

Resumo do Capítulo 2

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos e temas que serão tratados no trabalho. Para um bom entendimento das questões que se desenvolvem nos capítulos futuros resulta imprescindível a leitura das seções (2.2), Equação fundamental da cinética das reações, (2.4), a Lei de Arrhenius, (2.5), O modelo de JMAK, (2.6), os epígrafes onde se descrevem os métodos de análise da cinética não isotérmica e o conceito da integral de temperaturas e a seção (2.7), onde explica-se a regra de adição e os métodos que se derivam da mesma.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Cinética das Reações

2.1.1 Definição de fases

Antes de discutir e analisar as variáveis e equações mais importantes nas transformações de fase é importante definir o que vem a ser uma fase.

Fase: *Um conjunto de átomos ou moléculas que atingiu o equilíbrio sob dadas condições externas consiste em uma ou mais regiões homogêneas e fisicamente distintas denominadas fases. Cada região pode ser distinguida por um comum conjunto de parâmetros que define as propriedades intrínsecas como a densidade, composição etc.. Duas fases são distinguíveis se elas representam diferentes estados de agregação, diferentes arranjos estruturais no sólido e têm diferentes composições[1].*

Uma definição mais general de fase dada por Guggenheim é [2]:

Um sistema heterogêneo e composto por certo número de partes homogêneas denominadas fases, sendo que cada uma delas pode ser descrita especificando-se certo número de propriedades.

A diferença mais importante entre as duas definições é que enquanto a definição de Christian supõe a existência de uma interface entre duas fases distintas, em a definição de Guggenheim a interface não é necessária e pode ser considerada como sendo outra fase.

Em uma análise sobre as fases duas perguntas podem ser feitas:

- 1) Por que ocorre uma dada transformação de fase?
- 2) Qual é o mecanismo da transformação? ou De que maneira acontece uma transformação de fase?

Para responder a primeira questão é necessária a investigação dos estados de equilíbrio do sistema. A teoria formal do equilíbrio desenvolvida por William Gibbs (1876/1878) [3,4] é

expressa em termos de parâmetros termodinâmicos macroscópicos. O problema, em função da teoria se enfoca na avaliação destes parâmetros partindo das propriedades de átomos e moléculas.

A segunda questão fundamental tenta responder como é que as transformações ocorrem. Neste caso os métodos da termodinâmica clássica são mais limitados já que as transformações de fase são “*câmbios naturais*”. As teorias apropriadas são essencialmente teorias cinéticas e alguns modelos dos processos atômicos envolvidos ficam implícitos em qualquer tratamento.

Claro está que a elaboração de tais modelos pressupõe uma descrição aceitável da estrutura das fases envolvidas. Do ponto de vista cinético, é fundamental incluir os defeitos cristalinos tais como lacunas, discordâncias, contornos de grão e outros que desempenham um papel essencial nos mecanismos das transformações de fases.

Qualquer transformação de fase requer algum tipo de rearranjo na estrutura atômica, no entanto em sólidos ocorrem processos similares às transformações de fase, mas que estritamente falando não são transformações de fase. Por exemplo, considere a recristalização de um metal deformado ou subsequente crescimento de grão. Neste caso, os átomos assumem novas posições em consequência do desaparecimento de defeitos cristalinos introduzidos pela deformação e não porque a energia de Gibbs seja menor. Os mecanismos envolvidos neste tipo de transformação são em todo similares àqueles responsáveis pelas transformações de fase e, portanto é vantajoso tratá-los todos juntos.

A força motriz para qualquer transformação é a diferença de energia livre G (de Gibbs), entre os estados iniciais e finais. A energia de Gibbs é determinada pelos parâmetros termodinâmicos associadas às regiões envolvidas.

A forma de transformação é muito dependente das pequenas flutuações a partir da situação inicial, e em particular o que acontece com a influência destas flutuações na energia livre G .

Um estado metaestável de um sistema resiste a qualquer flutuação, assim qualquer caminho de transformação levará a um estado de energia livre superior.

Pelo contrário, se qualquer flutuação infinitesimal do sistema é capaz de diminuir a energia livre G , a condição inicial é instável e não há nenhuma barreira para a transformação neste caminho de transformação representado por esta flutuação.

2.1.2 Noções básicas sobre termodinâmica.

O trabalho apresentado nesta tese está mais relacionado com a segunda questão do apartado precedente, no sentido do cálculo dos parâmetros cinéticos das reações e a razão para as

transformações não será examinada. No entanto, é necessário ter presente algumas considerações fundamentais da termodinâmica em relação com o equilíbrio. Pois o principal uso da termodinâmica em a metalurgia física é a predição de quando o sistema alcança o equilíbrio [5].

O estudo das transformações de fase, como o nome sugere, está relacionada com a questão de como uma fase num sistema pode se transformar em outra fase ou em uma mistura delas. A razão pela qual uma transformação ocorre é que o estado inicial do sistema é instável em relação ao estado final. Porém, como medir a estabilidade de um sistema?

Para responder a esta questão a termodinâmica introduz a energia de Gibbs, G , que é a função de estado mais útil no estudo das transformações de fase, pois a maioria das transformações ocorre à pressão constante. A energia de Gibbs é definida como:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

Onde H é a entalpia, S é a entropia e T é a temperatura. A entalpia é uma medida do conteúdo de calor no sistema, sendo esta dada por:

$$H = E + PV \quad (2.2)$$

Onde E é a energia interna do sistema P é a pressão e V é o volume. Quando se trata de sólidos e líquidos em geral PV é muito menor que E de modo que $H \approx E$:

$$G = E - TS + PV \approx E - TS \quad (2.3)$$

Fala-se que um sistema se encontra num estado de equilíbrio quando este estado é o mais estável, ou seja, o sistema não mostra nenhuma tendência a mudar no infinito [5]. Uma importante consequência das leis da termodinâmica clássica é que a pressão e temperatura constantes, num sistema *fechado* (um sistema com massa e composição fixas), estará num estado de equilíbrio estável se o sistema tem o valor mais baixo possível de energia de Gibbs:

$$dG = 0 \quad (2.4)$$

Pode ser visto da definição da energia de Gibbs (2.3) que o estado de maior estabilidade será num estado com o melhor compromisso entre uma baixa entalpia, ou energia interna e alta entropia. Por isso a baixas temperaturas as fases sólidas serão mais estáveis, pois elas têm enlaces (ligações?) atômicos mais fortes, baixas energias E e baixa entropia, o que proporciona um maior ordenamento. A alta temperatura as fases mais estáveis serão os líquidos e gases, pois neste caso predomina o termo $-TS$ na Equação (2.3).

Esta definição de equilíbrio pode ser ilustrada formalmente, pelo diagrama seguinte. No eixo das abscissas estão representadas todas as configurações atômicas possíveis do sistema e no

eixo Y a energia de Gibbs de cada configuração. A configuração “A” representa um estado de equilíbrio estável, pois pequenas mudanças na configuração do sistema não produzem mudanças favoráveis da energia de Gibbs, neste ponto se aplica a Equação (2.4). No ponto “B” também se verifica a igualdade (2.4), pois este ponto é um mínimo local. Porém o valor de G não é o menor valor possível, o que caracteriza um estado de equilíbrio metaestável onde algumas mudanças das variáveis de estado causam mudanças favoráveis de G. Os estados do ponto C, onde $dG=0$, são estados instáveis. A configuração C representa um estado instável do sistema de átomos.

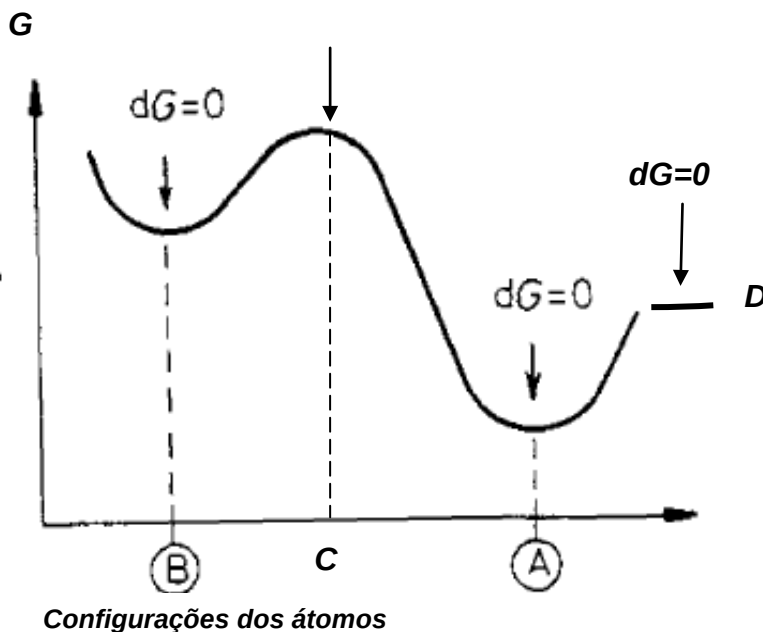


Figura 2.1- Mudanças esquemáticas da energia de Gibbs em função das configurações dos átomos. Configuração A apresenta a menor energia possível e portanto é o estado estável de equilíbrio. A configuração B representa um estado metaestável. A configuração C é de um estado instável [115].

Além das definições anteriores é possível também usar a seguinte interpretação: Para um sistema em equilíbrio que é mantido a pressão, volume e número de moles constantes

$$dG=0$$

Diz-se que este equilíbrio é instável se há variações no estado do sistema tal que:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2.5)$$

A Equação anterior é portanto a condição necessária para que ocorra uma transformação de fase, e neste caso G_2 e G_1 são as energias livres de Gibbs para os estados final e inicial, respectivamente.

