

# A Cinética de Reações em Estado Sólido

Flávio M. Vichi\* (PQ)<sup>1</sup>, Jones L. Soares (PG)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Butantã – São Paulo – SP

[jones@iq.usp.br](mailto:jones@iq.usp.br)

Palavras Chave: estado sólido, modelo cinético, energia de ativação.

## Abstract

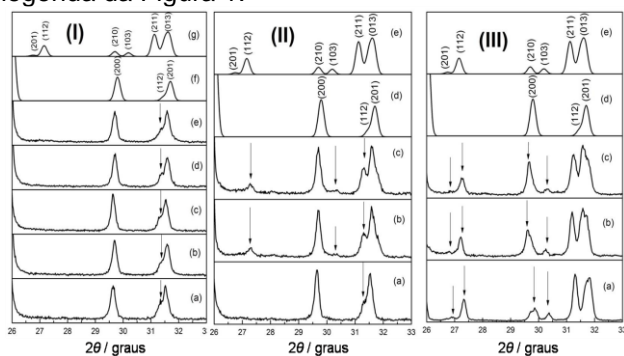
The Kinetics of Solid State Reactions. A new mathematical model is developed from experimental data reaction between SrCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. The three processes are highlighted in the sigmoid curve.

## Introdução

O estudo consiste na determinação do grau de avanço da reação a partir da perda de massa. O grau de avanço da reação é colocado na dependência de tempo e temperatura sempre em ordem crescente. Para isso faz-se a raiz quadrada do grau de avanço relativo em função do tempo ( $t$ ) e depois em função da temperatura ( $T$ ). O produto das duas funções fornece o grau de avanço relativo ( $\xi_{rel}$ ) em função de tempo e temperatura (equação 1) e sua derivada em relação ao tempo fornece a velocidade de reação,  $v$  (equação 2).

## Resultados e Discussão

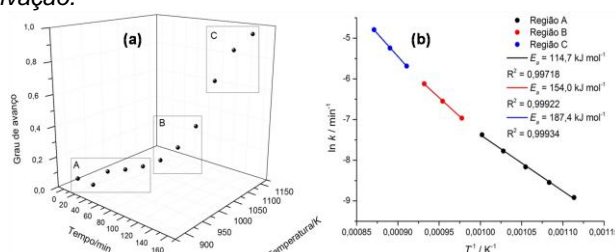
Os valores de tempo e temperatura para a condução dos experimentos estão descritos na legenda da Figura 1.



**Figura 1.** Difratomogramas dos silicatos aquecidos em diferentes temperaturas. As figuras I, II e III correspondem às regiões A, B e C da figura 4.2, respectivamente. Difratomogramas (I): (a) 625°C por 10 min.; (b) 650°C por 20 min.; (c) 675°C por 30 min.; (d) 700°C por 45 min.; (e) 725°C por 60 min.; (f) SrCO<sub>3</sub> JCPDS 01-071-2393; (g)  $\alpha'$ -Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> JCPDS 39-1256. Difratomogramas II: (a) 750°C por 75 min.; (b) 775°C por 90 min.; (c) 800°C por 105 min.; (d) SrCO<sub>3</sub> JCPDS 01-071-2393; (e)  $\alpha'$ -Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> JCPDS 39-1256. Difratomogramas III: (a) 825°C por 120 min.; (b) 850°C por 135 min.; (c) 875°C por 150 min.; (d) SrCO<sub>3</sub> JCPDS 01-071-2393; (e)  $\alpha'$ -Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> JCPDS 39-1256.

$$\xi_{rel} = \left( B_0 + \frac{B}{1 + 10^{b'-bT}} \right) \left( A_0 + \frac{A}{1 + 10^{a'-at}} \right) \quad (\text{equação 1})$$

$$v = \left( B_0 A + \frac{AB}{1 + 10^{b'-bT}} \right) \frac{10^{a'-at} a \ln 10}{(1 + 10^{a'-at})^2} \quad (\text{equação 2})$$



**Figura 2.** (a) Variação do grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura. A curva é do tipo sigmóide. (b) Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para a formação do Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. As regiões A (preto), B (vermelho) e C (azul) são destacadas na Figura 2(a).

No gráfico do grau de avanço em função de tempo e temperatura [Figura 2(a)] pode-se visualizar três regiões (A, B e C) que correspondem a I, II e III da Figura 1, respectivamente e estão associados aos processos de formação, nucleação e cristalização, respectivamente. Os valores de constante cinética foram obtidos a partir da equação (3).

$$k' = a 10^{-a'} \ln 10 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{bT} \quad (\text{equação 3})$$

A equação (1) foi gerada a partir do software Origin2016 (32-bit) e os parâmetros dessa equação e das equações (2) e (3) são dados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros das equações (1), (2) e (3)

Parâmetro	Valor	Precisão
A	0,7777	± 0,0273
A <sub>0</sub>	0,2749	± 0,0120
B	0,7768	± 0,0270
B <sub>0</sub>	0,2754	± 0,0116
a / min <sup>-1</sup>	0,0244	± 0,0027
b / K <sup>-1</sup>	0,0146	± 0,0016
a'	2,6212	± 0,0068
b'	15,750	± 0,0065

A divisão da curva sigmóide em três etapas já foi descrita na literatura<sup>1</sup>, embora a interpretação dessas regiões seja um pouco diferente daqui.

## Conclusões

As constantes cinéticas determinadas pela equação (3) apresentam valores da ordem de grandeza encontrados na literatura<sup>2</sup>.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

<sup>1</sup> Galwey, A. K. *Chemistry of Solids*. Butler & Tanner Ltd.: London, 1967.

<sup>2</sup> Lu, C-H; Wi, P-C. *J. Alloys Compd.* **2008**, 466, 457.