

Métodos Matemáticos na Análise Cinética Não isotérmica

Nicole S. Scaravelli* **Flávia S. Cunha****

Depto de Físico Química, IQ, UNESP.
14800-900, Araraquara, SP
E-mail: ra121141047@grad.iq.unesp.br

Marisa V. Capela **Jorge M. V. Capela**

Depto de Físico Química, IQ, UNESP.
14800-900, Araraquara, SP
E-mail: capela@iq.unesp.br

RESUMO

Em cinética do estado sólido, a concentração molar dos reagentes é frequentemente substituída pela fração conversional α :

$$\alpha_t = \frac{C_t - C_0}{C_\infty - C_0}, \quad (1)$$

onde C é a concentração dos reagentes ou qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema em estudo. O tempo $t = 0$ corresponde ao tempo inicial e $t = \infty$ o tempo final. A taxa de variação de α em relação ao tempo é dada pela equação:

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

sendo α o grau de conversão, T a temperatura, A o fator pré-exponencial, E a energia de ativação, $f(\alpha)$ o modelo cinético diferencial, R a constante dos gases e β a razão de aquecimento [2,3].

Os três parâmetros cinéticos E , A e $f(\alpha)$ são importantes para a interpretação e previsão de mecanismos cinéticos, sendo estimados na análise não isotérmica a partir de um conjunto de curvas experimentais de conversão determinadas com base na variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. Os métodos isoconversionais são utilizados para estimar os parâmetros cinéticos a partir dessas curvas de conversão em um grau de conversão fixo [1,3,4,5].

O método isoconversional diferencial de Friedman é baseado na forma logarítmica da equação (2) para $m \geq 3$ razões de aquecimento β_i , $i = 1, 2, \dots, m$, isto é

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}. \quad (3)$$

Para cada α , a representação gráfica de $\ln[\beta_i(d\alpha/dT)_{\alpha,i}]$ em função de $1/RT_{\alpha,i}$ é uma reta cuja inclinação pode ser usada para estimar a energia de ativação E_α [1].

Os métodos isoconversionais integrais são baseados na integração da equação (2):

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{1}{f(w)} dw = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-z)}{z^2} dz, \quad (4)$$

onde $x = E/RT$ e a integral $g(\alpha)$ é denominada modelo cinético integral [5]. Supondo que o início da reação ocorra em uma temperatura onde a velocidade é extremamente lenta o limite

* IC - PROPe/CDC-Fundunesp **IC - Pibic/RT-CNPq

inferior da integral da temperatura pode ser considerado igual a zero, obtendo-se assim a integral exponencial calculada entre x e infinito [4].

A integral exponencial no lado direito da equação (4), conhecida como integral de temperatura, não possui solução analítica, sendo calculada por métodos numéricos ou por diferentes aproximações analíticas [4]. Utilizando a aproximação de Doyle [1,3]:

$$\int_x^\infty \frac{\exp(-z)}{z^2} dz \approx \exp(-5.330 - 1.052x) \quad (5)$$

obtem-se a equação proposta por Ozawa para determinar a energia de ativação:

$$\ln \beta_i = \ln \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{g(\alpha)R} \right) - 5.330 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (6)$$

Neste caso, para cada α a representação gráfica de $\ln \beta_i$ em função de $1/RT_{\alpha,i}$ é uma reta cuja inclinação pode ser usada para estimar a energia de ativação E_α .

Um método isoconversional não linear é obtido quando se utiliza a seguinte aproximação para a integral de temperatura [5]:

$$\int_x^\infty \frac{\exp(-z)}{z^2} dz \approx \frac{\exp(-x)}{x} Q(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \frac{x^3 + 14x^2 + 46x + 24}{x^4 + 16x^3 + 72x^2 + 96x + 24} \quad (7)$$

A energia de ativação para cada α é obtida com a minimização da seguinte soma de quadrados:

$$S(E_\alpha, B_\alpha) = \sum_{i=1}^n \left[\beta_i - \frac{\exp(B_\alpha - E_\alpha z_i)}{z_i} Q(E_\alpha z_i) \right]^2, \quad (8)$$

onde a energia de ativação é em kJ/mol, $z_i = 10^3 / RT_{\alpha,i}$ e $B_\alpha = \ln[10^3 A_\alpha / Rg(\alpha)]$. Os valores iniciais são selecionados como sendo a inclinação e o coeficiente angular de

$$\ln(\beta_i z_i) = B_\alpha^{(0)} - E_\alpha^{(0)} z_i \quad (9)$$

Neste trabalho os métodos isoconversionais foram aplicados a curvas de conversão ($\alpha - T$) com a energia de ativação variando segundo a equação $E = 250 + 65 \ln(1 - \alpha)$, em kJmol^{-1} , e com $\ln A = 0.25E - 5$ (min^{-1}), como foi proposto em [2]. Considerou-se ainda o modelo cinético $f(\alpha) = 1 - \alpha$ e as razões de aquecimento $\beta = 1, 2, 5, 10, 15$ e 20 K min^{-1} . Para α variando de 0.05 a 0.95 com passo 0.05, os valores de T foram encontrados como sendo a solução numérica da equação $g(\alpha) - (AE/\beta R)I(x) = 0$ sendo $x = E/RT$ e $I(x)$ a integral de temperatura da equação (4).