Diz-se que este equilíbrio é indiferente se há variações no estado do sistema tal que:

$$\Delta G = 0 \quad (2.6)$$

Os pontos da zona D serão estados desta classe.

Diz-se que este equilíbrio é estável se há variações no estado do sistema tal que:

$$\Delta G > 0. \quad (2.7)$$

Pode-se ainda dizer que, em todo processo natural que ocorra á temperatura e á pressão constante, a diferença de energia de Gibbs entre o estado final e o estado inicial é negativa.

Com o auxilio da primeira lei da termodinâmica mostra-se que:

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (2.7)$$

Na Equação anterior μ_i é o potencial químico do componente i e n_i é o número de moles do componente i. Ou seja, para um dado sistema com i componentes, a energia de Gibbs do sistema é simplesmente o somatório do número de moles de cada componente multiplicado pelo potencial químico daquele componente.

Então a condição de equilíbrio num sistema multifásico pode ser também expressa da seguinte forma:

$$\mu_i^j = \mu_i^k \quad (2.8)$$

A igualdade anterior deve ser certa para toda fase k e j e para todo componente i. E ela significa que para uma dada massa em equilíbrio na qual a temperatura e a pressão são constantes, o potencial químico de um dado componente i é idêntico em todas as fases do sistema.

A resposta para a segunda questão, ou seja: Quanto rápido uma transformação de fase ocorre? Não se responde em a termodinâmica clássica. Algumas vezes os sistemas metaestáveis vivem um curto tempo e outras indefinidamente como o caso do diamante a temperatura e pressão normal. A razão para isso é a presença de um Maximo local C, entre A e B .O estudo da velocidade de transformação pertence a Cinética. Em geral grandes corcundas produzem velocidades de transformação mais lentas.

2.1.3 Reações Homogêneas e Reações Heterogêneas.

Em relação com o problema da estabilidade, Gibbs distingue duas diferentes classes de flutuação, aquelas que correspondem a um rearranjo completo dos átomos dentro de um pequeno volume e as correspondentes a um pequeno rearranjo dos átomos num volume muito grande. Um exemplo do primeiro tipo de flutuações é a formação de gotas de líquido muito

pequenas em um vapor supersaturado . Um exemplo do segundo tipo é uma periódica variação na composição com uma longitude de onda grande dentro de uma solução sólida inicialmente homogênea, como a decomposição espinodal.

A maioria das transformações com as quais estamos mais relacionados pode ser classificada como heterogêneas: Por transformação heterogênea queremos significar num estado intermédio do sistema que pode ser dividido em regiões microscópicas, diferentes, algumas já transformadas e outras não. A transformação se inicia em alguns centros da fase original e este processo é conhecido como nucleação. A teoria clássica da nucleação é formulada em termos do primeiro tipo de nucleação. A causa para uma barreira de energia livre G , é expressa na forma de uma energia livre negativa originada por uma transformação de fase para um novo volume de uma fase mais estável. Essa energia é oposta a uma energia positiva originada na interface das duas fases (a velha e a nova fase). À medida que o volume da região transformada diminui, o termo positivo superficial temporariamente deve dominar ao termo negativo de volume de forma que mudança total da energia positiva. O anterior formalismo não é útil para muito pequenas flutuações, mas é útil para obter uma expressão quantitativa da taxa de nucleação .

Para flutuações localizadas de qualquer tipo, existe um comprimento (tamanho de núcleo) do núcleo para o qual a barreira de energia é máxima. A magnitude desta barreira é quem determina a velocidade de nucleação. Se a energia superficial diminui, a dimensão crítica dos núcleos diminui e também a altura da barreira e, portanto maior quantidade de núcleos se formou num dado volume para o mesmo tempo. No limite a barreira de nucleação desaparece junto com a energia da superfície, ou pelo menos será quase zero, e a fase original será instável. A transformação então será homogênea, ocorrendo em todo lugar do sistema simultaneamente.

A condição para uma transformação homogênea é aparentemente que a energia superficial seja zero ou muito perto de zero. Isso significa que não devem existir câmbios muito abruptos na fronteira entre duas fases

Resumindo:

Reações homogêneas são as que ocorrem numa única fase. Reação em médios gasosos ou em soluções líquida são exemplos de reações homogêneas. Em sólidos a difusão pode ser considerada como uma reação homogênea. Além das anteriores, podem-se considerar a decomposição de certas soluções sólidas dentro de certos limites de temperatura e composição.

A maior parte das transformações de interesse em sólidos é heterogênea. Por transformação heterogênea, entende-se aquela em que, num estágio intermediário, pode-se distinguir regiões transformadas e não transformadas separadas por uma interface bem definida. A

transformação se inicia em determinados locais da fase original por um processo denominado nucleação [115].

As reações heterogêneas dividem-se em dois grandes grupos os quais se distinguem entre si pela forma em que dependem da velocidade da reação, a temperatura, o tempo e a quantidade transformada. Elas são as reações de nucleação e crescimento e as reações martensíticas.

2.1.3.1 Classificação termodinâmica das transformações de fase.

A transformação é dita de primeira ordem se a primeira derivada da função de energia livre de Gibbs apresentar descontinuidades na temperatura de transformação. Caso contrário, a transformação é de ordem mais elevada. Aliás, as transformações de primeira ordem também apresentam descontinuidades na função entalpia versus temperatura. Esse tipo de transformações envolve um tipo substancial de rearranjo dos átomos ou moléculas do sistema. Por exemplo, a ebulição, a sublimação, a solidificação e a maioria das transformações polimórficas.

As transformações de segunda ordem apresentam mudanças estruturais menos acentuadas, e a descontinuidade aparece na curva de calor específico, $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ versus a temperatura. Um exemplo clássico de transformações de segunda ordem é a mudança do estado não superconductor para superconductor. Outra conhecida há mais tempo é a transformação que ocorre na temperatura Curie dos materiais ferromagnéticos.

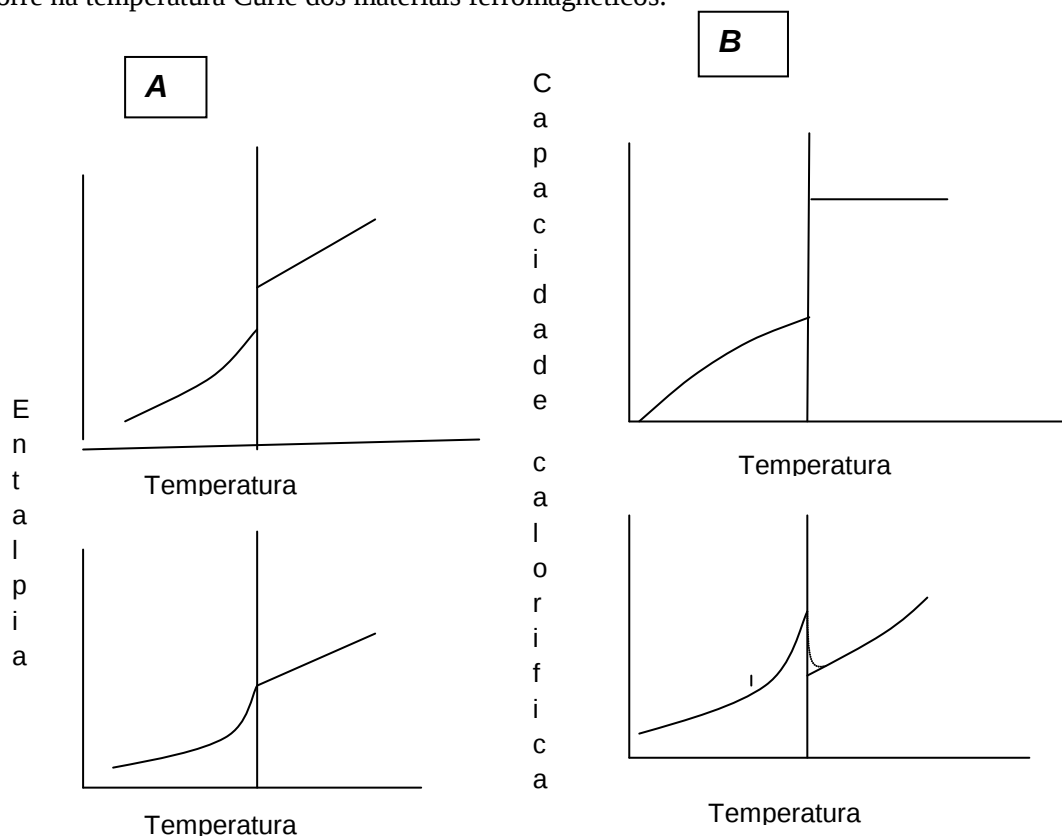


Figura 2.2 Classificação termodinâmica das transformações de fase: A) Transformações de primeira ordem; B) Transformações de segunda ordem e de tipo Lambda[115].

2.1.3 História Térmica

Geralmente nos sistemas onde a temperatura não é constante é necessário descrever as variações de temperatura que tem sofrido o sistema com o passar do tempo. Essa descrição que se oferece mediante uma função da forma $T(t)$ é conhecida como a história térmica do material, onde T é a temperatura e t é o tempo.

