***

Com os parâmetros de Arrhenius (E e log A) calculados, o modelo cinético foi determinado aplicando-se o método descrito por Málek [38] e Koga [39,41] aos dados obtidos das curvas DTG (Figura 75). Tendo como base as funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  descritas anteriormente, Equação 22 e Equação 24, respectivamente, foram obtidos gráficos dessas funções e através dos seus valores máximos foi possível determinar o modelo cinético mais apropriado para a etapa em estudo.

##### ***IV.5.1.1. Decomposição Térmica da Amostra U1***

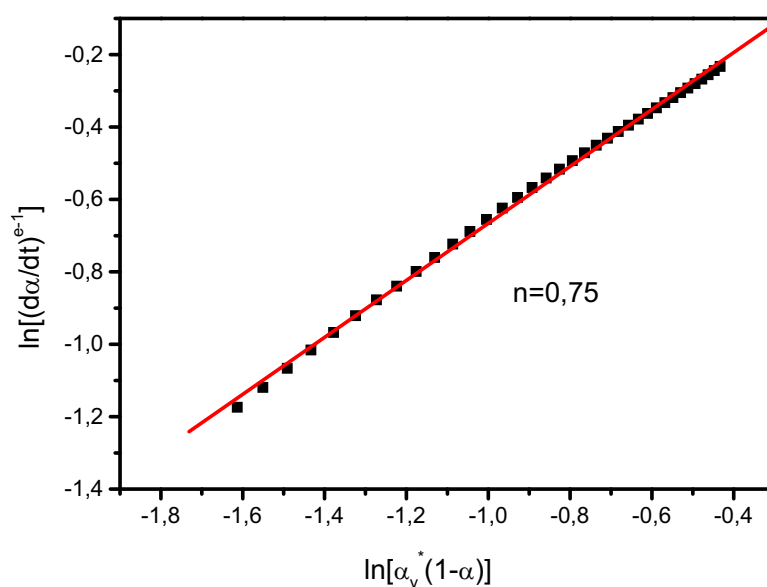
Com os dados obtidos a partir das curvas DTG para nitrato de níquel entre 260,4 e 379,7°C foram calculados as funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , para cada razão de aquecimento utilizada. O gráfico das

funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  para a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  está representado na Figura 81 e apresentam como valores máximos, respectivamente,  $\alpha_y^* = 0,086$  e  $\alpha_z^* = 0,677$ . Os demais valores encontrados para as outras razões de aquecimento estão relacionados na Tabela 31. De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2 verificou-se que os valores de  $\alpha_y^*$  e  $\alpha_z^*$  encontrados indicam dois possíveis modelos cinéticos: modelo SB e JMAEK com  $n > 1$ , pois o valor de  $\alpha_z^*$  está próximo do valor para o modelo JMA com  $n > 1$ .



**Figura 81.** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  calculadas a partir da curva DTG a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1.

O expoente cinético  $n$ , para o modelo Sestak – Berggren (SB), pode ser calculado através do coeficiente angular do gráfico de  $\ln[(d\alpha/dt)e^{-x}]$  em função de  $\ln[\alpha_y^*(1-\alpha)]$  (Figura 82). O segundo expoente cinético vem da relação  $m = pn$ , onde  $p$  é dado pela Equação 27.



**Figura 82.** Gráfico de  $\ln[d\alpha/dt]e^{-x}$  versus  $\ln[\alpha_y^*(1-\alpha)]$  para determinação do expoente cinético  $n$  da função  $f(\alpha)$  que descreve o mecanismo de decomposição térmica da amostra U1.

**Tabela 31.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e  $n$  encontrados para a decomposição térmica da amostra U1 em diferentes razões de aquecimento

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	$n$	$m$
4,96	0,066	0,68	0,76	0,053
9,84	0,086	0,68	0,75	0,071
14,70	0,050	0,64	0,79	0,041
19,57	0,084	0,68	0,70	0,064

Cada razão de aquecimento utilizada forneceu valores ligeiramente diferentes de  $n$ , os quais estão relacionados na Tabela 31. Todos os valores de  $n$  obtidos foram testados em todas as razões de aquecimento para avaliar qual melhor expoente que se aproxima da curva experimental.

Com o objetivo de avaliar o melhor expoente que se aproxima do experimental, considerou – se a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  cujas curvas estão apresentadas nas Figuras: Figura 83 para  $n = 0,756$  e  $m = 0,0533$ , Figura 84 para  $n = 0,752$  e  $m = 0,0711$ , Figura 85 para  $n = 0,787$  e  $m = 0,0412$  e Figura 86 para  $n = 0,699$  e  $m = 0,0638$ . O valor que mais se aproxima da DTG experimental é o valor de  $n = 0,787$ .

Para auxiliar na avaliação do expoente cinético mais apropriado, a diferença entre os valores da curva experimental e simulada foi utilizada, onde essa diferença foi chamada de resíduo, quanto mais próximos de zero foram os valores encontrados, melhor o ajuste. Na Figura 87 são apresentados os resíduos para a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Os valores dos expoentes cinéticos com melhor ajuste para a decomposição térmica de nitrato de níquel foram  $n = 0,787$  e  $m = 0,0711$ .

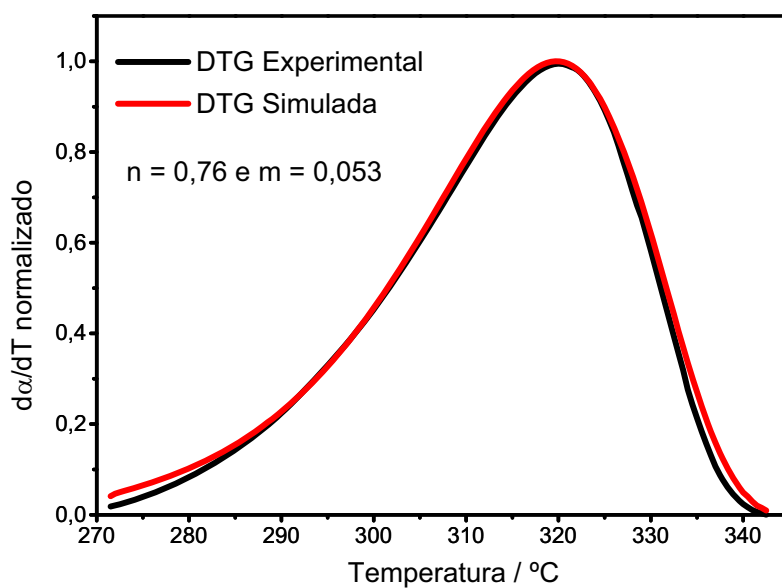
Desta forma a equação que expressa o modelo cinético SB pode ser descrita de acordo com a Tabela 1, com os respectivos coeficientes cinéticos.

$$f(\alpha) = \alpha^{0,0711} (1 - \alpha)^{0,787} \quad (41)$$

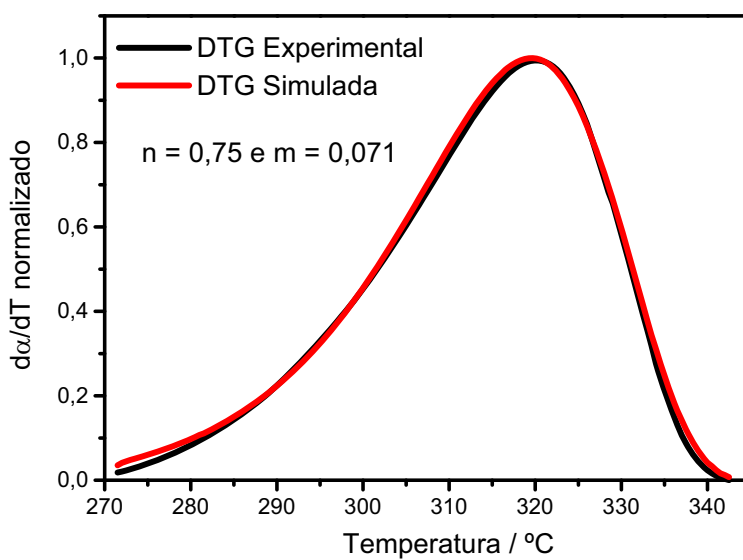
Substituindo a Equação 35 na Equação 14 obtém-se.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \alpha^{0,0711} (1 - \alpha)^{0,787} \quad (42)$$

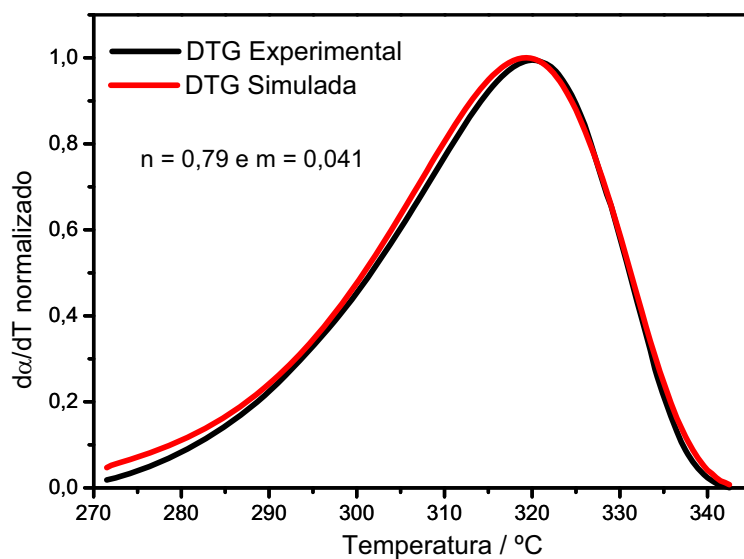
onde, a Equação 42 é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo SB.