A Figura 1 mostra as curvas de conversão e a Figura 2, os erros relativos para as estimativas da energia de ativação, definidos por $\varepsilon = (E - \hat{E})/E$, sendo \hat{E} a estimativa da energia de ativação e E o correspondente valor exato.

Observa-se que o método diferencial de Fridman gerou boas estimativas para a energia de ativação. Entretanto os erros obtidos com o método diferencial de Friedman foram maiores do que os erros dos métodos integrais. Além disso, os menores erros foram obtidos com o método não linear.

A diferença entre os métodos diferencial e integral pode ser atribuída ao cálculo das derivadas, o qual teve de ser realizado numericamente. A diferença entre o método de Ozawa e o método não linear pode ser atribuída à qualidade da aproximação da integral de temperatura. Assim, considerando-se que na prática também existe a influência de erros experimentais sugere-se a adoção dos métodos isoconversionais integrais para o estudo da cinética não isotérmica.

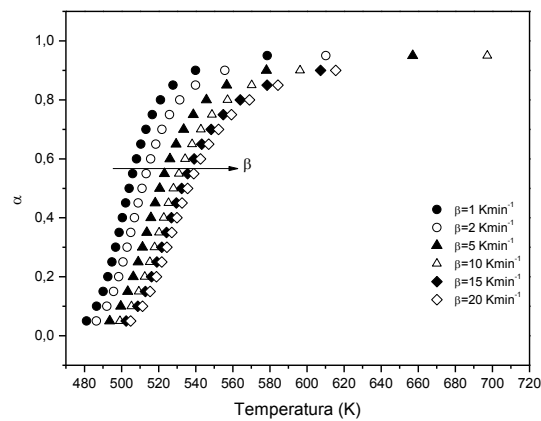


Fig.1. Curvas $\alpha - T$ simuladas supondo os seguintes parâmetros cinéticos: $E = E_0 + 65\ln(1 - \alpha)$, $E_0 = 250 \text{ kJmol}^{-1}$, $\ln A = 0.25E - 5$ (A em min^{-1}), $f(\alpha) = 1 - \alpha$ e $\beta = 1, 2, 5, 10, 15$ e 20 K min^{-1}

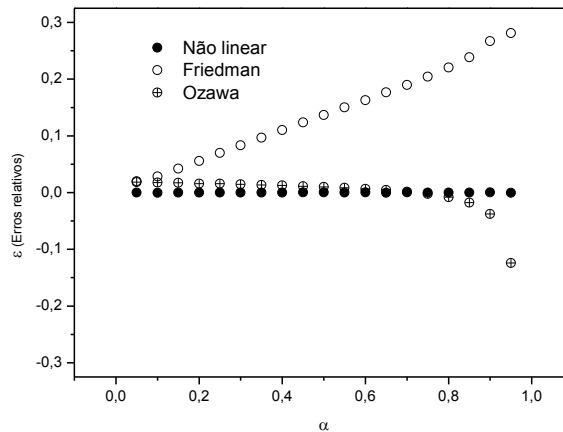


Fig.2. Erros relativos ϵ das estimativas da energia de ativação obtidas com o método diferencial de Friedman e com os métodos integrais de Ozawa e não linear

Palavras-chave: *Método Diferencial de Friedman, Métodos Isoconversionais Integrais, Cinética Não-Isotérmica.*

Referências

- [1] P. Budrugaec, Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy: I. Theoretical Background, *J. Therm. Anal. Cal.* vol. 63, pp. 457- 463, (2001).
- [2] J. M. V Capela; M. V Capela C. A Ribeiro, Rational Approximations of the Arrhenius Integral Using Jacobi Fractions and Gaussian Quadrature. *J Math Chem*, vol. 45, pp.769-775, (2009).
- [3] Criado, J. M.; Sánchez-Jiménez, P. E.; Pérez-Maqueda, L.A., Critical Study of the Isoconversional Methods of Kinetic Analysis, *J. Therm. Anal. Cal.* , v. 92, p. 199- 203, 2008.
- [4] J. H., Flynn, The ‘Temperature Integral’ – Its use and abuse. *Thermochimica Acta*, vol.300, pp. 83-92, (1997).
- [5] A. K. Galwey, Brown, M. E., “Thermal Decomposition of Ionics Solids”, 1st ed., Amsterdan: Elsevier, 1999.