No caso mais geral, o estado de uma estrutura depende de sua história térmica completa; e muito poucas vezes de sua recente história. Por exemplo, é muito importante conhecer se o sistema foi austenitizado, recozido ou revenido, fundido ou se sofreu algum tipo de tratamento térmico[6].

O estudo da história térmica de um sistema é objeto de particular estudo na maioria dos sistemas de fase condensada (Polímeros, cerâmicas, materiais compósitos e outros) [7,8].

É muito importante no estudo das transformações de fases poder predizer como será o comportamento de um sistema durante o resfriamento ou aquecimento contínuo (CHT ou CCT) partindo do conhecimento do comportamento do sistema a temperatura constante, diagramas TTT e vice-versa. Por isso o interesse nas pesquisas em investigar a relação da história térmica $T(t)$ com a regra de adição e seu caráter linear [9]. Como o *percurso da reação se modifica quando a história térmica muda*, assim como as propriedades do sistema .

2.1.4 Fração transformada

Para determinar a cinética global de uma reação ou transformação, em geral, mede-se a concentração ou fração volumétrica de certa fase em função do tempo, obtendo-se daí a velocidade de transformação. Muitas vezes se especifica uma variável interna do sistema para monitorar as mudanças micro-estruturais do sistema [6]. Ela pode ser uma variável como a fração de volume, ou seja, a relação entre o volume do sistema transformado V^{β} e o volume sem transformar $V(\alpha)$, mas que ~~seja~~ totalmente transformado, $V^{\beta}/V(\alpha)$ ou o tamanho de grão. Ou também pode ser uma propriedade física como a quantidade de calor absorvido ou cedido pelo sistema, as mudanças de volume, propriedades magnéticas, concentração, dureza e muitas outras. Designando genericamente por $P(t)$ a propriedade física objeto de estudo, então é possível adotar para a fração transformada ($\xi(t)$), as definições seguintes:

$$\xi(t) = V^{\beta}/V(\alpha) \quad [1, \text{pp } 17] \quad (2.9)$$

ou

$$\xi(t) = \frac{\Delta P(t)}{\Delta P(t_{final})} = \frac{P(t) - P(t=0)}{P(t=t_{final}) - P(t=0)} \quad [10,6] \quad (2.10)$$

Onde $P(t)$, $P(t=0)$, $P(t=t_{final})$ são os valores da propriedade física no instante t , no início e no final da transformação, respectivamente.

A questão que naturalmente surge é como descrever a curva de $\xi(t)$ versus t . A teoria cinética de um modo formal se propõe responder esta questão sem entrar em detalhes sobre os mecanismos de reação.

2.2 Equação fundamental da cinética das reações

Todos os tipos de processos cinéticos podem formalmente ser agrupados nos grupos mais importantes seguintes: Transformações de fase, coalescência, crescimento de grão, cristalização e recristalização, entre outros [6].

Com a finalidade de descrever a cinética é necessário subministrar uma variável interna do sistema ξ , a qual deve permitir seguir a evolução e o grau de transformação das mudanças micro-estruturais do sistema. ξ pode ser, como foi mostrado anteriormente a fração transformada, Equação (2.10), relacionada com as mudanças das propriedades físicas (entrada e saída de calor, mudanças de comprimentos (dilatométricos), ou dureza, etc. Ou uma variável esterelógica como foi definida na Eq. (2.9) (Fração de volume, tamanho de grão).

Para alguns tipos de processos a taxa da reação, $d\xi/dt$, pode ser aproximada como uma função de ξ e da temperatura $T(t)$, neste instante de tempo, t [11].

$$\frac{d\xi}{dt} = H(\xi, T) \quad (2.11)$$

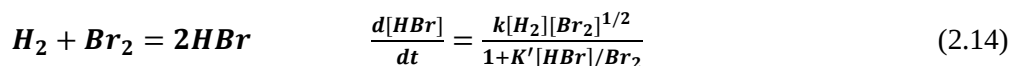
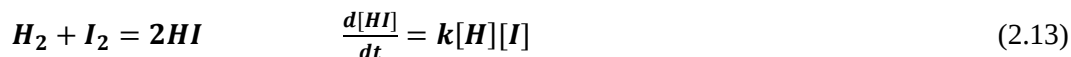
Nos casos mais simples, reações isocinéticas, uma simplificação que se encontra em muitas publicações [12,13] é assumir que a taxa da reação durante a reação é o produto de duas funções, uma que depende somente da temperatura e outra da fração transformada ξ .

$$\frac{d\xi}{dt} = f(\xi)K(T). \quad (2.12)$$

2.3 Ordens de Reação

A taxa da reação para uma temperatura fixa pode ser uma função da concentração de algum ou todos os componentes do sistema, o mais usual é que seja função somente dos reagentes. A relação funcional entre a taxa da reação e a concentração é frequentemente denominada Equação da taxa de reação. Geralmente não é possível prever a forma da Equação da taxa de reação partindo do conhecimento da Equação estequiométrica. Por exemplo, as reações do

hidrogênio com o iodo e com o bromo seguem reações estequiométricas muito parecidas, porém as equações da taxa de reação são muito diferentes:



O que se produz devido a muitas diferenças entre os mecanismos das duas reações.

Expressões da Equação da taxa de reação que tem a forma de um produto de potências da concentração da forma seguinte:

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^{n_1}C_2^{n_2}C_3^{n_3} \dots \quad (2.15)$$

São muito mais fácil de manipular matematicamente que a Equação (2.14). Para este tipo de Equação se define o conceito de ordem de reação, **no**, onde:

$$no = n_1 + n_2 + n_3 + \dots \quad (2.16)$$

Cada um dos expoentes se denomina ordem com respeito a este componente. Os expoentes são regularmente números positivos inteiros, mas podem ser frações ou negativos, em dependência da complexidade da reação[14].

2.4 A LEI DE ARRENIUS E O PROBLEMA BÁSICO DA CINÉTICA NÃO ISOTÉRMICA.

Pode-se descrever a dependência da temperatura da constante de velocidade da reação $K(T)$ na Equação (2.12), substituindo a $K(T)$ por a lei de Arrhenius, assim:

$$\frac{d\xi}{dt} = Ko \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) f(\xi) \quad (2.17)$$

Onde Ko é o fator preexponencial, E a energia de ativação e R a constante dos gases.

O problema de interpretação dos parâmetros obtidos experimentalmente na lei de Arrhenius fica associado com a aplicabilidade da Equação de Arrhenius na cinética das reações no estado sólido. Do ponto de vista físico o uso da lei de Arrhenius tem sido criticado [15,16].

Garn tem indicado que lei de Arrhenius só é aplicável nas reações que ocorrem em ambientes homogêneos.

No entanto a Equação de Arrhenius tem sido muito útil na descrição da dependência da temperatura de muitos processos termicamente ativados: Nucleação e crescimento ou difusão.

O que é causado porque nestes casos o sistema deve vencer uma barreira de energia potencial, sempre que as variáveis mais importantes do sistema estejam distribuídas seguindo a distribuição de Boltzmann.

Ainda nos casos em que a densidade de estados de energia está espalhada numa faixa de valores e não segue a distribuição de Maxwell-Boltzmann, Galwey e Brow(1995) tem mostrado que [17] a estatística (estatística??) de Fermi-Dirac e a distribuição de Bose-Einstein fazem (tornam??) possível obter expressões similares na Equação de Arrhenius. É por isso que a Equação de Arrhenius é não somente justificável para a parametrização mas também é justificada pela teoria física.

Os parâmetros “Ko” e “E” da lei devem ser interpretados como valores efetivos, com exceção do caso em que exista uma forte evidência experimental contrária. Junto à nucleação e ao crescimento da nova fase outros processos como a adsorção, absorção (entre outros) podem estar acontecendo simultaneamente. As técnicas atuais (DTA, DSC, dilatométrica, etc.) só registram de forma global e não permitem a separação dos processos individuais.

Frequentemente, os parâmetros de Arrhenius (E, Ko), obtidos por dilatométrica não isotérmica e isotérmica, se mostram como contraditórios e inconsistentes [18]. Porém, se tem mostrado que não existe uma contradição real. Os argumentos apresentados são os seguintes:

$$d\xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_T dt + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_t dT \quad (2.18)$$

Como para um experimento não isotérmico T é função só do tempo, por exemplo, $\beta = dT/dt$:

$$\frac{d\xi}{dt} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_T + \beta \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_t \quad (2.19)$$

Esta equação implica que a taxa da reação $\frac{d\xi}{dt}$ e, portanto os parâmetros cinéticos (E e Ko) são dependentes da taxa de aquecimento, β . Ou seja, os verdadeiros parâmetros de Arrhenius só podem ser calculados se (se ???) realizar uma série de experimentos e extrapolar os resultados para o caso em que $\beta \rightarrow 0$.

Esta forma de pensar tem sido refutada por vários argumentos [20]:

O primeiro é que ξ não é uma função de estado, ou seja, os valores de ξ dependem não só de T e t mas também da história térmica o que significa que não é possível escrever a Equação (2.18) como uma diferencial exata.

Segunda, ainda se a Equação (2.18) é verdadeira, num certo caso muito limitado, a contribuição de cada somando (termo ???) deve ser considerada. O primeiro termo representa a

contribuição cinética da taxa de reação e o segundo termo a contribuição termodinâmica ou estática. Nos casos de materiais sólidos, em muitas regiões é possível mudar a temperatura, sem mudar a quantidade de substância (substância ???) presente, exceto no caso de uma transformação de fase na qual o segundo termo na Equação (2.19) é normalmente igual a zero.

