

André Silva Pimentel e Graciela Arbilla

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Centro de Tecnologia - Bloco A - Sala 408 - Cidade Universitária - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 11/3/97; aceito em 3/9/97

**THERMAL ANALYSIS KINETICS FOR NON-ISOTHERMAL REACTIONS OF SOLIDS.** In this work, a computer program called Thermal Kinetics was implemented to simulate thermal analysis experiments by numerical integration of the kinetics equations. The computer program was tested in two different examples: non-isothermal transformation of a Cu-Al alloy and non-isothermal decomposition of calcium oxalate monohydrated. In spite of the rather crude approximations of the model, the simulated profiles are very similar to the experimental curves. Both, the  $d\alpha/dt$  and the  $d\alpha/dT$  profiles reproduce the experimental transition temperatures with an error smaller than 25%.

**Keywords:** thermal analysis; solids; non-isothermal kinetics.

## INTRODUÇÃO

A análise térmica inclui uma série de técnicas nas quais uma propriedade do material (área superficial, porosidade, calor específico, tamanho da partícula, etc.) é medida em função do tempo ou da temperatura num sistema com um regime de temperatura controlado.

A análise térmica pode ser realizada em condições isotérmicas ou em condições não-isotérmicas. Os resultados deverão ser expressos como a fração decomposta de sólido ou conversão da transformação ( $\alpha$ ) em função da temperatura ou do tempo, já que não é possível considerar o termo da concentração para o estudo cinético de sólidos.

A forma em que a decomposição do sólido acontece é, em geral, complexa e pode ser descrita através de um modelo. Existem vários modelos para representar transformações de sólidos baseados em diferentes idéias teóricas ou empíricas. Cada um desses modelos pode ser expresso matematicamente por uma função  $f(\alpha)$ <sup>1,2</sup>. Alguns modelos e suas funções correspondentes estão mostrados na Tabela 1. Entretanto, é errado identificar uma determinada equação matemática com um modelo, já que mais de um modelo pode, eventualmente, apresentar a mesma função matemática<sup>1-3</sup>. A análise dos resultados experimentais de  $\alpha$  em função do tempo ( $t$ ), num sistema isotérmico, poderá indicar qual a forma matemática da função  $f(\alpha)$ <sup>1-4</sup>, conforme a equação geral (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

onde  $\alpha$  é a extensão da conversão,  $t$  é o tempo,  $T$  é a temperatura,  $k(T)$  é o coeficiente de velocidade de conversão, e  $f(\alpha)$  é a função que representa o modelo da reação. A dependência do coeficiente de velocidade de conversão com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius (2):

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $R$  é a constante dos gases, e  $T$  é a temperatura. Nesse caso,  $d\alpha/dt$  deverá ser medida em diferentes temperaturas. Contudo, a maior

parte das reações acontecem com absorção ou liberação de calor, o qual afeta a temperatura do sistema. Esta é uma das razões pela qual resulta mais conveniente trabalhar em condições não-isotérmicas controladas. Sendo assim, condições não-isotérmicas são freqüentemente utilizadas em experimentos como termogravimetria, termogravimetria diferencial, calorimetria diferencial de varredura e análise térmica diferencial. Nesses experimentos, uma mudança numa propriedade extensiva do sistema é medida em função da temperatura ( $T$ ).

Para um experimento não-isotérmico, o comportamento cinético do sistema pode ser expresso pela equação (3):

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $\beta = dT/dt$ ). Assume-se, em geral, que é imposto ao sistema um aquecimento linear e que a temperatura muda conforme a relação:  $T = T_0 + \beta t$ .

Assim, os parâmetros cinéticos,  $A$  e  $E_a$ , poderão ser determinados a partir de medidas de  $d\alpha/dt$ , desde que se conheça a função  $f(\alpha)$ . Por sua vez, a função  $f(\alpha)$  deverá ser identificada a partir de dados experimentais  $\alpha-T$  ou  $\alpha-t$ , sendo que cada tipo de reação dá origem a um pico característico<sup>1,3</sup>.