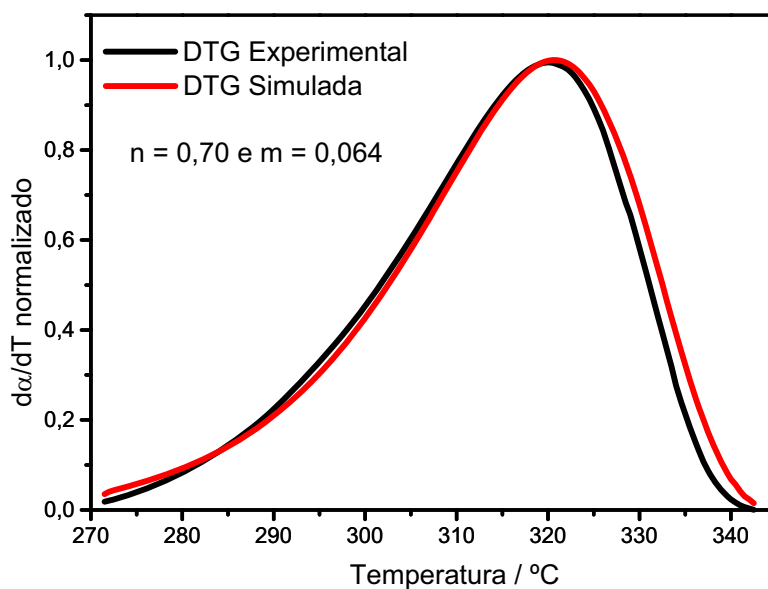
**Figura 83.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos  $n = 0,76$ ,  $m = 0,053$ .



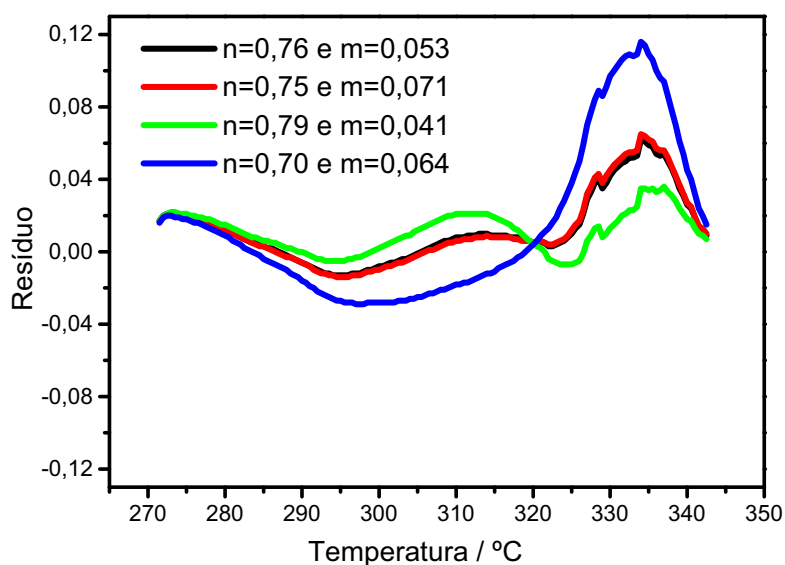
**Figura 84.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos  $n = 0,75$ ,  $m = 0,071$ .



**Figura 85.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos  $n = 0,79$  e  $m = 0,041$ .



**Figura 86.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficientes cinéticos  $n = 0,70$  e  $m = 0,064$ .



**Figura 87.** Gráfico dos resíduos entre as curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para diferentes coeficientes cinéticos  $n$  e  $m$ , para a decomposição térmica da amostra U1.

Verificou-se também a aplicabilidade do modelo de nucleação e crescimento, JMAEK, com expoente cinético maior que 1 ( $n > 1$ ) e é representada pela função contida na Tabela 1 (Equação 43).

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (43)$$

O expoente cinético,  $n$ , para o modelo JMAEK com  $0 < \alpha_y^* < \alpha_z^*$  foi obtido pela Equação 32,

$$n = 1 / [1 + (\ln(1 - \alpha_y^*))].$$

**Tabela 32.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e n encontrados para a decomposição térmica da amostra U1 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	n
4,96	0,066	0,68	1,26
9,84	0,086	0,68	1,27
14,70	0,050	0,64	1,26
19,57	0,084	0,68	1,30

Na Tabela 32 encontra – se os diversos valores obtidos para n, os quais foram testados para várias taxas de aquecimento,  $\beta$ .

Com o objetivo de avaliar o melhor expoente que se aproxima do experimental, considerou– se a razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  cujos gráficos estão apresentados nas Figuras: Figura 88 para n = 1,26, Figura 89 para n = 1,27 e Figura 90 para n = 1,30. O valor que mais se aproxima da DTG experimental é o valor de n = 1,26, o qual é verificado pela análise dos resíduos (Figura 91).

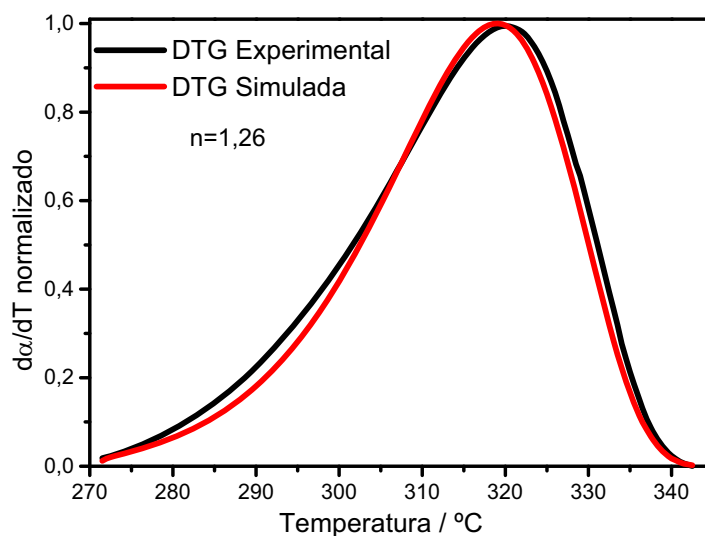
Desta forma a função que caracteriza o modelo cinético JMAEK é a seguinte, de acordo com a Tabela 1, e com o respectivo valor de n.

$$f(\alpha) = 1,26(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/1,26} \quad (44)$$

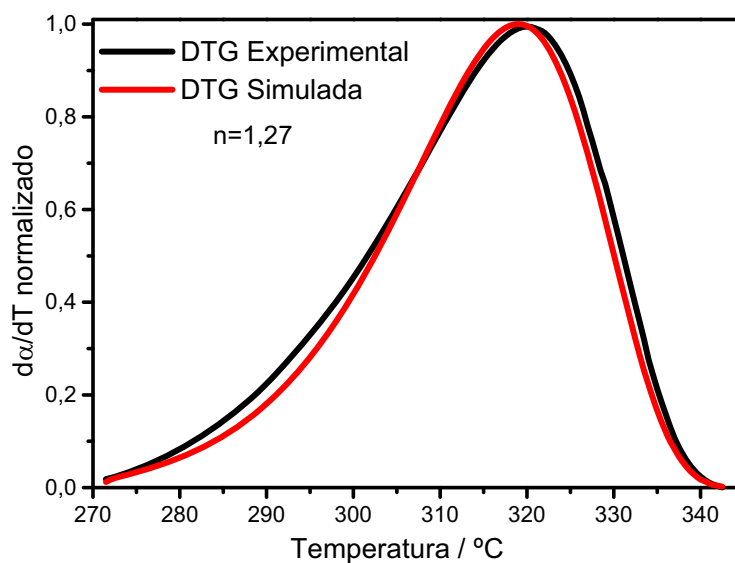
Substituindo a Equação 44 na Equação 14 obtém – se.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} 1,26(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/1,26} \quad (45)$$

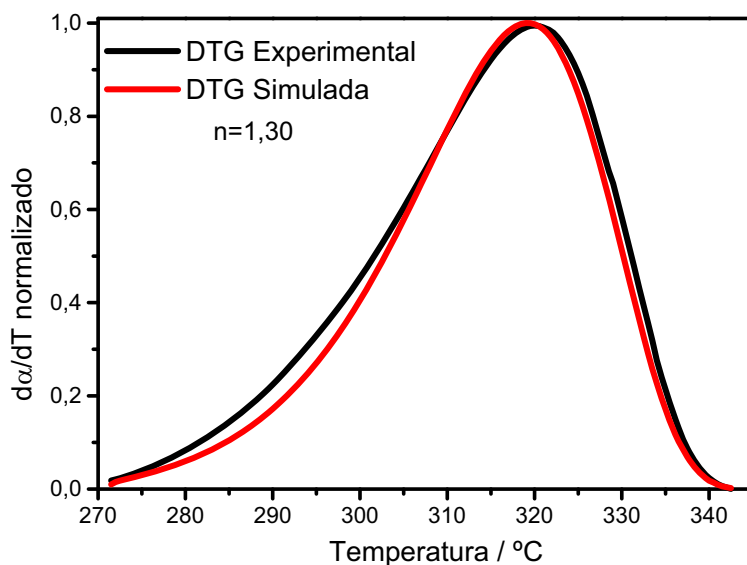
onde, a Equação 45 é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo JMAEK com n>1.