Não entanto o expressado até aqui uma inconsistência prática ainda persiste entre os parâmetros de Arrhenius obtidos dos experimentos não isotérmicos e aqueles que são obtidos dos experimentos isotérmicos.

Existem duas razões maiores para esta inconsistência. Uma é de caráter experimental e a outra tem um jeito (caráter) formal.

A razão experimental é que os experimentos não isotérmicos e os isotérmicos são efetuados em regiões de temperatura diferentes. Para os processos complexos como ocorre na maioria das reações no estado sólido. As quais estão formadas de muitas reações escalonadas ou paralelas cada uma com energias de ativação diferentes, a contribuição de cada uma dessas reações muda com a temperatura, o que significa que a energia efetiva encontrada por o método não isotérmico será diferente de todas elas. Valores consistentes só podem ser calculados enquanto os experimentos são conduzidos na mesma faixa de temperaturas.

A razão formal da inconsistência tem sua origem no uso de modelos específicos de reação, $f(\xi)$, para obter ajustes dos dados experimentais. Existem dois problemas fundamentais com o uso deste procedimento:

- i) Este procedimento não é aplicável aos experimentos não isotérmicos. O uso de modelos específicos para a função $f(\xi)$ para ajustar dados experimentais. Esta forma de proceder, não sempre é capaz de separar a dependência de $K(T)$ e o modelo proposto para $f(\xi)$, os quais descrevem simultaneamente a taxa de velocidade da reação. Num (Um) só experimento não isotérmico subministra informação sobre os dois fatores da Equação da taxa de reação, $K(T)$ e $f(\xi)$, mas não por separado. Esta é a razão de que muitos modelos ajustam com êxito os dados com grandes mudanças nos parâmetros de Arrhenius (E , K_0).
- ii) Toda vez que o método de ajuste dos dados experimentais é aplicado o resultado é um simples par de valores de E e K_0 . Mas já sabemos que as reações no estado sólido ocorrem em forma seriada e paralela ou numa combinação de as duas classes e cada com diferente energia. Como resultado a energia cambia durante o desenvolvimento da reação. Entretanto a variação da energia com o grau de desenvolvimento da reação ξ , se deve a causas mais gerais [19] e tem sentido esperar que tanto E como K_0 sejam função do grau de desenvolvimento da reação.

2.5 O modelo Para Uma Reação de um só Processo de JMAK(Johnson Mehl (1939), Avrami (1939,1940,41), Kolmogorov,1937)

Numa reação homogênea a probabilidade de que uma pequena região seja transformada é a, mesma em todas as partes do volume não transformado.

O volume transformado num intervalo de tempo muito breve é proporcional ao volume não transformado no início do intervalo. Admitindo que a porção do volume total V que está sendo transformado de α para β , ou seja, $\alpha \rightarrow \beta$, a denominamos como V^β , e o volume não transformado como V^α . Portanto:

$$V^\alpha + V^\beta = V \quad (2.20)$$

Então de acordo com o expressado:

$$\frac{dV^\beta}{dt} = K(V - V^\beta) \quad (2.21)$$

Separando as variáveis e integrando se obtém depois de certa manipulação algébrica:

$$\frac{V^\beta}{V} = 1 - \exp(-Kt) \quad (2.22)$$

Onde K é nomeada constante de velocidade da reação.

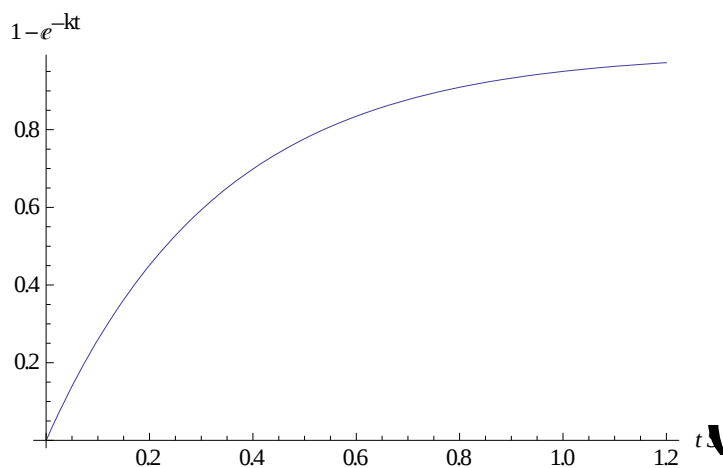


Figura 2.3- Gráfico esquemático da fração transformada em função do tempo. Note como a velocidade da reação (A tangente a curva em cada instante) diminui no tempo.

$$\frac{dV^\beta}{dt} = k * \exp(-Kt).$$

Para as reações de nucleação e crescimento a descrição do fenômeno é mais complexa. O breve resumo desta hipótese que se analisa *só é aplicável num processo* individual de transformação

Supõe-se que um embrião da nova fase, β , se transforma num núcleo estável para o instante $t = \tau$

Agora são possíveis duas situações gerais:

- a) Os produtos da reação têm a mesma composição da fase matriz. Crescimento linear. Ou seja, as dimensões lineares da nova fase crescem linearmente com o tempo. $L \propto (t - \tau)$
- b) Se a composição da fase matriz muda durante a transformação, as dimensões lineares podem mudar seguindo uma lei parabólica, ou seja, $L \propto (t - \tau)^{1/2}$, O crescimento está controlado pela difusão.

Pelo momento não vamos adotar nenhuma das hipóteses (A ou B), tentando obter uma descrição geral do fenômeno.

Definindo, operacionalmente a velocidade de nucleação, $\dot{N}$, por unidade de volume assim:

$$\dot{N} = \frac{dN}{V^\alpha d\tau} \quad \text{ou seja} \quad dN = \dot{N} V^\alpha d\tau \quad (2.23)$$

Neste caso dN representa o número de núcleos formados no intervalo entre τ e $\tau + d\tau$ no volume V^α .

Por exemplo, imaginando um crescimento linear (A) e com uma taxa de crescimento constante para todas as direções $\gamma = \text{cte}$ o que pressupõe que as regiões terão forma esférica:

$$V_\tau = \left(\frac{4}{3}\right) \pi \gamma^3 (t - \tau)^3, \quad t > \tau \quad (2.24)$$

Onde $\gamma = \text{cte}$, é a taxa de crescimento.

Será o volume de uma pequena região que tem nucleado no tempo τ . $V_\tau = 0$ para $t \leq \tau$.

Para os momentos iniciais da transformação $V^\beta \ll V^\alpha$ e $V^\alpha \approx V$. Ou seja, a interferência entre os vizinhos mais próximos pode ser desprezada. Portanto:

$$dV^\beta = V_\tau \dot{N} V^\alpha d\tau \quad (2.25)$$

$$V^\beta = \int_{\tau=0}^t V_\tau \dot{N} V^\alpha d\tau = \int_{\tau=0}^t \frac{4\pi\gamma^3(t-\tau)^3 \dot{N} V}{3} d\tau \quad (2.26)$$

Removendo do sinal da integral os parâmetros que não dependem de τ :

$$\frac{V^\beta}{V} = (4/3)\pi \int_{\tau=0}^t \dot{N} \gamma^3 (t-\tau)^3 d\tau \quad (2.27)$$

Para resolver esta integral deve-se conhecer a forma em que a taxa de nucleação $\dot{N}$ depende do tempo. A mais simples das suposições é que $\dot{N} = \text{Constante}$. Integrando se obtém:

$$\frac{V^\beta}{V} = (\pi/3) \dot{N} \gamma^3 t^4 \quad (2.28)$$

Num tratamento mais exato considera-se a interferência mútua das regiões que se desenvolvem partindo dos núcleos originados aleatoriamente, por separado.

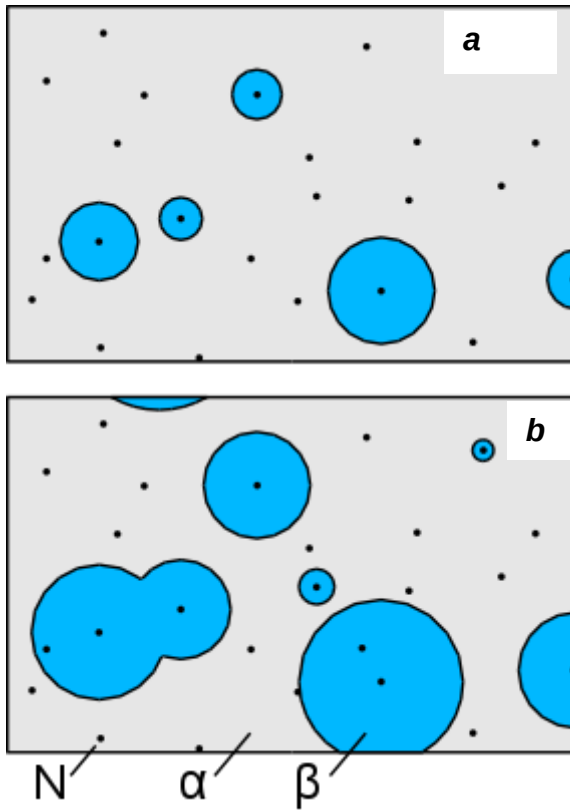


Figura 2.4 a) Transformação de uma fase em outra ($\alpha \rightarrow \beta$) devido ao crescimento dos núcleos (N) que surgiram aleatoriamente na fase matriz α . b) Neste caso algumas regiões têm iniciado a interação.

