

Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics

Aplicações da função de Fraser-Suzuki à análise cinética de reações não isotérmicas em fase condensada

Jorge M. V. Capela¹

Departamento Físico-Química, Área de Matemática e Estatística, IQ-UNESP, Araraquara, SP
Marisa Veiga Capela²

Departamento Físico-Química, Área de Matemática e Estatística, IQ-UNESP, Araraquara, SP
Clóvis Augusto Ribeiro³

Departamento Química Analítica, IQ-UNESP, Araraquara, SP

1 Introdução

Em geral os métodos da análise cinética de reações em fase condensada envolvem a estimação dos parâmetros cinéticos com base em uma equação cinética geral que representa um processo não isotérmico simples. Entretanto, no caso de processos complexos podem estar envolvidas duas ou mais reações sobrepostas sendo conveniente realizar a separação dos processos individuais [1, 3]. Os procedimentos usuais de separação (ou deconvolução) dos “picos” cinéticos utilizam o ajuste de uma função simétrica como por exemplo a função gaussiana [2, 4]. Este trabalho tem como objetivo apresentar um estudo detalhado sobre a função de Fraser-Suzuki, que é uma modificação da função gaussiana considerando-se a assimetria característica das curvas cinéticas não isotérmicas. Como aplicação apresenta-se a deconvolução de uma curva cinética para um processo não isotérmico complexo.

2 A função de Fraser-Suzuki e suas aplicações

A função de Fraser-Suzuki é definida por [2]

$$FS(x) = a \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{1}{\gamma} \ln \left(1 + \gamma \frac{x - x_0}{dx} \right) \right]^2 \right\}, \quad (1)$$

onde a é a amplitude, x_0 é o centro e dx é a meia largura em meia altura (“Half-Width at Half Maximum” ou “HWHM”). O parâmetro γ está relacionado com a assimetria da curva, sendo que para $\gamma > 0$ são observados “picos” com cauda e para $\gamma < 0$ “picos” com assimetria frontal [2]. Observa-se ainda que para $\gamma \rightarrow 0$ a função de Fraser-Suzuki resulta na função gaussiana.

¹capela@iq.unesp.br

²marisavc@iq.unesp.br

³ribeiroc@iq.unesp.br

Como aplicação considerou-se a curva cinética do processo não isotérmico dado por

$$\frac{d\alpha}{dT} = 10^{16} e^{-\frac{200000}{RT}} (1 - \alpha) + 10^7 e^{-\frac{100000}{RT}} (1 - \alpha)^2, \quad (2)$$

sendo α o grau de conversão da reação, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. A figura 1 mostra a curva cinética global ajustada pela soma de duas funções de Fraser-Suzuki, isto é, $d\alpha/dT = FS_1(T) + FS_2(T)$.

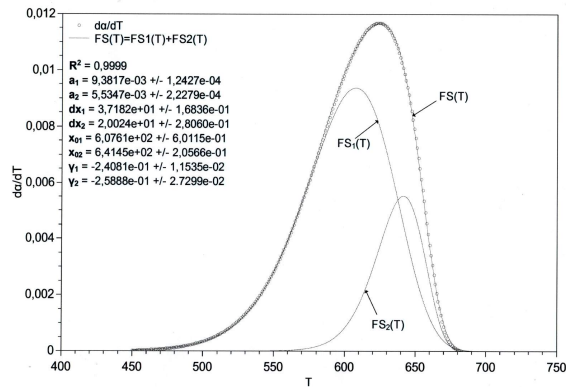


Figura 1: Deconvolução da curva cinética do processo definido pela equação (2) .

3 Conclusões

Devido ao parâmetro de assimetria a função de Fraser-Suzuki mostrou ser adequada para ajustar curvas cinéticas de reações em fase condensada, quaisquer que sejam os modelos cinéticos. A metodologia de deconvolução de curvas cinéticas com o emprego de funções de Fraser-Suzuki foi útil para identificar as reações individuais que compõem processos não isotérmicos complexos.

Referências

- [1] C. Bamford and C. F. H. Tipper. *Comprehensive chemical kinetic: reactions in solid state*. Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [2] A. Felinger. *Data analysis and signal processing in chromatography*. Elsevier Science, Amsterdam, 1998.
- [3] A. K. Galwey and M. E. Brown. *Thermal Decomposition of Ionic Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [4] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado and L. A. Pérez Maqueda, Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure, *J. Phys. Chem. B*, 115:1780–1791, 2011. DOI: 10.1021/jp110895z.