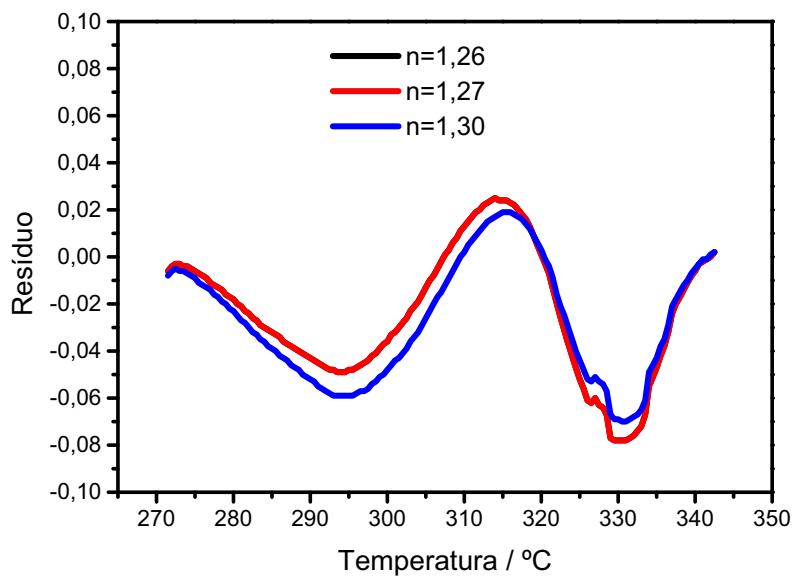
**Figura 88.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficiente cinético  $n = 1,26$ .



**Figura 89.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficiente cinético  $n = 1,27$ .

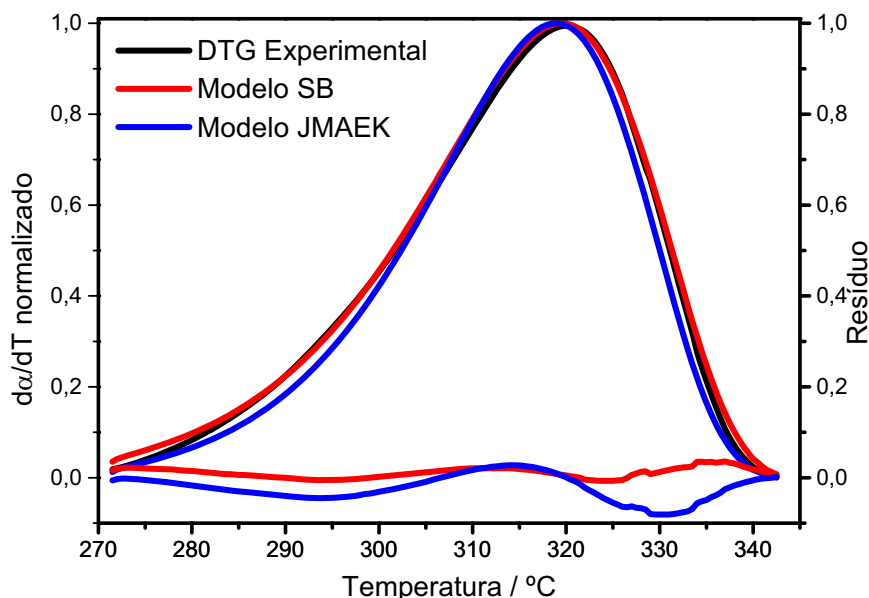


**Figura 90.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1 com coeficiente cinético  $n = 1,30$ .



**Figura 91.** Gráfico dos resíduos entre as curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para diferentes coeficientes cinéticos  $n$ , para a decomposição térmica da amostra U1.

A Figura 92 apresenta três curvas DTG: uma experimental e duas simuladas, sendo que a primeira curva DTG simulada foi obtida pela Equação 42 e representa o modelo SB, enquanto que a segunda, foi obtida pela Equação 45 e representa o modelo JMAEK.



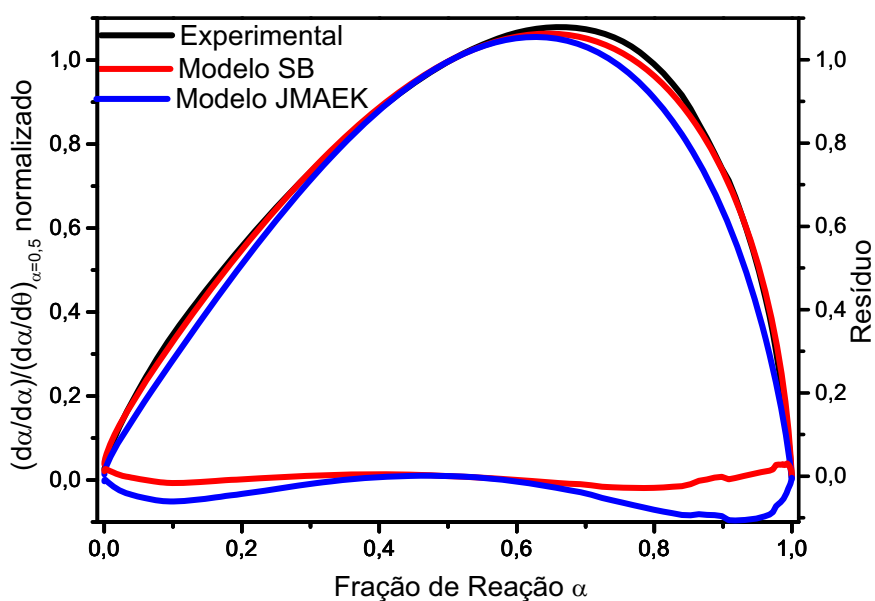
**Figura 92.** Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1.

Analisando – se as sobreposições das curvas simuladas em relação a experimental, observa – se que a curva simulada obtida para o modelo SB possui um melhor ajuste em relação ao modelo JMAEK, o que pode ser evidenciado pela análise de resíduos, pois, quanto menor o resíduo, melhor será o ajuste entre as curvas DTG experimental e simulada ajustada.

Para avaliar de melhor forma a aplicabilidade dos modelos cinéticos de reações em estado sólido foi construído um gráfico, levando em consideração um ponto da curva como referência ( $\alpha = 0,5$ ), entre os dados da curva simulada e experimental, de acordo com a Equação 46.

$$\left( \frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0.5}} \right) = \left( \frac{d\alpha/dT}{(d\alpha/dT)_{\alpha=0.5}} \right) \left( \frac{e^{(E/RT)}}{e^{(E/RT)_{0.5}}} \right) \quad (46)$$

onde,  $d\alpha/d\theta$  corresponde a taxa de reação generalizada, obtida pela extrapolação da taxa de reação em tempo real e  $d\alpha/dt$  para uma temperatura infinita [41], considerando – se o valor da função  $f(\alpha)$  constante para um modelo cinético qualquer para  $\alpha = 0,5$ .



**Figura 93.** Master Plots para os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra U1.

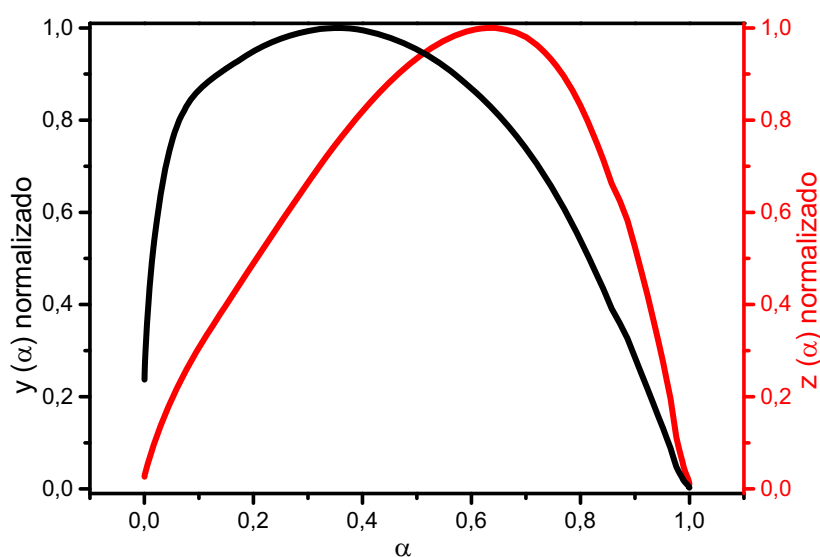
Observa – se na Figura 93 que a curva para o modelo cinético SB sobrepõe de maneira mais efetiva em toda extensão de alfa, mostrando que a decomposição do nitrato de níquel a óxido níquel segue o modelo autocatalítico (SB) com expoente cinético  $n = 0,75$  e  $m = 0,071$ , como foi visto na análise das curvas DTG. Entretanto, podemos dizer que até 60% de conversão o modelo JMAEK também pode ser aplicado.

Portando a decomposição térmica do nitrato de níquel a óxido de níquel é melhor representada pela Equação **42** (modelo SB).

A partir da Equação **42** pode – se estimar o tempo necessário para ocorrer à decomposição térmica de uma amostra de nitrato de níquel desidratado a óxido de níquel para diferentes valores de frações de conversão,  $\alpha$ , a uma temperatura constante.