Quando duas regiões chocam existem 3 possíveis consequências:

- As regiões se unem para formar uma única região, como acontece com as gotas de um líquido obtidas do vapor saturado.
- As regiões se encontram mais, cada uma se desenvolve separadamente.

- c) As regiões se desenvolvem criando uma fronteira comum ou interface. Na interface o crescimento é detido, mas continua em todas as outras direções. Esta classe é mais comum nas transformações do estado sólido.

Este é um problema geométrico e foi desenvolvido primeiro por W.Johnson e R.F.Mehl (1939)[21], Melvin Avrami, (1939, 1940) [22].

A seguir foi feito um resumo dos aspectos principais, seguindo o texto,(Christian) [23]

Durante o intervalo $d\tau$; emergiram $dN_{verd} = \dot{N}V^\alpha d\tau$ núcleos na fase matriz não transformada e Avrami chamou “núcleos fantasmas” aos núcleos $dN_{fant} = \dot{N}V^\beta d\tau$ que foram nucleados na fase já transformada β .

O volume estendido do material transformado, V_e^β , foi definido por Avrami do seguinte modo:

$$dV_e^\beta = V_\tau \dot{N}(V^\alpha + V^\beta) d\tau \quad (2.29)$$

E o volume estendido é:

$$V_e^\beta = \int_{\tau=0}^t V_\tau \dot{N}(V^\alpha + V^\beta) d\tau \quad (2.30)$$

Adota-se a hipóteses do crescimento linear e isotrópico e substituímos na Eq.(2.30) a Equação (2.24):

$$V_e^\beta = \left(\frac{4}{3}\right) \pi V \int_{\tau=0}^t \gamma^3 \dot{N}(t - \tau)^3 d\tau \quad (2.31)$$

O volume estendido transformado, V_e^β , é diferente do volume real transformado em duas formas fundamentais:

- Foram contados os núcleos fantasmas, ou seja, os núcleos formados em material já transformado.
- Tem-se suposto que as regiões, neste caso esféricas, crescem ilimitadamente umas sobre as outras .

O volume estendido é portanto uma região que está limitada pela mesma superfície real da amostra, porém formado por elementos de volume que crescem uns sobre os outros. Assim alguns elementos de volume são contados duas vezes, outros três vezes, etc., portanto o $V_e^\beta > V^\beta$, o volume estendido transformado (V_e^β) é em geral maior que o volume real transformado (V^β).

Qual é a relação entre o volume real transformado, V_e^β , e o volume estendido transformado, V_e^β ? Avrami fez uma demonstração, para obter esta relação, seus argumentos são geométricos e usam a teoria das probabilidades (A.N.Kolmogorov, 1937). Devido a sua extensão não seguimos o desenvolvimento de Avrami. Somente o resumo feito no Christiam J.W[23].

Se pegarmos uma região aleatória não transformada, de acordo com a Equação (2.20) a fração de volume desta região é:

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - \frac{V^\beta}{V} \quad (2.32)$$

A Equação anterior é para o instante de tempo t . Durante o tempo adicional o volume estendido aumentou em dV_e^β e o volume real até dV^β . A fração de volume não transformada, Eq. (2.32) contribui para a mudança do volume real, dV^β , do seguinte modo:

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) dV_e^\beta \quad (2.33)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$V_e^\beta = \int_0^{V^\beta} \frac{dy}{1-y/V} = -V \ln \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) = -V \ln(1 - \xi) \quad (2.34)$$

Onde ξ é a fração transformada, veja a Equação (2.9, 2.10). E operando algebricamente a Equação (2.34):

$$\xi = 1 - \exp \left(-\frac{V_e^\beta}{V}\right) \quad (2.35)$$

Pode-se calcular, V_e^β , pela expressão (2.22).

Se usarmos a Equação (2.24), por exemplo, na Equação (2.30) e admitimos, para o caso mais simples na Equação (2.30), que $\dot{N} = cte$:

$$V_e^\beta = \int_{\tau=0}^t V_\tau \dot{N} (V^\alpha + V^\beta) d\tau = \left(\frac{4}{3}\right) \pi \dot{N} \gamma^3 V \int_{\tau=0}^t (t - \tau)^3 d\tau = (\pi/3) \dot{N} \gamma^3 V t^4 \quad (2.36)$$

Substituindo a Equação (2.36) na Equação (2.35):

$$\xi = 1 - \exp \left(-\left(\frac{\pi}{3}\right) \dot{N} \gamma^3 t^4\right) \quad (2.37)$$

A Equação (2.28) corresponde ao primeiro termo da expansão, de potências de t , da Equação (2.27), e as duas equações chegam a ser iguais para o caso em que $t \rightarrow 0$.

Se o número de núcleos presentes na amostra não é constante, por exemplo, depende do tempo.

E seja N_0 é o número inicial de sítios possíveis para a nucleação na fase matriz por unidade de volume, e N é o número de sítios disponíveis para a nucleação no instante de tempo t , por unidade de volume. $\mu dt = dp$ representa a probabilidade com a qual um dos sítios possíveis se transforma num núcleo no intervalo dt , então podemos fazer as seguintes definições:

O número de núcleos que se originam no intervalo compreendido entre t e $t+dt$ é, dN ;

$$dN = -N\mu dt \quad (2.38)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN'}{N'} = - \int_0^t dt'$$

Depois de resolver e avaliar

$$N = N_0 \exp(-\mu t) \quad (2.39)$$

E pelo tanto a taxa de nucleação, de acordo com a Equação (2.39) é:

$$\dot{N} = -\frac{dN}{dt} = N_0 \mu \exp(-\mu t) = \mu N \quad (2.40)$$

Se substituirmos a Equação (2.40), na expressão para o volume estendido (2.36), o resultado é:

$$V_e^\beta = \int_{\tau=0}^t V_\tau \dot{N} (V^\alpha + V^\beta) d\tau = \left(\frac{4}{3}\right) \pi \gamma^3 V \int_{\tau=0}^t \dot{N} (t - \tau)^3 d\tau$$

Realizamos uma integração por partes e o resultado se substitui na Equação (2.35), obtém-se a seguinte expressão para a fração transformada:

$$\xi = 1 - \exp \left[(8\pi N_0 \gamma^3 / \mu^3) \left\{ \exp(-\mu t) - 1 + \mu t - \frac{(\mu t)^2}{2} + \frac{(\mu t)^3}{6} \right\} \right] \quad (2.41)$$

E existem dois casos limites para a Equação (2.41), valores muito pequenos de μt e muitos elevados de μt , para a primeira situação, a expansão da exponencial $\exp(-\mu t)$, na Equação (2.41) conduz ao mesmo resultado da Equação (2.37). Se os valores são muito elevados, o que significaria que na Equação (2.39) $N=0$, ou seja, todos os sítios para a nucleação já estão acabados (saturação de sítios) e a Equação (2.41) conduz:

$$\xi = 1 - \exp\{-(4\pi N_0/3)\gamma^3 t^3\} \quad (2.42)$$

Em geral Avrami propõe que:

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.43)$$

Onde n em geral é um valor no intervalo $\frac{1}{2} < n < 4$.

Num tratamento clássico a aproximação de JMAK ocupa um papel central no estudo das transformações onde a nucleação e o crescimento, são importantes. Muitos dados experimentais da cinética das transformações de fase têm sido ajustados usando o modelo de JMAK. Mas o uso deste modelo só pode ser avaliado em determinadas condições especialmente para a nucleação [22, 24,25]:

A nucleação ocorre num volume infinito de material não transformado, onde os novos núcleos não são afetados pela presença dos outros núcleos. Onde uma transformação de fase ocorre uma interface entre a nova e a velha fase surge junto a certas deformações no sistema. Enquanto a aparição da nova fase reduza a energia de Gibbs, o surgimento da interface e as deformações introduzidas pela nova fase aumentam a energia de Gibbs. De acordo com a teoria clássica da nucleação [23, 26] uma partícula de tamanho crítico da nova fase pode ser definida de forma que se a partícula é de tamanho subcrítico, a energia total de Gibbs (soma da energia livre de Gibbs por unidade de volume + energia superficial + energia da deformação) deve aumentar se a partícula aumenta seu tamanho. Se a partícula é de tamanho supercrítico a energia total de Gibbs, deve diminuir ao aumentar seu comprimento.

Então a taxa da nucleação é determinada pelo número de partículas do tamanho crítico e frequência do número de saltos através da interface. Em resumo:

$$\dot{N} = CKo \exp\left(-\frac{\Delta G(T(t)) + QN}{RT(t)}\right) \quad (2.44)$$

Onde R é a constante dos gases, T a temperatura, C o número de possível lugares para nuclear, Ko é o fator de frequência e QN a energia de ativação para os saltos dos átomos pela interface, $\Delta G(T(t))$ é a energia total de Gibbs.

Baixo as condições anteriores para a nucleação o coeficiente “n” na Equação (2.43) e a energia efetiva de ativação devem ser constantes durante o desenvolvimento da reação. Ainda que as condições anteriores não sejam satisfeitas a Equação de JMAK pode ser aplicada[27] só que nestes casos n e a energia efetiva de ativação já não são constantes.

2.6 Métodos de estudo da cinética das reações

A cinética química é o estudo da velocidade da reação. Existem muitas razões para analisar a taxa de uma reação química, duas delas têm particular importância: A primeira é que calculando os parâmetros de estado da reação (Temperatura, pressão e concentração) a taxa da reação pode-se prever para um conjunto amplo de condições. A segunda razão é a pesquisa dos mecanismos da reação. Um princípio importante da cinética química é que os mecanismos das reações não podem ser estabelecidos somente, baseando-se nos dados cinéticos. No melhor dos casos só podemos demonstrar que o mecanismo proposto é consistente com os dados cinéticos [19].