O método tem duas desvantagens<sup>5</sup>: 1) a influência da temperatura e da conversão são estudadas simultaneamente, entretanto existe uma clara interação entre elas, já que a velocidade da transformação é função da temperatura, do tempo e das conversões  $\alpha$ ; 2) algumas vezes, decomposições de sólidos, mesmo em reações aparentemente simples, devem ser descritas assumindo-se dois passos de controle na taxa de reação.

O método que tem sido proposto<sup>5</sup> para separar a influência da temperatura e da conversão, e quantificar as diferenças entre experimentos isotérmicos e não isotérmicos é mostrar graficamente  $\alpha-T-t$ , ou seja, a variação da conversão, da temperatura e do tempo simultaneamente.

Este trabalho tem por objetivo propor uma metodologia para simular transformações não-isotérmicas de sólidos, como ligas metálicas e sólidos hidratados, a fim de visualizar as diferenças entre alguns modelos e apresentações dos resultados. As derivadas  $d\alpha/dt$  e  $d\alpha/dT$  são expressas por equações diferenciais obtidas a partir do modelo químico e da função  $f(\alpha)$  proposta. As simulações foram feitas utilizando parâmetros de Arrhenius para exemplos freqüentemente citados na literatura<sup>6-9</sup> e os resultados calculados foram comparados com as curvas experimentais de varredura.

E-mail: pimentel@iq.ufrj.br

## METODOLOGIA

Dados de análise térmica<sup>6-9</sup> foram utilizados para a modelagem cinética de processos complexos de transformações não-isotérmicas de sólidos. Em particular, a cinética de uma reação reversível de primeira ordem (em cinética do estado sólido, este modelo é também conhecido como Modelo de Mampel):



pode ser descrita matematicamente por um sistema de equações diferenciais ordinárias (5, 6):

cinética isotérmica:

$$\frac{d\alpha_A}{dt} = -\frac{d\alpha_B}{dt} = k_+(T)(1-\alpha_A) - k_-(T)(1-\alpha_B) \quad (5)$$

cinética não-isotérmica:

$$\beta \frac{d\alpha_A}{dT} = -\beta \frac{d\alpha_B}{dT} = k_+(T)(1-\alpha_A) - k_-(T)(1-\alpha_B) \quad (6)$$

O modelo matemático e os métodos computacionais para descrever um processo deste tipo já foram descritos detalhadamente na literatura<sup>10-15</sup>. Neste artigo foi utilizada uma metodologia semelhante à dos trabalhos anteriores realizados no nosso laboratório<sup>10-12</sup>. Entretanto utilizou-se o programa Thermal Kinetics desenvolvido no nosso grupo e que utiliza uma sub-rotina desenvolvida recentemente por L. R. Petzold e colaboradores<sup>13</sup>.

A dependência das conversões com relação à temperatura foi utilizada para simular as curvas de análise térmica de acordo com as equações 7 e 8 :

$$I(T) = Q \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (7)$$

$$I(T) = Q \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \quad (8)$$

onde  $I(T)$  é a intensidade do pico da curva da análise térmica que é proporcional a taxa de reação ( $d\alpha/dt$  ou  $d\alpha/dT$ ) por um fator  $Q$  (J/mol) que é por simplicidade assumido ser o efeito térmico<sup>4</sup>. Entretanto, as expressões para  $d\alpha/dt$  e  $d\alpha/dT$  estão dadas pelas equações 1 e 3, respectivamente.

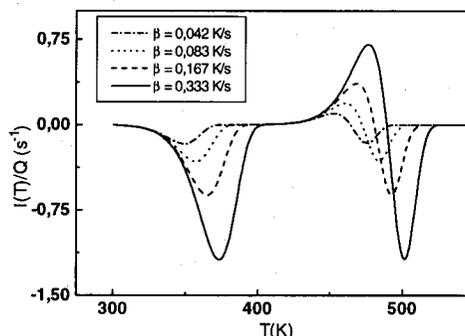
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram resolvidos dois exemplos, utilizando dados da literatura<sup>8-9</sup> e o modelo de Mampel de ordem  $n$  (Tabela 1).