#### **IV.5.1.2. Decomposição Térmica da Amostra B1**

Com os dados obtidos a partir das curvas DTG para nitrato de níquel em presença de WC foram calculadas as funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , para cada razão de aquecimento utilizada. O gráfico das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  para a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  está representado na Figura 94 e apresenta como valores máximos,  $\alpha_y^* = 0,086$  e  $\alpha_z^* = 0,677$ , respectivamente. Os valores encontrados para as demais razões de aquecimento estão relacionados na Tabela 33. De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2 verificou-se que os valores de  $\alpha_y^*$  e  $\alpha_z^*$  encontrados também indicam dois possíveis modelos cinéticos: modelo SB e JMAEK com  $n > 1$ , pois o valor de  $\alpha_z^*$  está próximo do valor para o modelo JMAEK com  $n > 1$ .



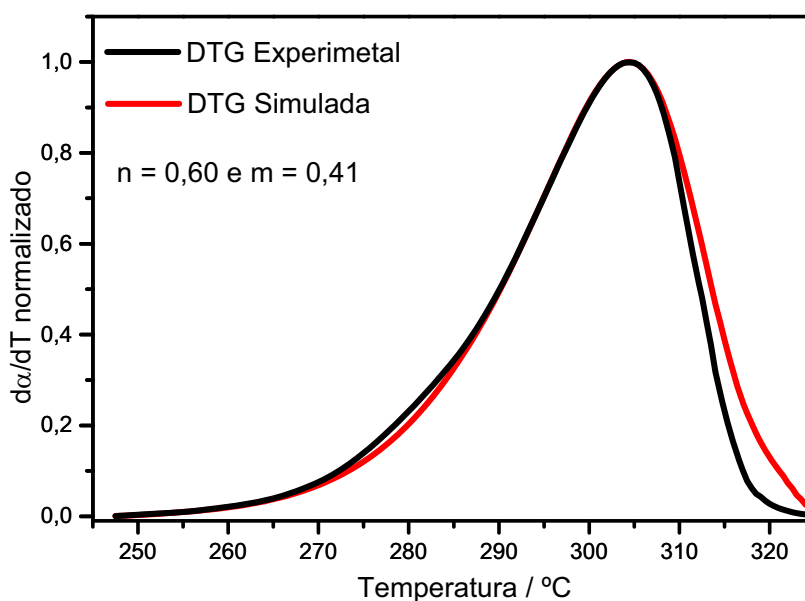
**Figura 94.** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  a partir dos dados da DTG a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B1.

**Tabela 33.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e  $n$  encontrados para a decomposição da amostra B1 em diferentes razões de aquecimento

$\beta / ^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	$n$	$m$
<b>4,99</b>	0,21	0,70	0,50	0,14
<b>9,93</b>	0,40	0,71	0,60	0,39
<b>14,87</b>	0,41	0,69	0,60	0,41
<b>19,81</b>	0,40	0,69	0,58	0,39

Cada razão de aquecimento utilizada forneceu valores diferentes de  $n$  e  $m$ , os quais estão relacionados na Tabela 33. Todos os valores calculados foram analisados em todas as razões de aquecimento para avaliar o valor de  $n$  e  $m$  que melhor se aproxima da curva experimental.

Considerando a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , o gráfico com as curvas DTG simulada e experimental com melhor ajuste está representada na Figura 95. Os valores dos expoentes cinéticos com melhor ajuste para a decomposição térmica de nitrato de níquel a óxido de níquel em presença de carbeto de tungstênio foram  $n = 0,60$  e  $m = 0,41$ .



**Figura 95.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de WC com coeficientes cinéticos  $n = 0,60$  e  $m = 0,41$ .

Desta forma o modelo cinético SB pode ser descrito de acordo com a Equação 47.

$$f(\alpha) = \alpha^{0,412} (1 - \alpha)^{0,602} \quad (47)$$

Substituindo a Equação 47 na Equação 14 obtém-se.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \alpha^{0,412} (1 - \alpha)^{0,602} \quad (48)$$

onde, a Equação 48 é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo SB.

Verificou – se também a aplicabilidade do modelo de nucleação e crescimento, JMAEK com expoente cinético maior que 1,  $n > 1$ .

Na Tabela 34 encontra – se os diversos valores obtidos para  $n$ , os quais foram testados para várias razões de aquecimento,  $\beta$ .

**Tabela 34.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e  $n$  encontrados para a decomposição térmica da amostra B1 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	$n$
<b>4,99</b>	0,21	0,70	1,7
<b>9,93</b>	0,40	0,71	2,1
<b>14,87</b>	0,41	0,69	2,1
<b>19,81</b>	0,40	0,69	2,0

O expoente cinético,  $n$ , para o modelo JMAEK com  $0 < \alpha_y^* < \alpha_z^*$  foi obtido através da Equação 32,  $n = 1 / [1 + (\ln(1 - \alpha_y^*))]$ .

Com o objetivo de avaliar o melhor expoente que se aproxima do experimental, considerou – se a razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  cujo gráfico com melhor ajuste está apresentado na Figura 96. O valor do coeficiente que mais se aproxima da DTG experimental é  $n = 2,09$ , o qual é verificado pela análise dos resíduos.

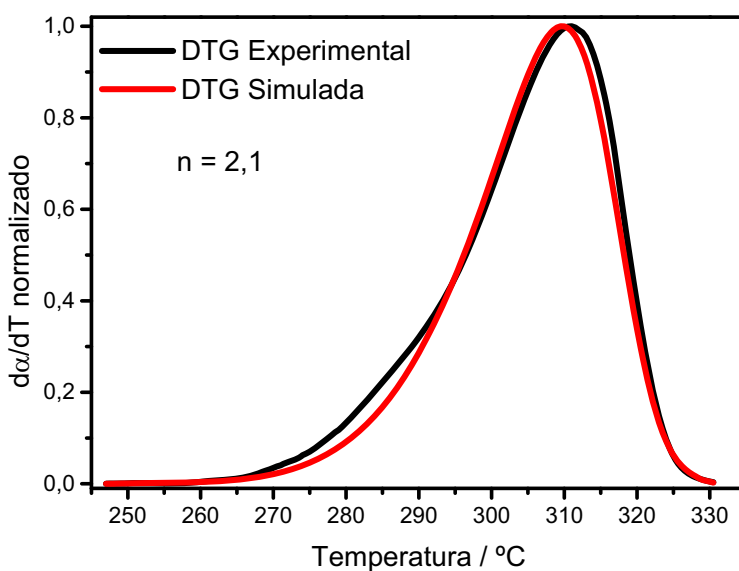
Desta forma a equação que caracteriza o modelo cinético JMAEK é a seguinte, de acordo com a Tabela 1.

$$f(\alpha) = 2,09(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/2,09} \quad (49)$$

Substituindo a Equação 49 na Equação 14 obtém-se.

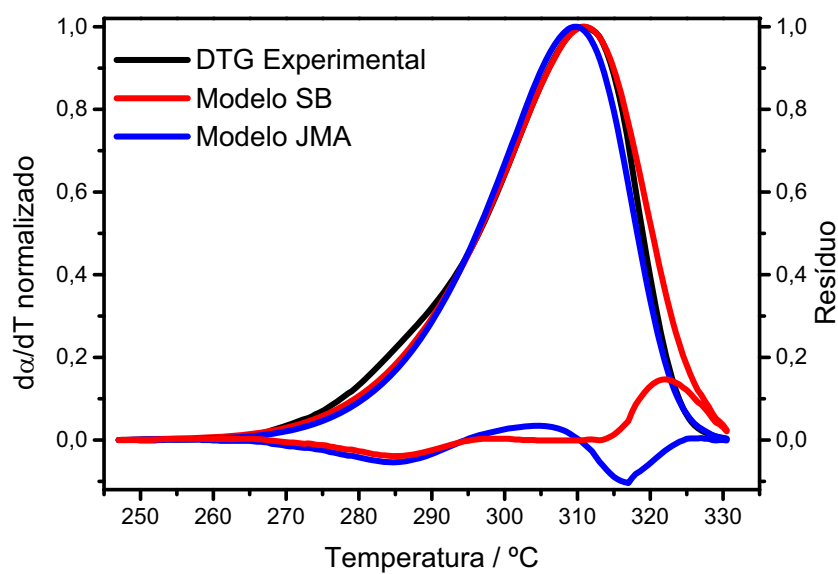
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} 2,09(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/2,09} \quad (50)$$

onde, a Equação 50 é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo JMAEK com  $n > 1$ .



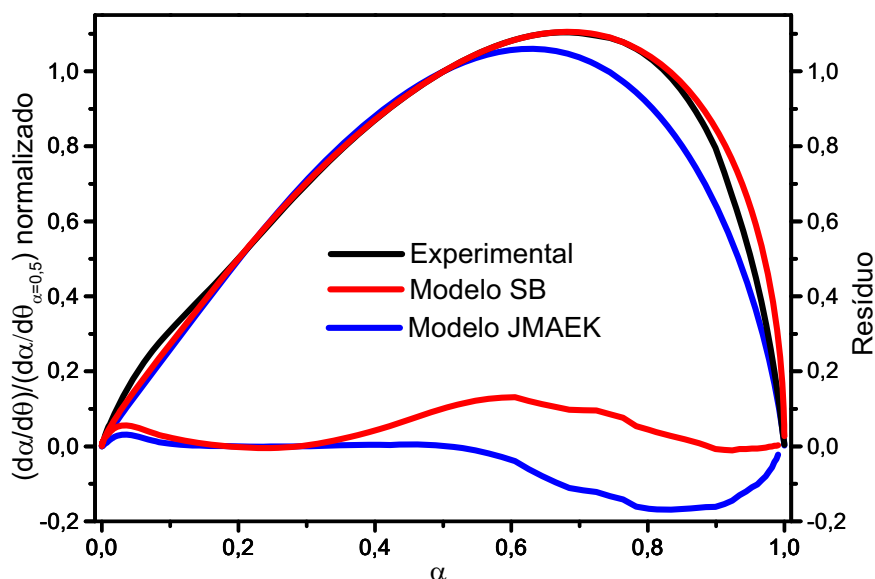
**Figura 96.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  para a decomposição térmica de nitrato de níquel na presença de WC com coeficiente cinético  $n = 2,1$ .