Para propósitos práticos, todas as reações do estado sólido podem ser ativadas por estímulos externos. A ativação térmica e a foto-ativação são os métodos mais correntes, mas não são os únicos, existem outros métodos: a aplicação de pressão, campos magnéticos, potenciais eletroquímicos, etc.

As técnicas experimentais mais comuns utilizadas no estudo da cinética das reações ativadas termicamente são as termogravimétricas (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análises térmico diferencial (DTA) e as análises das mudanças de comprimento a dilatometria, isotérmica e não isotérmica.

A técnica de TG mede a perda de massa de uma amostra devido à formação de um gás como uma função do tempo ou da temperatura, quando o sistema segue um programa definido de aquecimento. A taxa global da reação encontrada desse jeito corresponde a formação do gás, o que pode não ser muito interessante. Mas, por fortuna (por sorte) muitas reações do estado sólido ficam relacionadas com a transformação da amostra em uma fase gasosa e esta técnica é muito usada.

A técnica DSC mede a potência requerida para manter a amostra e o material de referência na mesma temperatura durante um programa de variação das temperaturas.

De um modo similar a técnica de DTA mede a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, entanto ambos são submetidos ao mesmo fluxo de calor.

As análises das mudanças de comprimento com a temperatura ou tempo, **a dilatometria**, subministra um método muito sensível para descrever as transformações no estado sólido. A dilatometria é normalmente aplicada aplicando uma taxa constante de aquecimento ou resfriamento e cada vez com menor frequência se medem as mudanças de comprimento no período de tempo a uma temperatura fixa.

As mudanças relativas de comprimento são proporcionais as mudanças relativas de volume se o sistema onde ocorrem as transformações de fase pode ser concebido macroscopicamente como

isotrópico. Se existe anisotropia, uma distinção deve ser feita entre as mudanças de comprimento e as de volume.

Estas técnicas são muito aplicadas nas análises cinéticas, devido ao fato de que todas as reações envolvem câmbios (mudanças) na entalpia. Mas, como citado, as mesmas sozinhas não podem oferecer toda a informação acerca da natureza da reação. Pelo mesmo as técnicas de análises térmicas são muitas vezes combinadas com métodos químicos específicos como a espectroscopia transformada infravermelhas de Fourier (FTIR), espectrometria de massa (MS), e a cromatografia gasosa (GC), difração dos Raios-X (XRD) e Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR).

A cinética das reações estimuladas termicamente é normalmente analisada em condições isotérmicas e não isotérmicas. O maior problema dos experimentos isotérmicos é que amostra requer de algum tempo para alcançar a temperatura experimental. Durante este período de aquecimento não isotérmico, a amostra sofre transformações que muito provavelmente afetaram as análises isotérmicas. A situação é mais grave se a taxa da reação é máxima nos primeiros instantes do processo. E por isso as técnicas não isotérmicas são mais populares, nos últimos anos, que a clássica experiência isotérmica. Não obstante as técnicas não isotérmicas implicam em análises muito cuidadosas dos resultados, como já temos apontado e veremos no desenvolvimento.

2.6.1 A análise dos dados da cinética.

O objetivo geral de modelar uma reação termicamente ativada é derivação de uma completa descrição do progresso da reação que seja válida para qualquer tratamento térmico, isotérmico, por aquecimento (resfriamento) linear ou qualquer outro [28,29]. Como já explicamos anteriormente este objetivo é difícil de conseguir, pois muitas reações desenvolvem-se por meio de muitos estágios intermediários com diferentes energias de ativação e diferentes dependências dos parâmetros da temperatura, o que é muito freqüente nas reações do estado sólido.

Se na Equação (2.12) assumimos para $K(T)$ a lei de Arrhenius, para descrever o progresso de uma reação em todas as temperaturas, então é necessário obter E , K_0 , $f(\xi)$ (Como já temos analisado (epigrafe 2.3) é preferível determinar antes a energia de ativação sem usar um modelo específico para $f(\xi)$). Por isso estudaremos como determinar com exatidão a energia de ativação da melhor forma possível, e depois como calcular K_0 e $f(\xi)$.

Se usarmos uma temperatura constante T_i da lei de Arrhenius é fácil obter que :

$$\ln t_{\xi} = \frac{E}{RT} + C1 \quad (2.45)$$

Então, realizando dois ou mais experimentos a diferentes T_i é possível calcular E . Depois adotando um modelo que ajuste os dados o cálculo de K_0 e $f(\xi)$ é direto. Uma faixa de funções $f(\xi)$, já foram propostas na literatura [30,31].

Nos experimentos anisotérmicos a taxa da reação depende de $K(T)$, portanto a determinação da triada cinética (K_0 , E , e $f(\xi)$) é um processo difícil. Pois os três parâmetros estão interligados e um erro num deles afeta os resultados dos outros parâmetros. Por isso é muito importante iniciar os cálculos num experimento não isotérmico calculando um primeiro elemento com muita exatidão.

Nas décadas passadas muitos métodos têm sido propostos, uma seleção dos mesmos pode ser encontrada nas referências [31-47]. Alguns destes métodos não são muito transparentes, pois eles baseiam-se na integração numérica dos dados cinéticos e outros usam aproximações muito grosseiras da integral de temperatura.

2.6.2 Métodos para a determinação da energia de ativação (do tipo A)

Na maioria dos casos o primeiro parâmetro a ser calculado é a energia de ativação. Nós vamos focar, agora, nossa atenção nos métodos propostos para calcular a energia de ativação nos casos em que o sistema é aquecido ou resfriado com uma taxa constante $dT/dt = \text{cte}$. Uma seleção dos métodos para obter a energia de ativação pode ser encontrada, nas referências [31-47]. Todos os métodos confiáveis de análises da energia de ativação requerem a determinação de uma temperatura T_ξ (β) na qual existe um estado equivalente da reação para diferentes taxas de aquecimento/resfriamento, e esta é a origem do termo, “**métodos de ISO – conversão**”. A expressão de “estado equivalente da reação” pode ser definida como aquele estado no qual uma quantidade fixa é transformada ou uma fração fixa do total é transformada.

Os métodos de “**ISO – conversão**” podem ser divididos em duas categorias amplas de métodos: Um conjunto de métodos os quais se baseiam em diferentes aproximações da integral de temperatura (Classe A) e requerem só o conhecimento de T_ξ (β). Ou outro conjunto de métodos que não usam nenhuma aproximação matemática, mas os mesmos requerem a determinação da taxa da reação $\frac{d\xi}{dT_\xi}$ no estado equivalente T_ξ (β), para diferentes taxas de aquecimento $\beta_1, \beta_2, \dots$

Se usarmos a Equação (2.17) e temos presente que a taxa da reação e, $\beta = dT/dt$

A equação (2.17) pode ser escrita assim depois de integrar e separar as variáveis:

$$\int_0^\xi f \frac{d\xi}{f(\xi)} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.46)$$

Na literatura é comum que se aproxime a zero, $T \rightarrow 0$. E se introduzimos a variável $y = E/RT$ a Equação (2.46) se pode expressar como:

$$\int_0^{\xi} f \frac{d\xi}{f(\xi)} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^{T\xi} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{K_0 E}{\beta R} \int_{y\xi}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (2.49)$$

A última integral no termo da direita na Equação (2.49) é conhecida como integral da temperatura e são muitas as formas e aproximações feitas para sua solução. Os métodos que usam estas diferentes aproximações desta integral para calcular a energia de ativação, E , constituem o conjunto o Grupo A. Na seguinte seção fazemos um resumo das principais soluções da integral de temperatura.

2.6.2.1 A integral de temperatura e suas aproximações.

A integral do último termo da direita, Equação (2.49), é a integral da temperatura chamada por alguns autores, “Arrhenius integral” [49], $p(y)$:

$$p(y) = \int_{y\xi}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (2.50)$$

A seguir resumimos numa tabela as principais aproximações e soluções da integral da temperatura $p(y)$:

Nome	Aproximação	Expressão de Cálculo
Kissinger Geral (Kissinger-Akahira-Sunose) KAS[32,33,50,36]	$p(y) \approx \frac{\exp(-y)}{y^2}$ Murray , White [51]	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\epsilon}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\epsilon}} + c_2$
Doyle[52-54] (Flynn-Wall-Ozawa)	$\ln(p(y)) \cong -0.4567y - 2.315$ $p(y) \cong \exp(-1.0518y - 5.33)$	$\ln(\beta)$ $= -1.0518 \frac{E}{RT_{\epsilon}}$ $+ cte_3$
Starink[13]	$p(y) \cong \frac{\exp(-1.0008y - 0.312)}{y^{1.92}}$	$\ln \frac{\beta}{T_{\epsilon}^{1.92}}$ $= -1.0008 \frac{E}{RT_{\epsilon}}$ $+ cte_4$

Taxa máxima de Reação Métodos do ponto de inflexão (Mittemeijer et al)[48]	$p(y) = \frac{T^2 R}{\beta E} (K_o \exp(-y))(1 - 2y)$	$\ln \frac{T_i^2}{\beta}$ $= \ln \frac{E}{RK_o} + \frac{E}{RT_i}$ $+ RES_1 + RES_2$
Método Iterativo I (Flynn- Wall-Ozawa)[34]	A aproximação de Doyle se substitui por um termo, que se deve calcular	$\frac{d \ln \beta}{d(\frac{1}{T_\varepsilon})} = -B(y)E/R$
Método Iterativo II, Lyon [42]	$p(y) \cong \frac{\exp(-y)}{y(2+y)} \left(1 + \frac{2}{(2+y)y}\right)$	$\frac{d \ln \beta}{d(\frac{1}{T_\varepsilon})} = -\frac{E}{R} \left(1 + \frac{2}{y}\right)$
Solução quase-analítica Farjas e Roura [55]	Solução exata ($E_N = E_G$) $p(y) = \frac{\exp(-y)}{y^2}$ Para $E_N \neq E_G$ solução analítica da Equação (2.34 e 2.35)	$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = -\frac{EA}{RT_p} + B$ $B =$ $= \ln \left[-\frac{K_o C g'(\xi_p) R}{E} \right]$

Tabela 2.1 Principais aproximações e soluções da integral da temperatura p(y):

Existem outros métodos não registrados na tabela anterior, muitos deles fazem uso de modelos na função $g(\xi)$ e como sabemos estes procedimentos introduzem muitos erros no cálculo da energia de ativação.