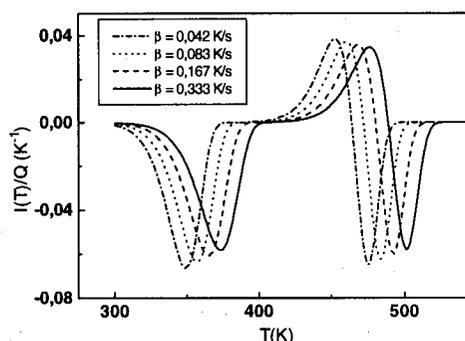
**Tabela 1.** Conjunto de modelos alternativos de reação aplicados para descrever transformações térmicas de sólidos.

Modelo da Reação	$f(\alpha)$
Lei das Séries	$4\alpha^{3/4}$
	$3\alpha^{2/3}$
	$2\alpha^{1/2}$
Difusão Unidimensional Mampel	$(2/3)\alpha^{-1/2}$
	$(1/2)\alpha^{-1}$
Avrami-Erofeev	$(1-\alpha)^n$
	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Difusão Tridimensional	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	$(2/3)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
	$3(1-\alpha)^{2/3}$
Contração de Esfera	$2(1-\alpha)^{1/2}$
Contração de Cilindro	

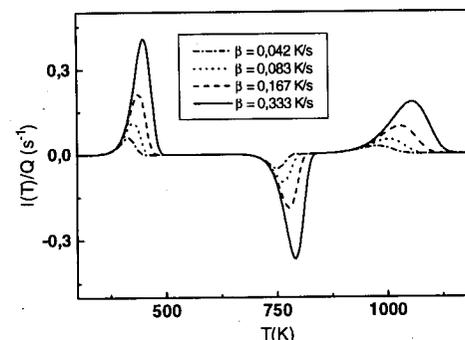
Foram feitas simulações em condições não-isotérmicas, para se observar as diferenças na utilização das equações 1 e 3, e a utilização de duas funções  $f(\alpha)$ . Este assunto tem sido muito discutido na literatura pois muitos autores utilizam a equação 1 e outros utilizam a equação 3, sugerida por Brown et al.<sup>1</sup>. Os resultados são apresentados nas figuras 1 e 2 para a liga de Cu-Al e nas figuras 3, 4 e 5 para o oxalato de cálcio monohidratado.



**Figura 1.** Simulação das transições de fase não-isotérmicas da liga metálica Cu-Al (19% Al), obtida utilizando o Modelo de Mampel ( $n = 1$ ) e as derivadas da taxa de reação  $d\alpha/dt$  definidas pelas equações 1 e 7.



**Figura 2.** Simulação das transições de fase não-isotérmicas da liga metálica Cu-Al (19% Al), obtida utilizando o Modelo de Mampel ( $n = 1$ ) e as derivadas da taxa de reação  $d\alpha/dT$  definidas pelas equações 3 e 8.



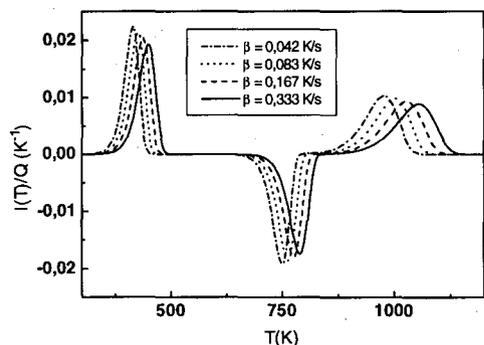
**Figura 3.** Simulação da decomposição não-isotérmica do oxalato de cálcio monohidratado, obtida utilizando o Modelo de Mampel ( $n = 1$ ) e as derivadas da taxa de reação  $d\alpha/dt$  definidas pelas equações 1 e 7.

### Exemplo 1 - Liga Metálica de Cu-Al

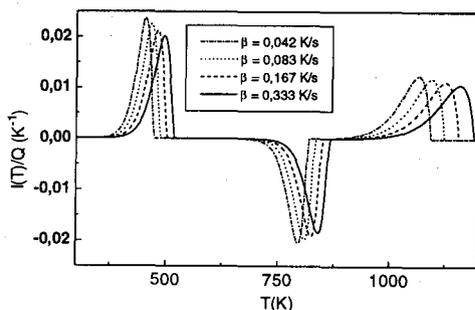
Este exemplo foi estudado experimentalmente por Varschavsky<sup>8</sup> para três composições de liga Cu-Al. Os parâmetros de Arrhenius não-isotérmicos estão mostrados na tabela 2 e o mecanismo da transformação é mostrado logo abaixo (9). A simulação deste exemplo foi feita para se observar o efeito da taxa de aquecimento  $\beta$  na temperatura de transição.