A Figura 97 apresenta três curvas DTG: uma experimental e duas simuladas, sendo que a primeira curva DTG simulada foi obtida pela Equação 48 e representa o modelo SB, enquanto que a segunda, foi obtida pela Equação 50 e representa o modelo JMAEK.



**Figura 97.** Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B1.

Analisando – se as sobreposições das curvas simuladas em relação a experimental (Figura 97), observa – se que a curva simulada obtida para o modelo SB possui um melhor ajuste em relação ao modelo JMAEK, o que pode ser evidenciado pela análise de resíduos.



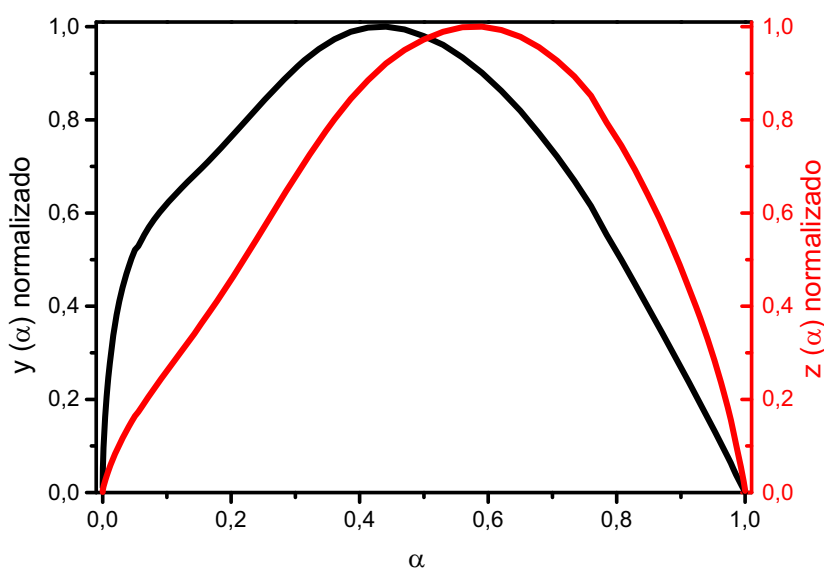
**Figura 98.** *Master Plots* para os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B1.

Observa-se na Figura 98 que pelas curvas  $(d\alpha/d\theta)/(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0,5}$  que a sobreposição do modelo cinético SB é mais efetiva que para o modelo JMAEK, mostrando que a decomposição do nitrato de níquel em presença de WC segue o modelo autocatalítico (SB) com  $n = 0,602$  e  $m = 0,412$ , como foi visto na análise das curvas DTG. Neste caso também há a possibilidade do modelo JMAEK ser aplicado até fração de conversão de 50%.

Portando a decomposição térmica do nitrato de níquel é mais bem representada pela Equação 48.

### IV.5.1.3 Decomposição Térmica da Amostra B2

Com os dados obtidos a partir das curvas DTG para nitrato de níquel em presença de grafite foram calculadas as funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , para cada razão de aquecimento utilizada. O gráfico das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  para a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  está representado na Figura 99 e apresentam como valores máximos,  $\alpha_y^* = 0,086$  e  $\alpha_z^* = 0,677$ , respectivamente. Os demais valores encontrados para as outras razões de aquecimento estão relacionados na Tabela 35. De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2 verificou-se que os valores de  $\alpha_y^*$  e  $\alpha_z^*$  encontrados também indicam dois possíveis modelos cinéticos que são: modelo SB e JMAEK com  $n > 1$ , pois o valor de  $\alpha_z^*$  está próximo do valor para o modelo JMAEK com  $n > 1$  e não pode ser desconsiderado.

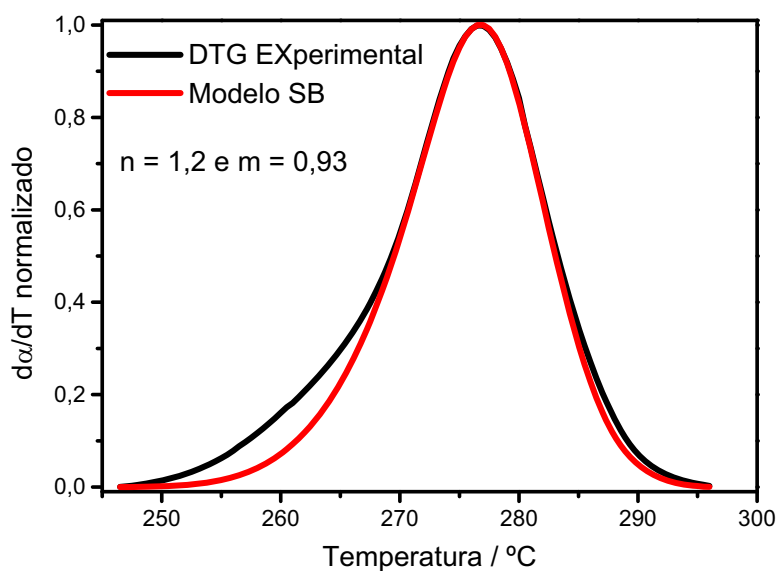


**Figura 99.** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  a partir dos dados da DTG a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B2.

**Tabela 35.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e n encontrados para a decomposição térmica da amostra B2 em diferentes razões de aquecimento

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	n	m
5,00	0,20	0,69	0,43	0,11
10,00	0,44	0,59	1,2	0,93
19,97	0,33	0,60	0,93	0,46
19,97	0,36	0,49	1,2	0,68

O expoente cinético n, para o modelo SB, corresponde ao coeficiente angular do gráfico de  $\ln[(d\alpha/dt)e^{-x}]$  em função de  $\ln[\alpha_y^*(1-\alpha)]$ . O segundo expoente cinético vem da relação  $m = pn$ , onde p é dado pela Equação 33.



**Figura 100.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de grafite com coeficiente cinético  $n = 1,2$  e  $m = 0,93$ .

Cada razão de aquecimento utilizada forneceu valores diferentes de  $n$  e  $m$ , os quais estão relacionados na Tabela 36. Todos os valores calculados foram analisados para todas as razões de aquecimento para avaliar o valor de  $n$  e  $m$  que melhor se aproxima da curva experimental.

Considerando a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , o gráfico com as curvas DTG simulada e experimental com melhor ajuste está representado na Figura 100. Os valores dos expoentes cinéticos com melhor ajuste para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de carbeto de tungstênio foram  $n = 1,18$  e  $m = 0,929$ .

Desta forma o modelo cinético SB pode ser descrito de acordo com a Equação 51.

$$f(\alpha) = \alpha^{0,929} (1 - \alpha)^{1,18} \quad (51)$$

Substituindo a Equação 51 na Equação 14 obtém - se.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \alpha^{0,929} (1 - \alpha)^{1,18} \quad (52)$$

onde, a Equação 52 é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo SB. Verificou - se também a aplicabilidade do modelo de nucleação e crescimento, JMAEK com expoente cinético maior que 1,  $n > 1$ .

**Tabela 36.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e  $n$  encontrados para a decomposição térmica da amostra B2 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK

$\beta / ^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	$n$
<b>5,00</b>	0,20	0,69	1,3
<b>10,00</b>	0,44	0,59	2,4
<b>19,97</b>	0,33	0,60	1,7
<b>19,97</b>	0,36	0,49	1,8

O expoente cinético,  $n$ , para o modelo JMAEK com  $0 < \alpha_y^* < \alpha_z^*$  foi obtido através da Equação **32**,  $n = 1/[1 + (\ln(1 - \alpha_y^*))]$ .

Todos os valores de  $n$  encontrados foram testados para cada razão de aquecimento,  $\beta$ , onde estão listados na Tabela 36, para a avaliação do expoente que mais se aproxima do valor experimental. Considerando razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  o gráfico com melhor ajuste está representado na Figura 101. O valor que mais se aproxima da curva DTG experimental é  $n = 1,80$ .

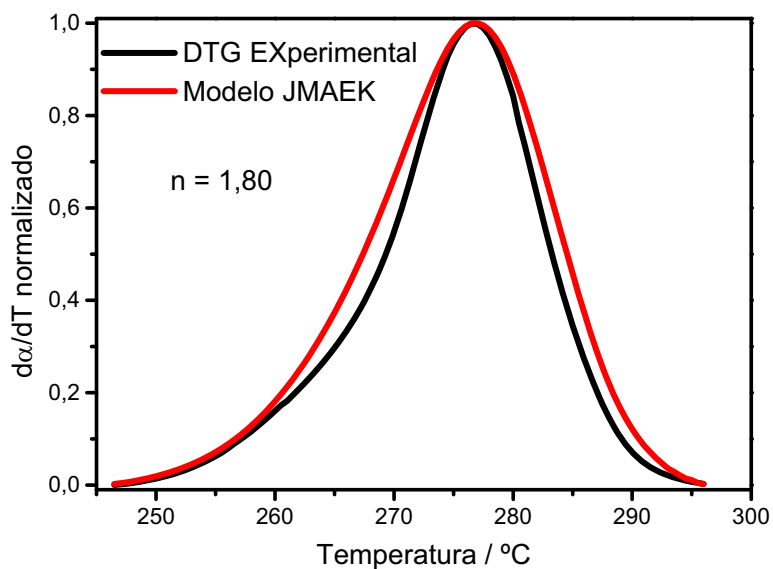
Desta forma a equação que caracteriza o modelo cinético JMAEK é a seguinte, de acordo com a Tabela 1.

$$f(\alpha) = 1,80(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/1,80} \quad (53)$$

Substituindo a Equação **53** na Equação **14** obtém – se.