Existem outros métodos, muito perto dos métodos de Iso - conversão os quais evitam o uso de aproximações em p(y), que têm expressões muito complexas e não lineares com soluções que se obtém usando algoritmos de programação, em programas comerciais, como: “ The model free non parametric Kinetics ”(NPK) [56,57], de Serra e et al. que são considerados muito exatos, mas muito complexos e se aplicam pouco. (e são pouco aplicados)

2.6.3 Métodos para a determinação da energia de ativação (Zero aproximações na integral da temperatura (do Tipo B)

Os métodos chamados de **transformação-taxa da reação** (rate isoconversion methods) não fazem aproximações nenhuma, mas eles precisam do conhecimento da taxa de reação no ponto $T_\xi(\beta)$. Eles também são chamados do tipo de Friedman [43]. Aplicando logaritmos a Equação (2,17):

$$\ln \left(\frac{d\xi}{dT} \right) = -\frac{E}{RT_\xi} - \ln f(\xi) \quad (2.51)$$

Podemos obter E se medirmos a temperatura (T_ξ) para a qual o sistema alcança igual grau de conversão $f(\xi)=cte$ através de uma série de experimentos com aquecimentos lineares com

diferentes taxas de aquecimento (β) e se, além disso, for medida a taxa da reação neste ponto, $d\xi/dt$ usando a Equação (2.51). Como as dificuldades de medição de $d\xi/dt$, usamos o fato de que $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{cte}$; então a Equação (2.51) pode ser escrita assim:

$$\ln\left(\frac{d\xi}{dT}\beta\right) = -\frac{E}{RT_\xi} - \ln f(\xi) \quad (2.52)$$

Este método não usa tampouco nenhum modelo para $f(\xi)$.

Enquanto este método não fizer aproximações na integral da temperatura, os erros serão incorporados por meio do cálculo da taxa da reação $\frac{d\xi}{dT}\beta$.

2.7 Princípio de adição. Diagramas CCT, CHT e TTT.

Quando uma reação procede isotermicamente a fração transformada, ξ , pode ser descrita como uma função de duas variáveis $\xi = \xi(t, T)$, onde, t é o tempo necessário para alcançar uma fração transformada ξ na temperatura, $T = \text{cte}$.

É mais cômodo representar num plano o contorno (t, T) para cada fração transformada $\xi = \text{cte}$, do que representar num diagrama de três dimensões a função $\xi(t, T)$. Estes diagramas são conhecidos como as curvas TTT as quais mostramos na figura seguinte:

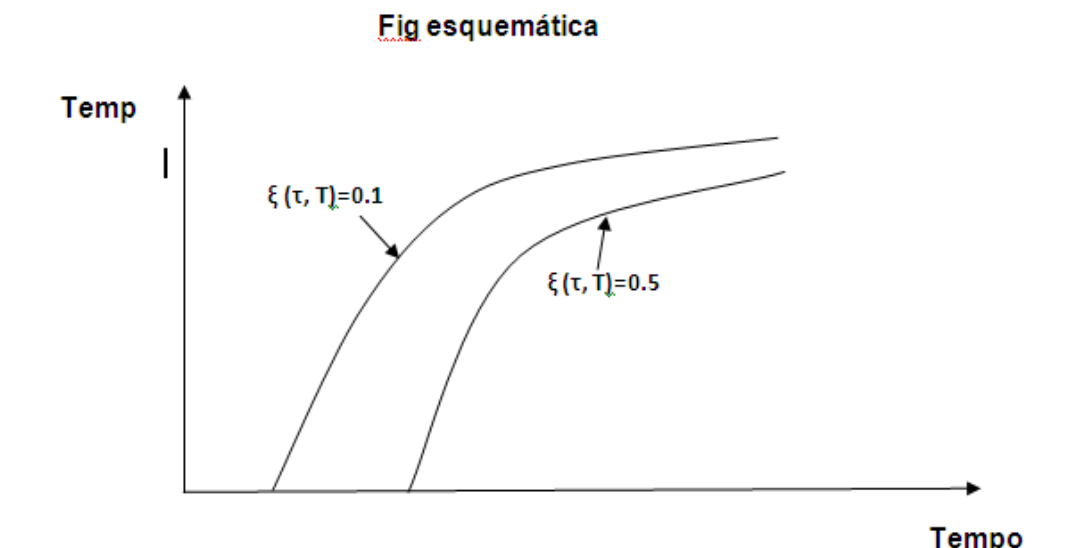


Figura 2.5- Diagrama esquemático de curvas TTT. A curva TTT é um contorno de $\xi = \xi(\tau, T)$. Cada curva representa um valor constante de $\xi(\tau, T)$. $\xi(\tau, T)=0.1$ e $\xi(\tau, T)=0.5$ est representadas.

As transformações não isotérmicas ocorrem durante o aquecimento contínuo / resfriamento. Quando aquecimento ou resfriamento é constante, ou seja, independente do tempo e da

temperatura, a fração transformada, pode ser escrita como uma função da taxa de aquecimento/resfriamento, β , e da temperatura de transformação, $\xi = \xi(T, \beta)$. Um diagrama esquemático é mostrado na figura seguinte:

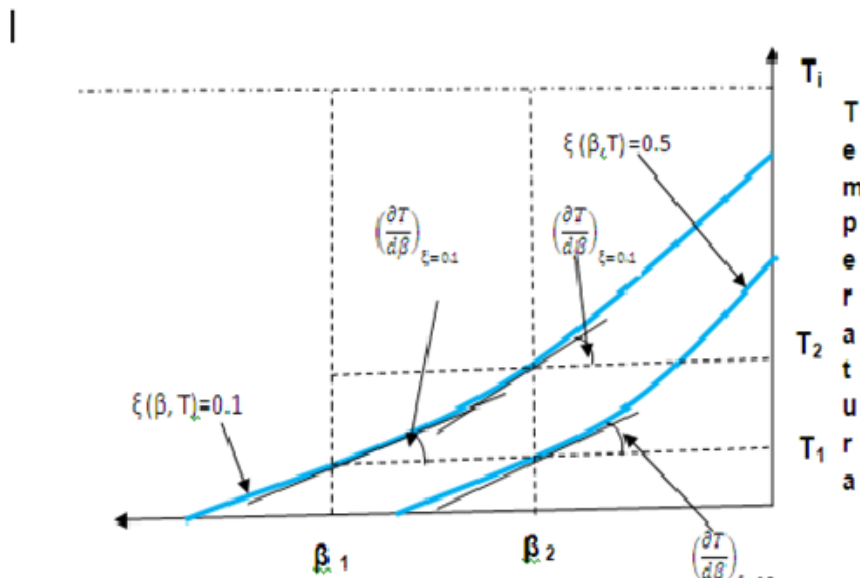


Figura 2.6 - Gráfico esquemático de um processo de resfriamento contínuo e transformação (CCT). As curvas ou contornos representam valores fixos de $\xi(\beta, T)$; $\xi(\beta, T)=0.1$ e $\xi(\beta, T)=0.5$. As linhas tangentes serviram para obter o digrama (TTT).

Qual é a relação entre uma descrição e a outra, (figura 2.5 e figura 2.6)? Para muitos processos os dados cinéticos isotérmicos são descritos por meio de curvas TTT (figura 2.5) e sua conversão em dados cinéticos não isotérmicos, curvas CCT, é um problema de muito interesse. Este processo de conversão é efetuado com o auxílio do princípio de adição. O princípio de adição é a regra que se usa para transformar [1,11,58] os contornos $\xi = \xi(\tau, T) = \text{cte}$ em os contornos $\xi(\beta, T) = \text{cte}$. Como se usa este princípio para fazer esta conversão é o assunto prático principal, mas antes de responder a esta questão é preciso compreender bem, o princípio de adição e em que condições o mesmo é aplicável.

2.7.1 O princípio de Adição [1,6]

Considerando o caso simples de uma reação não isotérmica, produzido pela combinação de dois tratamentos isotérmicos. Supondo que o sistema é transformado na temperatura T_1 , onde a lei cinética é $\xi = f_1(t)$ durante o tempo t_1 , e então é repentinamente transferida na segunda temperatura T_2 . Se a reação é aditiva o desenvolvimento da reação na temperatura T_2 será o mesmo que se tinha acontecido que a fração transformada $f_1(t_1)$ se formou totalmente a T_2 .