**Tabela 2.** Parâmetros de Arrhenius utilizados para a simulação das transições de fase da liga metálica de Cu-Al.

%Al	$E_1$ (kJ/mol)	$A_1 \times 10^{10}$ s <sup>-1</sup>	$E_2$ (kJ/mol)	$A_2 \times 10^{10}$ s <sup>-1</sup>	$E_3$ (kJ/mol)	$A_3 \times 10^{10}$ s <sup>-1</sup>
19	87,7	4,6	148,6	2,6	150,1	2,0
13	89,6	6,7	161,9	6,0	159,8	3,8
6,5	93,5	17,0	180,3	35,0	179,1	26,0



**Figura 4.** Simulação da decomposição não-isotérmica do oxalato de cálcio monohidratado, obtida utilizando o Modelo de Mampel ( $n = 1$ ) e as derivadas da taxa de reação  $d\alpha/dT$  definidas pelas equações 3 e 8.



**Figura 5.** Simulação da decomposição não-isotérmica do oxalato de cálcio monohidratado, obtida utilizando o Modelo de Mampel de ordem fracionária ( $n$  da Tabela 3) e as derivadas da taxa de reação  $d\alpha/dT$  definidas pelas equações 3 e 8.

Transições de fase:

fase 1  $\rightarrow$  fase 2  $\rightarrow$  fase 3  $\rightarrow$  fase 4 (9)

Na figura 1 são mostrados os resultados de  $I(T)/Q$  calculado segundo a equação 7, com dados obtidos pela integração da equação 1. A curva representa a derivada da taxa de reação com o tempo ( $d\alpha/dt$ ) em função da temperatura do sistema. Neste caso, o acréscimo da temperatura foi introduzido no código computacional a fim de corrigir as constantes de velocidade  $k(T)$  para as diferentes temperaturas ao longo do experimento. Já a figura 2 mostra os resultados calculados usando a equação 8 com dados obtidos pela integração da equação 3. A curva representa a derivada da taxa de reação com a temperatura ( $d\alpha/dT$ ) em função da temperatura do sistema. Os resultados desta segunda modelagem apresentam um razoável acordo com os dados experimentais de Varschavsky<sup>8</sup> tanto no que se refere à localização das temperaturas de transição como no formato das curvas.

Comparando-se as figuras 1 e 2, pode-se observar que a localização do máximo e dos mínimos coincidem, e que taxas de aquecimentos ( $\beta$ ) maiores produzem um deslocamento dos picos para a região de mais alta temperatura assim como um aumento na largura dos mesmos. Os máximos e mínimos das

curvas correspondem às temperaturas de transição de fase. Cada pico, positivo ou negativo, representa uma etapa da reação. A representação dos picos com valores positivos ou negativos é arbitrária e depende da função que está sendo representada ( $\alpha_A$  ou  $\alpha_B$ ) nas equações 5 e 6. Para cada pico negativo ( $\alpha$  do reagente) existirá um pico positivo ( $\alpha$  do produto).

Quanto a intensidade e o formato dos picos representados nas figuras 1 e 2, são diferentes porque estão sendo representadas diferentes quantidades: a figura 1 fornece uma medida do gradiente da conversão  $\alpha$  com o tempo e a figura 2 fornece uma medida do gradiente da conversão  $\alpha$  com a temperatura. Isso fica mais evidente na tabela 3 onde são mostrados os valores de  $d\alpha/dt$  e  $d\alpha/dT$  para o primeiro mínimo, a relação entre os dois valores é o fator  $\beta$ . A diferença entre os valores obtidos nas colunas  $d\alpha/dt$  e  $(d\alpha/dT) \times \beta$  está mostrada na última coluna da tabela e é devida às aproximações do método numérico de integração. Assim, as curvas representam duas magnitudes diferentes, relacionadas através de uma função e da taxa de aquecimento que, neste caso particular, é uma constante.