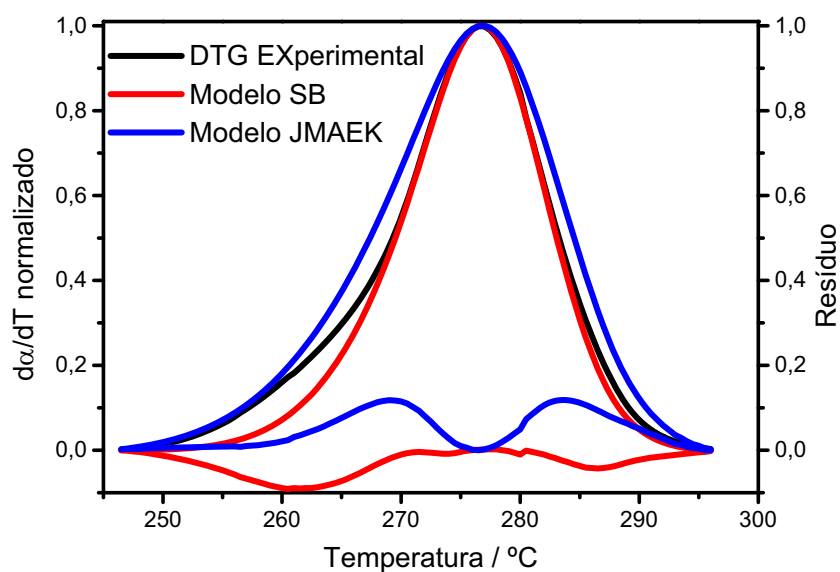
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} 1,80(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/1,80} \quad (54)$$

onde, a Equação **54** é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo JMAEK com  $n > 1$ .



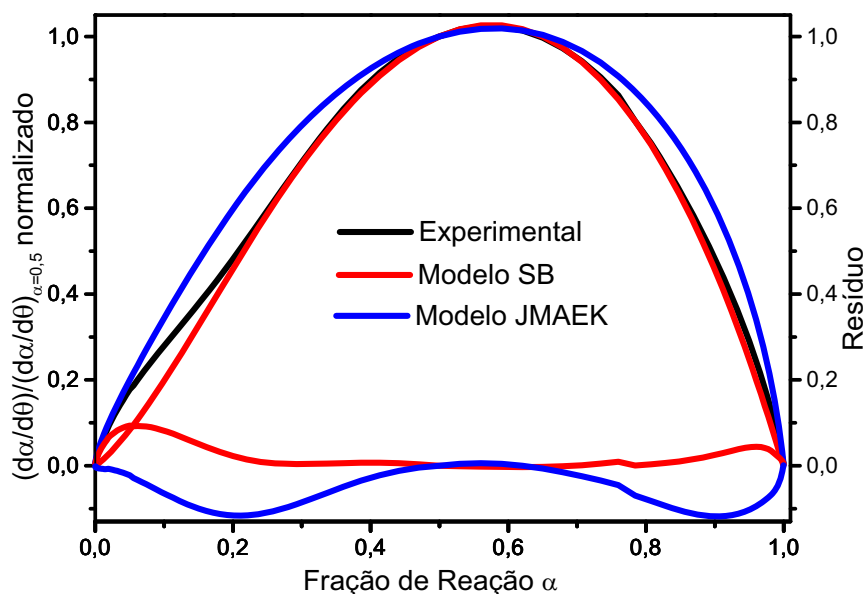
**Figura 101.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de grafite com coeficiente cinético  $n = 1,80$ .

A Figura 102 apresenta três curvas DTG: uma experimental e duas simuladas, sendo que a primeira curva DTG simulada foi obtida pela Equação 52 e representa o modelo SB, enquanto que a segunda, foi obtida pela Equação 54 e representa o modelo JMAEK.



**Figura 102.** Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B2.

Analisando – se as sobreposições das curvas simuladas em relação a experimental, observa – se que a curva simulada obtida para o modelo SB possui um melhor ajuste em relação ao modelo JMAEK, o que pode ser evidenciado pela análise de resíduos.



**Figura 103.** *Master Plots* para os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra B2.

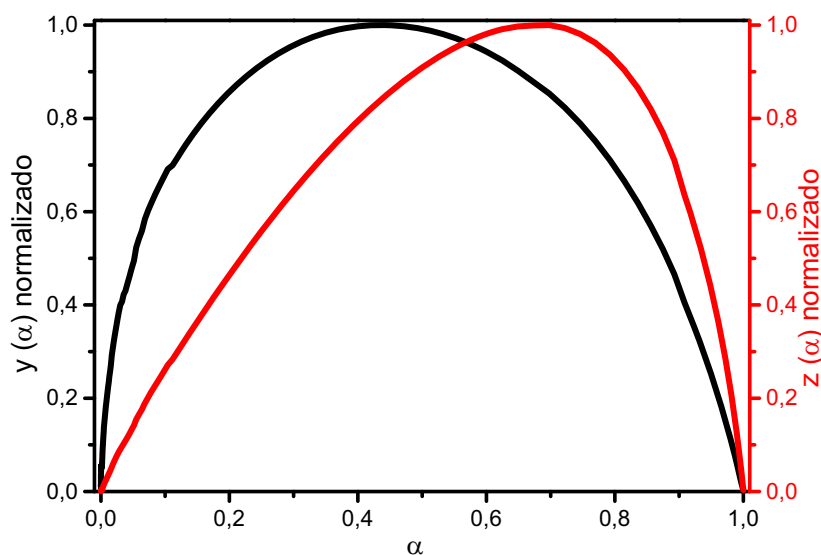
Observa – se na Figura 103 que a curva para o modelo cinético SB sobrepõe de maneira mais efetiva, mostrando que a decomposição do nitrato de níquel em presença de grafite segue o modelo autocatalítico (SB) com  $n = 1,18$  e  $m = 0,929$ , como foi visto na análise das curvas DTG.

Portando a decomposição térmica do nitrato de níquel é representada pela Equação 52.

#### IV.5.1.4. *Decomposição Térmica da Amostra T1*

Com os dados obtidos a partir das curvas DTG para nitrato de níquel em presença de mistura de WC e grafite foram calculadas as funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , para cada razão de aquecimento utilizada. O gráfico das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  para a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  está

representado na Figura 104 e apresentam como valores máximos,  $\alpha_y^* = 0,441$  e  $\alpha_z^* = 0,698$ , respectivamente. Os demais valores encontrados para as demais razões de aquecimento estão relacionados na Tabela 37. De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2 verificou-se que os valores de  $\alpha_y^*$  e  $\alpha_z^*$  encontrados indicam também dois possíveis modelos cinéticos que são: modelo SB e JMAEK com  $n > 1$ , pois o valor de  $\alpha_z^*$  está próximo do valor para o modelo JMAEK com  $n > 1$  e não pode ser desconsiderado.

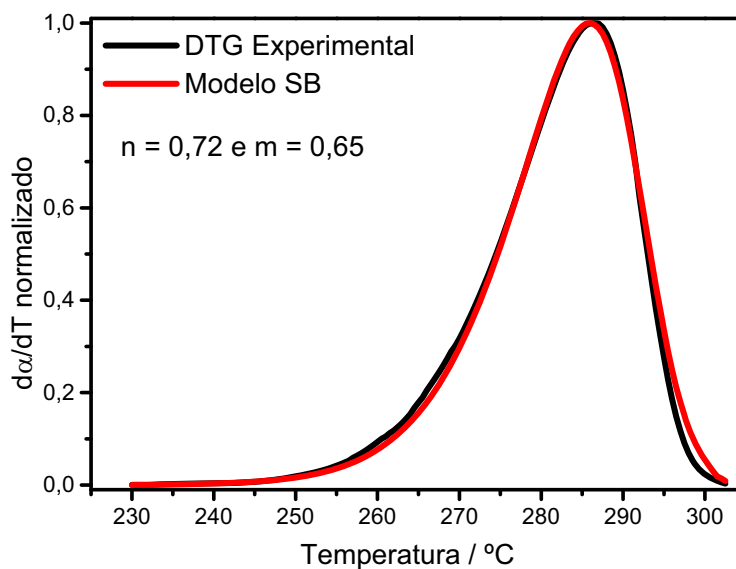


**Figura 104.** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  a partir dos dados da DTG a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra T1.

**Tabela 37.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e  $n$  encontrados para a decomposição térmica da amostra T1 em diferentes razões de aquecimento

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	$n$	$m$
5,00	0,410	0,695	0,555	0,385
10,00	0,474	0,672	0,717	0,645
15,00	0,441	0,698	0,642	0,506
19,98	0,403	0,567	1,18	0,799

O expoente cinético  $n$ , para o modelo SB, pode ser calculado através do coeficiente angular do gráfico de  $\ln[(d\alpha/dt)e^{-x}]$  em função de  $\ln[\alpha_y^*(1-\alpha)]$ . O segundo expoente cinético vem da relação  $m = pn$ .