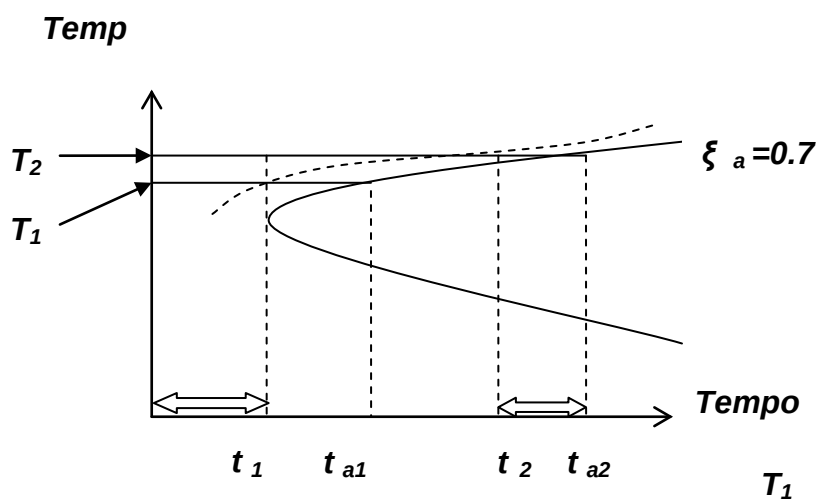
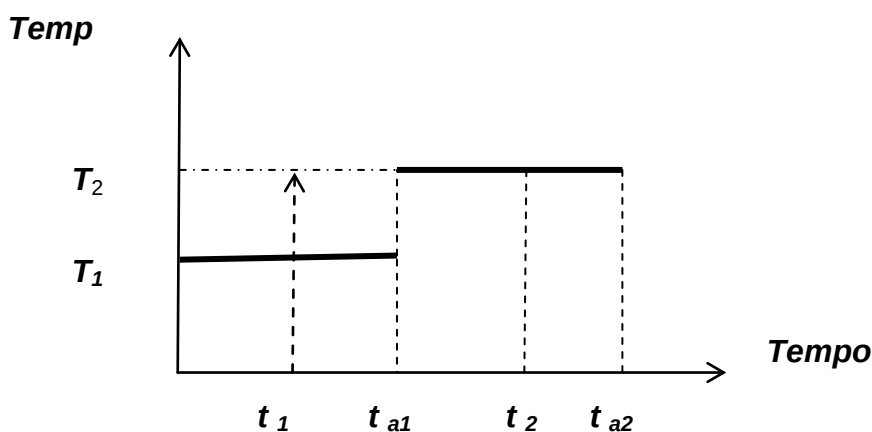
Portanto, se t_2 é o tempo na temperatura T_2 para produzir a mesma quantidade de volume transformado, como é produzido na temperatura T_1 no tempo t_1 , ou seja, $f_1(t_1)=f_2(t_2)$, o desenvolvimento de toda a reação é:

$$\xi = f_1(t) \quad (t < t_1) \quad (2.53)$$

$$\xi = f_2(t + t_2 - t_1) \quad (t > t_1) \quad (2.54)$$

Para um esclarecimento maior, ilustremos a situação com os seguintes diagramas.

Seja t_{a1} o tempo necessário para produzir uma quantidade fixa de transformação, por exemplo, $\xi_a=0.7$ na temperatura T_1 e seja t_{a2} o tempo necessário para produzir a mesma quantidade de transformação na temperatura T_2 .



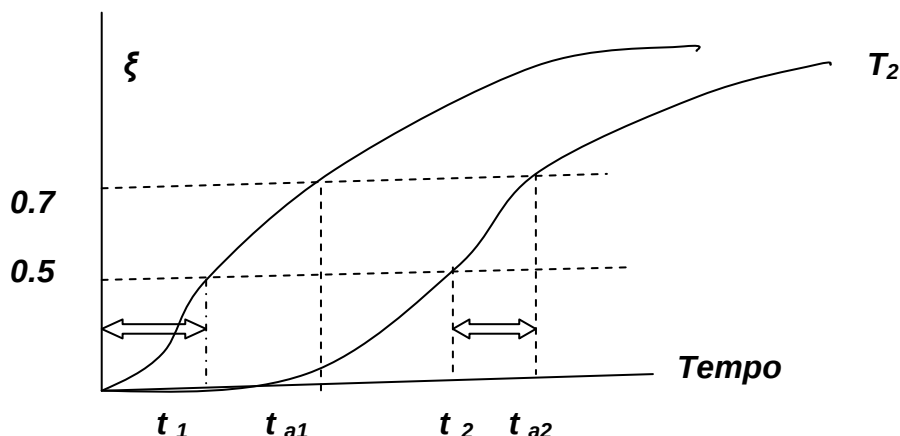


Figura 2.7 A. História térmica do sistema. B. Representação no diagrama TTT da transição do T1 ao T2. C. O tempo total isotérmico de transformação.

Então de acordo com a figura anterior no processo composto o tempo necessário para produzir a quantidade de transformação $\xi_a = 0.7$ estará dado por:

$$t = t_1 + t_{a2} - t_2 \quad (2.55)$$

Se a reação é aditiva. Também será válida a relação seguinte, se a reação é aditiva, o que é intuitivo partindo da figura anterior:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{t_{a1}}{t_{a2}} \quad (2.56)$$

Da Equação (2.56), obtém-se que:

$$t_2 = \frac{t_{a2}}{t_{a1}} t_1 \quad (2.57)$$

Substituindo (2.57) na Equação (2.55), obtém-se:

$$\frac{t_1}{t_{a1}} + \frac{(t - t_1)}{t_{a2}} = 1 \quad (2.58)$$

Uma reação aditiva significa que o tempo total para alcançar certo grau de transformação, obtém-se somando as frações de tempo para alcançar este grau de desenvolvimento isotermicamente até que a soma atinge a unidade...generalizando (2.58):

$$\int_0^t \frac{dt}{\tau_a(T)} = 1 \quad (2.59)$$

Onde $\tau_a(T)$ é o tempo isotérmico para alcançar o estado de transformação ξ_a e t é o tempo para alcançar o grau de transformação ξ_a numa reação não isotérmica.

Mas, ainda a questão inicial tem fundamento: Quais são as reações que cumprem esta regra:

Seguindo o pensamento de Chan (1956b)[11] uma reação cumpre o princípio de adição sempre que a taxa da reação seja função da fração transformada e da temperatura:

$$\frac{d\xi}{dt} = f(\xi, T) \quad (2.60)$$

Da mesma é evidente que:

$$\int dt = \int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{f(\xi, T)} = \tau_{\xi_0}(T) \quad (2.61)$$

Colocando(2.61), na regra de adição:

$$\int_0^t \frac{dt}{\tau_{\xi_0}(T)} = \int_0^t \frac{dt}{\int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{f(\xi, T)}} = \int_0^t \frac{dt}{\int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{\frac{d\xi}{dt}}} = 1 \quad (2.62)$$

O que mostra que (2.60) é uma condição suficiente para a regra de adição.

Portanto com a maior generalidade (generalizando) toda reação iso - cinética é aditiva. A condição para que uma reação seja iso- cinética pode ser escrita:

$$\xi = F\{\int h(T)dt\} \quad (2.63)$$

Em efeito se consideramos uma reação com uma taxa de reação que pode ser escrita:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{h(T)}{g(\xi)} = h(T)f(\xi) \quad (2.64)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$\int g(\xi)d\xi = \int h(T)dt = G(\xi) \quad (2.65)$$

E esta Equação é equivalente a:

$$\xi = F\{\int h(T)dt\}$$

E a última equação representa, de acordo com Cahn, a condição mais geral de uma reação iso-cinética. E toda reação iso – cinética, cumpre a regra de adição (49)(2.59). Por exemplo, se tomamos, (2.65) para T=cte.

$$h(T) = \frac{G(\xi a)}{ta(T)} \quad (2.66)$$

Substituindo (2.66) em (2.64):

$$ta(T) \frac{d\xi}{dt} = \frac{G(\xi a)}{g(\xi)} \quad (2.67)$$

Considerando a integral:

$$\int_0^t \frac{dt}{t_a(T)} = \int_0^\xi \frac{d\xi}{t_a(T) \frac{d\xi}{dt}} = \frac{G(\xi)}{G(\xi_a)} \quad (2.68)$$

A equação anterior nos oferece a relação entre o tempo t e a fração transformada para a reação não isotérmica total. Se $\xi = \xi_a$ a equação (2.68) se reduz a equação (2.59)

2.7.2 O método matemático de transformar as curvas CCT em curvas TTT

E já estamos na condição de responder a questão prática fundamental formulada no início[6]:

Qual é a relação entre uma descrição (CCT ou CHT) e a outra (TTT)? (figura 2.5 e figura 2.6)

Lembrando que $\beta = \frac{d\theta}{dt}$ e usando na Equação (2.59), a mesma se pode escrever como:

$$\beta = \int_{T1}^T \frac{d\theta}{\tau(\xi, \theta)} \quad (2.69)$$

Aplicando a derivada parcial a ambos os termos da Equação (2.69):

$$\tau(\xi, T) = \left(\frac{\partial T}{\partial \beta} \right)_\xi \quad (2.70)$$

Estas derivadas são mostradas na figura 2.6, como linhas tangentes, e indicam como obter o tempo necessário para alcançar um volume de transformação ξ , isotermicamente na temperatura T . É assim que se obtém os diagramas TTT partindo dos diagramas CCT, mostrados acima. Posteriormente este procedimento será estudado novamente.