**Tabela 3.** Comparação entre os valores  $d\alpha/dt$  e  $d\alpha/dT$  calculados para a primeira transição de fase da liga Cu-Al (19% Al).

$\beta$ (K/s)	$d\alpha/dt$	$(d\alpha/dT)$	$(d\alpha/dT) \times \beta$	$\Delta$ (%)
0,042	0,12968	0,05015	0,12537	3,32
0,083	0,24726	0,04793	0,23965	3,08
0,167	0,47082	0,04572	0,45720	2,89
0,333	0,89536	0,04349	0,86980	2,85

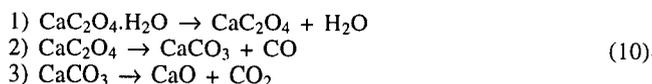
### Exemplo 2 - Decomposição de Oxalato de Cálcio Monohidratado

A decomposição térmica do oxalato de cálcio monohidratado é freqüentemente utilizada como uma "reação modelo" para analisar modelos cinéticos e verificar técnicas experimentais. Muitos destes estudos foram resumidos nos artigos de Dollimore<sup>9a</sup> e de Ceipidor et al.<sup>9b</sup>. Os parâmetros de Arrhenius não-isotérmicos estão mostrados na tabela 4 e o mecanismo da decomposição é mostrado logo abaixo (10). A simulação deste exemplo foi feita para se observar o efeito da taxa de aquecimento  $\beta$  na temperatura de transição e, também, para notar as diferenças do Modelo de Mampel de ordem 1 e o de ordem fracionária.

**Tabela 4.** Parâmetros de Arrhenius utilizados para a simulação da decomposição do oxalato de cálcio monohidratado, onde  $n$  é a ordem da reação.

Reação	A (s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	n
1	$1,87 \times 10^8$	86,5	0,619
2	$3,04 \times 10^{14}$	246,7	0,696
3	$2,60 \times 10^8$	212,9	0,443

As reações químicas propostas são:



Pelas figuras 3, 4 e 5 pode-se observar, novamente, que os picos foram deslocados para a região de mais alta temperatura quando se utilizam taxas de aquecimento maiores. A figura 3 foi obtida da mesma forma que a figura 1, enquanto que as figuras 4 e 5 foram obtidas da mesma forma que a figura 2.

Pela comparação das figuras 4 e 5, pode-se observar que, neste caso, a função  $f(\alpha)$  não modifica a temperatura em que ocorre a transição, e sim o formato da curva. Os resultados da figura 5 correspondem às condições utilizadas por Ceipidor et al.<sup>7</sup> que obteve os parâmetros de Arrhenius usando a função  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$  com os valores de  $n$  apresentados na tabela 4. Novamente pode-se observar que as curvas  $d\alpha/dt$  e  $d\alpha/dT$  apresentam formatos diferentes relacionadas pela taxa de aquecimento  $\beta$ .

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram simuladas as curvas de análises térmicas para as transições de fase da liga metálica Cu-Al e para a decomposição do oxalato de cálcio monohidratado. As curvas calculadas foram obtidas de duas formas diferentes: a) a partir da derivada da taxa de reação com o tempo  $d\alpha/dt$ , e b) a partir da derivada da taxa de reação com a temperatura  $d\alpha/dT$ . Em ambos os casos foram utilizados os parâmetros de Arrhenius obtidos experimentalmente. As curvas obtidas por integração das equações 1 e 3 mostram um acordo razoável com as curvas experimentais obtidas por ajuste dos dados termogravimétricos experimentais das referências 8 e 9. As curvas calculadas possuem o mesmo comportamento que as curvas experimentais. Em geral observa-se que a temperatura de transição calculada é sempre menor que a experimental. A diferença pode ser estimada em menos que 25% e é devida, principalmente, ao fato de que se considerou que a temperatura do sistema fosse igual a temperatura do compartimento onde ocorre a reação.