**Figura 105.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo SB a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de WC e grafite com coeficientes cinéticos  $n = 0,72$  e  $m = 0,65$ .

Cada razão de aquecimento utilizada forneceu valores ligeiramente diferentes para n e m, os quais estão relacionados na Tabela 37. Todos os valores calculados foram analisados para todas as razões de aquecimento para avaliar o valor de n que melhor se aproxima da curva experimental.

Considerando a razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, o gráfico com as curvas DTG simulada e experimental com melhor ajuste está representada na Figura 105. Os valores dos expoentes cinéticos com melhor ajuste para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de mistura de WC e grafite foi n = 0,717 e m = 0,645.

Desta forma o modelo cinético SB pode ser descrito de acordo com a Equação 55.

$$f(\alpha) = \alpha^{0,645} (1 - \alpha)^{0,717} \quad (55)$$

Substituindo a Equação 55 na Equação 14 obtém – se.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \alpha^{0,645} (1 - \alpha)^{0,717} \quad (56)$$

onde, a Equação 55 é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo SB. Verificou – se também a aplicabilidade do modelo de nucleação e crescimento, JMAEK com expoente cinético maior que 1, n>1, que é representado pela função contida na Tabela 1.

**Tabela 38.** Valores de  $\alpha_y^*$ ,  $\alpha_z^*$  e n encontrados para a decomposição térmica da amostra T1 em diferentes razões de aquecimento para o modelo JMAEK

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\alpha_y^*$	$\alpha_z^*$	n
5,00	0,410	0,695	2,11
10,00	0,474	0,672	2,79
15,00	0,441	0,698	2,39
19,98	0,403	0,567	2,06

O expoente cinético,  $n$ , para o modelo JMAEK com  $0 < \alpha_y^* < \alpha_z^*$  foi obtido através da Equação 32,  $n = 1/[1 + (\ln(1 - \alpha_y^*))]$ .

Todos os valores de  $n$  encontrados foram testados para cada razão de aquecimento,  $\beta$ , e estão listados na Tabela 38, para a avaliação do melhor expoente se aproxima do experimental. Considerando razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , o gráfico com o melhor ajuste está representado na Figura 106. O valor de  $n$  para a equação da curva simulada que mais se aproxima da DTG experimental é com  $n = 2,4$ .

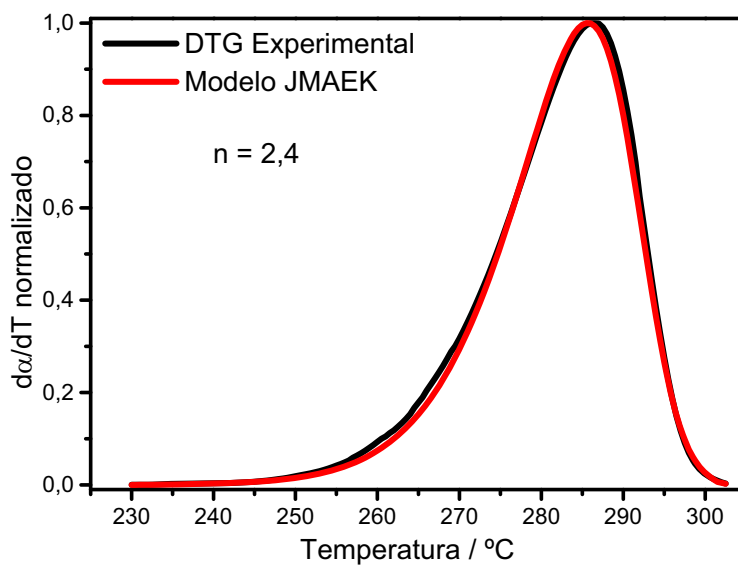
Desta forma a equação que caracteriza o modelo cinético JMA é a seguinte, de acordo com a Tabela 1.

$$f(\alpha) = 2,39(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/2,39} \quad (57)$$

Substituindo a Equação 57 na Equação 14 obtém-se.

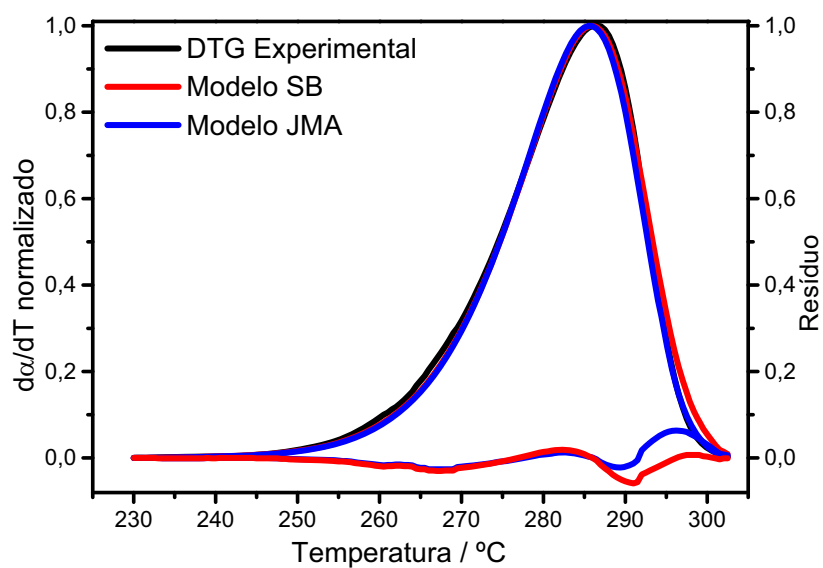
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} 2,39(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/2,39} \quad (58)$$

onde, a Equação 58 é a equação para a curva DTG simulada normalizada entre 0 e 1 para o modelo JMAEK com  $n > 1$ .



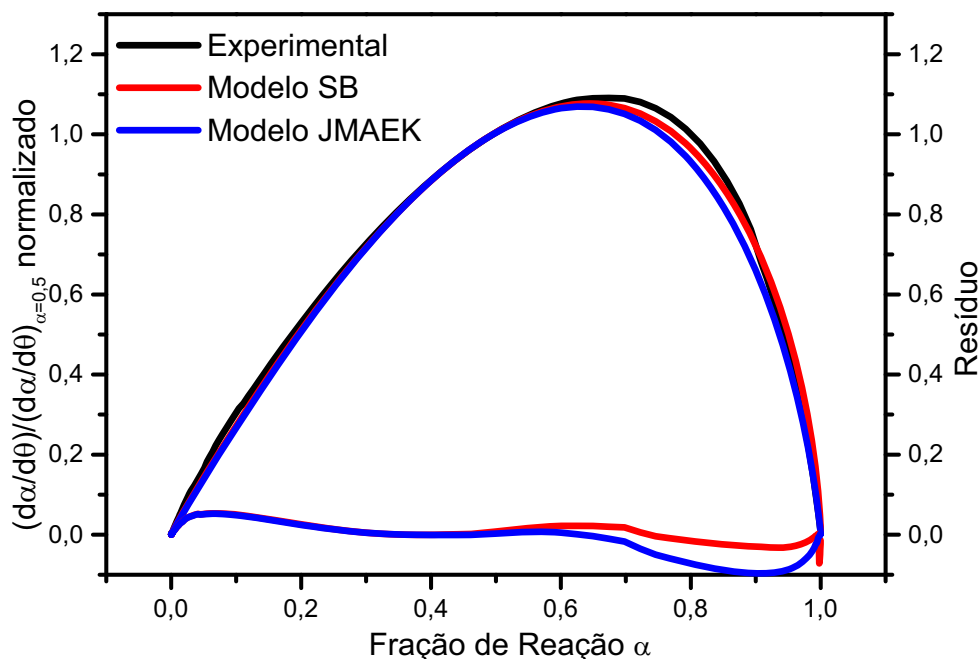
**Figura 106.** Curvas DTG experimental e simulada para o modelo JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  para a decomposição térmica de nitrato de níquel em presença de WC e grafite com coeficiente cinético  $n = 2,4$ .

A Figura 107 apresenta três curvas DTG: uma experimental e duas simuladas, sendo que a primeira curva DTG simulada foi obtida pela Equação 56 e representa o modelo SB, enquanto que a segunda, foi obtida pela Equação 58 e representa o modelo JMAEK.



**Figura 107.** Curvas DTG experimental e simulada e seus respectivos resíduos para os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra T1.

Analisando – se as sobreposições das curvas simuladas em relação a experimental, observa – se que a curva simulada obtida para o modelo SB possui ajuste semelhante em relação ao modelo JMAEK, o que foi evidenciado pela análise de resíduos.



**Figura 108.** Master Plots os modelos SB e JMAEK a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio para a decomposição térmica da amostra T1.

Através da relação  $(d\alpha/dT)/(d\alpha/dT)_{0,5}$ , Figura 108, verifica-se que a curva para o modelo cinético SB sobrepõe de maneira mais efetiva, mostrando que a decomposição do nitrato de níquel em presença de WC e grafite é melhor representado pelo modelo autocatalítico (SB), como foi visto na análise das curvas DTG. Neste caso, até conversão cinética de 60% pode ser aplicado modelo JMAEK.

Portanto a decomposição térmica do nitrato de níquel em presença de WC e grafite pode ser melhor representado pela Equação 56.