Na descrição dos sistemas foram realizadas várias aproximações e simplificações: a) que a equação de Arrhenius é apropriada para reproduzir a dependência da constante de velocidade com a temperatura; b) que os processos cinéticos acontecem numa única etapa; c) que a temperatura do sistema é uniforme e igual à temperatura do compartimento onde ocorre a reação, não existindo gradientes nem fluxos de matéria e energia, simplificação essa que compromete os resultados; d) que as reações são termoneutras e/ou que o calor liberado/absorvido no processo químico não modifica a temperatura do sistema; e) que a influência da pressão dos produtos gasosos é desprezível; f) que processos heterogêneos complexos podem ser representados por uma cinética simples para auxiliar na interpretação de resultados. Mesmo com estas aproximações e simplificações, o modelo mostrou-se útil no acompanhamento de experimentos de análise térmica como calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria, termogravimetria diferencial, etc., pois auxilia na interpretação dos resultados experimentais, possibilitando a utilização de diferentes funções  $f(\alpha)$  e a comparação da modelagem teórica com os dados de laboratório. A simulação é rápida, e sendo assim possibilita que se ganhe muito tempo na análise dos experimentos de laboratório. Como já foi mencionado, uma função matemática pode estar associada a mais de um modelo cinético. Entretanto, a escolha do modelo que melhor representa o processo deverá ser feita após a análise de um grande número

de sistemas em diversas condições. A utilidade e validade do modelo para explicar um sistema é demonstrada pela sua habilidade para reproduzir dados experimentais e para prever o seu comportamento em condições diferentes daquelas em que o modelo foi originalmente proposto.

O fato de que as curvas calculadas usando a equação 3, coincidem razoavelmente com as curvas experimentais, tanto no formato como na localização das temperaturas de transição (dentro do erro já discutido) demonstra que o processo observado experimentalmente é devido, principalmente, aos fenômenos descritos por essa equação. Já as curvas calculadas usando a equação 1, explicam o fenômeno experimental e reproduzem as temperaturas de transição em forma aproximada. As diferenças de formato entre as curvas obtidas por integração das equações 1 e 3 é devida ao fato de que estão sendo representadas quantidades físicas diferentes,  $d\alpha/dt$  e  $d\alpha/dT$ , respectivamente. As curvas diferem no fator  $\beta$  que é a taxa de aquecimento. Os dados experimentais informados na literatura geralmente correspondem a valores de  $d\alpha/dT$ .

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento da CAPES e FAPERJ.

## REFERÊNCIAS

1. Brown, M. E.; Dollimore, D.; Galwey, A. K.; *Reactions in the Solid State; Comprehensive Chemical Kinetics*, V. 22, Elsevier, Amsterdam, 1980.
2. Sestak, J.; *Thermophysical Properties of Solids; Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. XIID, Elsevier, Amsterdam, 1984.
3. Dollimore, D.; *Thermochim. Acta* **1992**, 203, 7.
4. Vyazovkin, S.; Linert, W.; *Int. Rev. Phys. Chem.* **1995**, 14, 2, 355.
5. Salvador, A. R.; Calvo, E. G.; *Thermochim. Acta* **1992**, 203, 67.
6. Vyazovkin, S.; Linert, W.; *Int. J. Chem. Kinetics* **1995**, 27, 73.
7. Vyazovkin, S.; Linert, W.; *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 392.
8. Varschavsky, A.; *Thermochim. Acta* **1992**, 203, 391.
9. a) Dollimore, D.; *Thermochim. Acta* **1987**, 117, 331. b) Ceipidor, U. B.; Bucci, R.; Magri, A. D.; *Thermochim. Acta* **1992**, 203, 137.
10. Fonseca, A. de A.; Campinho, M. A.; Côrrea, S. M.; Arbilla, G.; *Quím. Nova* **1996**, 19, 108.
11. Fonseca, A. de A.; Campinho, M. A.; Côrrea, S. M.; Arbilla, G.; *Quím. Nova* **1996**, 19, 361.
12. Pimentel, A. S.; Arbilla, G.; *Quím. Nova* **1997**, 20, 252.
13. Brenan, K. E.; Campbell, S. L.; Petzold L. R.; *Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential Algebraic Equations (Classics in Applied Mathematics, 14)*; Published by Society for Industrial & Applied, 1996.
14. Gear, C. W.; *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*; Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1971.
15. Hindmarsh, A. C.; *ACM Sigmum Newsletter* **1980**, 15, 10.