A partir da Equação 56 pode-se estimar o tempo necessário para ocorrer a decomposição térmica de uma amostra de nitrato de níquel em presença de WC e grafite para diferentes valores de graus de conversão,  $\alpha$ , a uma temperatura constante.

## V. CONCLUSÕES

O comportamento de nitrato de níquel puro e na presença de WC, grafite, WC e grafite apresentaram comportamento térmico bastante parecido entre si. No caso da presença de WC, o carbeto estabiliza os intermediários formados durante a decomposição, desta forma separa os eventos térmicos envolvidos. Por meio dos resultados de difratometria de raios – X dos resíduos poderá ser possível confirmar a formação de níquel metálico ou mistura de níquel metálico e óxido de níquel na presença de carbeto.

Na decomposição de nitrato de níquel em presença de ácidos orgânicos, somente na presença de EDTA e ácido ascórbico gerou níquel metálico em 900°C.

Os parâmetros cinéticos ( $E$ ,  $A$  e  $f(\alpha)$ ) referentes à decomposição térmica do nitrato de níquel individual e as misturas foram calculados utilizando – se dados obtidos a partir de dados de análise Termogravimétrica (TG/DTG) empregando os métodos de Flynn, Wall e Ozawa ( $E$  e  $A$ ) e MáleK e Koga ( $f(\alpha)$ ). Os valores de  $x$  ( $x = E/RT$ ) calculados estavam de acordo com aproximação de Doyle, onde  $x > 20$ .

Os valores de  $E$  e  $\log A$  encontrados para a decomposição do nitrato de níquel em presença de WC ( $147\text{kJ mol}^{-1}$  e  $13,0\text{min}^{-1}$ ) e em presença de WC e grafite ( $145\text{kJ mol}^{-1}$  e  $13,3\text{min}^{-1}$ ) são bastante próximos entre si, porém menores que para a decomposição do nitrato níquel individual ( $196\text{kJ mol}^{-1}$  e  $17,1\text{min}^{-1}$ ), já para decomposição em presença de grafite foi ( $178\text{kJ mol}^{-1}$  e  $16,6\text{min}^{-1}$ ). O modelo cinético foi determinado a partir dos valores calculados de  $E$  e  $\log A$ . Tanto para o nitrato de níquel individual quanto para as misturas indicaram preferencialmente o modelo autocatalítico, SB, e sua função é representada por:  $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$ ,  $n$  e  $m$  são os expoentes cinéticos.

## VI. REFERÊNCIAS

- 1 MAGALHÃS, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, v. 21, p. 459, 1998.
- 2 MILLER-IHLI, N. J. Slurry sampling for grafite furnace atomic absorption spectrometry. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 337, p. 271-274, 1990.
- 3 VOLYNSKY, A. B. Application of grafite tubes modified with high – melting carbides in electrothermal atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 53, p. 509-535, 1998.
- 4 TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; LAMPUGNANI, L.; D'ULIVO, A.; GEORGIEVA, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 476-490, 2000.
- 5 VOLYNSKY, A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 103-150, 2000.
- 6 VOLYNSKY, A. B.; TIKHOMIROV, S. V.; SENIN, V. G.; KASHIN, A. N. Some processes occurring in graphite furnaces used for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of organic chemical modifiers. **Analytical Chimica Acta**, v. 284, p. 367-377, 1993.
- 7 MATTOS, J. C. P.; NUNES, A. M.; MARTINS, A. F.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. Influence of citric acid as chemical organic modifier, for lead determination in dietary calcium supplement samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 687-692, 2005.
- 8 SANTOS, D. M.; LUCCAS, P. O.; NÓBREGA, J. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermogravimetric investigations on the mechanism of decomposition of Pb compounds on a tungsten surface. **Thermochemica Acta**, v. 362, p. 161-168, 2000.
- 9 VOLYNSKY, A. B.; SEYKH, E. M.; BANNYKH, L. N. Ascorbic acid as a matrix modifier for determination of tin concentrated boric acid solutions by electrothermal atomic spectrometry. **Talanta**, v. 380, n. 7, p. 761-765, 1991.
- 10 ZHE-MING, N.; XIAO-QUAN, S. The reduction and elimination of matrix interferences n graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 42B, n. 8, p. 937-949, 1987.
- 11 JACKSON, J. G.; NOVICHIKHIN, A.; FONSECA, R. W.; HOLCOME, J. A. Mass spectral studies or thermal decomposition of metal nitrates: an introduction to the discussion of two mechanisms. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50, p. 1423-1426, 1995.

- 12 DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A.; TAYLOR, T. J. Degradation studies on nickel nitrate hexahydrate Part 1: Effect of experimental conditions. **Thermochimica Acta**, v. 86, p. 119-132, 1985.
- 13 DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A.; TAYLOR, T. J. Degradation studies on nickel nitrate hexahydrate Part 2: evolved gas analysis. **Thermochimica Acta**, v. 91, p. 287-297, 1985.
- 14 CRIADO, M. J.; ORTEGA, A.; REAL, C. Mechanism of the thermal decomposition of anhydrous nickel nitrate. **Reactivity of Solids**, v. 4, p. 93-103, 1987.
- 15 MANSOUR, S. A. A. Spectroscopic and microscopic investigations of the thermal decomposition of nickel oxysalts Part 2: Nickel hexahydrate. **Thermochimica Acta**, v. 228, p. 173-189, 1993.
- 16 CRIADO, M. J.; ORTEGA, A.; GOTOR, F. Correlation between the shape of controlled – rate thermal analysis curves and the kinetics of solids – state reactions. **Thermochimica Acta**, v. 157, p. 171-179, 1990.
- 17 CRIADO, M.; MÁLEK, J.; GOTOR, F. The applicability of the ŠESTÁK – BERGGREN kinetic equation in constant rate thermal analysis (CRTA). **Thermochimica Acta**, v. 158, p. 205-213, 1990.
- 18 BLAINE, R. A faster approach to obtaining kinetic parameters. **American Laboratory**, p. 21-23, 1998.
- 19 MÁLEK, J.; CRIADO, J. M.; ŠESTÁK, J.; MILITKY, J. The boundary conditions for kinetic models. **Thermochimica Acta**, v. 153, p. 429-432, 1989.
- 20 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. Londres: Chapman and Hall, 1998. p. 127-151.
- 21 CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D. A generalized form of the kissinger equation. **Thermochimica Acta**, v. 215, p. 109-117, 1993.
- 22 BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. (Ed.). **Reaction in the solid state**. Amsterdam: Elsevier, 1980. p. 340. (Comprehensive Chemical Kinetics, v. 22.).
- 23 DOLLIMORE, D.; EVANS, T. A.; LEE, Y. F.; WILBURN, F. W. Calculation of activation energy and pre – exponential factors from rising temperature data and the generation of TG and DTG curves from A and E values. **Thermochimica Acta**, v. 188, p. 77-85, 1991.
- 24 VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non – isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 407-433.
- 25 FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal Research National Bureau Standards**, v. 70A, n. 6, p. 487-523, 1966.

- 26 FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetry data. **Journal Polymers Science Part B**, v. 4, n. 5, p. 323–328, 1966.
- 27 BUDRUGEAC, P.; SEGAL, E. Some problems concerning the evaluation of the activation energy from non-isothermal data for reactions with activation parameters dependent on the degree of conversion. **ICTAC News**, v. 33, n. 1, p. 39–49, 2000.
- 28 OZAWA, T. A new method of analysing thermogravimetric data. **Bulletim Chemical Society Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.
- 29 OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal Thermal Analysis**, v. 2, n. 3, p. 301-324, 1970.
- 30 DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetry data. **Journal Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.
- 31 DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetry data. **Journal Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.
- 32 FLYNN, J. H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 27, p. 95–102, 1983.
- 33 BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, p. 41-46, 1957.
- 34 MALEK, J.; SESTAK, J.; ROUQUEROL, F.; ROQUEROL, J.; CRIADO, J. M.; ORTEGA, A. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature- or ratecontrolled) for kinetical studies. **Journal Thermal Analysis**, v. 38, n. 1-2, p. 71-87, 1992.
- 35 FERNANDES, V. J.; ARAÚJO, A. J. Kinetic study of H-Y zeolite regeneration by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 255, p. 273-280, 1995.
- 36 POWDER Diffraction File. Release 1999. Data Sets 1–49 plus 70–86 / PDF. Newtown Square / Pennsylvania: International Center for Diffraction Data, 1999. ISSN 1084–3116. 1 CD – ROM.
- 37 RIBEIRO, C. A., SOUSA, W. R., CRESPI, M. S., NETO, J. A. G., FERTONANI, F. L., Non-Isothermal Kinetic of oxidation of tungsten carbide, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2007 in press.
- 38 MALEK, J.; MITSUHASHI, T.; CRIADO, J. M. Kinetic analysis of solid-state processes. **Journal Materials Research**, v. 16, n. 6, p. 1862-1871, 2001.
- 39 KOGA, N. Kinetic analysis of thermoanalytical data by extrapolating to infinite temperature. **Thermochimica Acta**, v. 258, p. 145-159, 1995.
- 40 OZAWA, T. Non-isothermal kinetics and generalized time. **Thermochimica Acta**, v. 100, p. 109-118, 1986.

41 GOTOR, F. J.; CRIADO, J. M.; MALEK, J.; KOGA, N. Kinetic analysis of solidstate reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments. **Physical Chemistry A**, v. 104, n. 46, p. 10777-10782, 2000.

42 BLAINE, R. L. DuPont thermal analysis application in Brief, TA-84. [S.l.]: DuPont, 1980. Catálogo.