



Revista Eletrônica
Paulista de Matemática

ISSN 2316-9664
Volume 14, fev. 2019
Edição Ermac

Lucas Miranda

UNESP - Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”
lucas-m@outlook.com

Marisa Veiga Capela

UNESP - Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”
marisa.capela@unesp.br

Jorge Manuel Vieira Capela

UNESP - Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”
jorge.capela@unesp.br

Um estudo da função de Fraser-Suzuki e sua aplicabilidade à cinética não-isotérmica de reações competitivas

A study of the Fraser-Suzuki function and its applicability to non-isothermal kinetics of competitive reactions

Resumo

O propósito deste trabalho é apresentar um estudo das funções Gaussiana e Fraser-Suzuki aplicadas à cinética não-isotérmica. Devido a sua assimetria a função de Fraser-Suzuki mostrou ser adequada ao ajuste de curvas cinéticas de reações em fase condensada, quaisquer que sejam os modelos cinéticos. Observou-se que no caso de processos constituídos por reações competitivas, um procedimento de deconvolução baseado no ajuste da soma das funções de Fraser-Suzuki foi uma boa alternativa para a análise cinética das reações individuais.

Palavras-chave: Cinética Não Isotérmica. Função Gaussiana. Função de Frazer-Suzuki. Matemática Aplicada à Engenharia.

Abstract

The purpose of this work is to present a study of Gaussian and Fraser-Suzuki functions applied to non-isothermal kinetics analysis. Because of its asymmetric property, the Fraser-Suzuki function proved to be suitable for adjusting kinetic curves of condensed-phase reactions, regardless of kinetic models. It has been shown that in the case of processes involving competitive reactions, a deconvolution procedure based on the sum of the Fraser-Suzuki functions was a good alternative for the kinetic analysis of the individual reactions.

Keywords: Non-Isothermal Kinetics. Gaussian Function. Fraser-Suzuki Function. Mathematics Applied to Engineering.

1 Introdução

A análise térmica envolve um conjunto de técnicas que permite monitorar propriedades físicas ou químicas de substâncias em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação de aquecimento controlada. Destacam-se aplicações em áreas que incluem estudos de resíduos e teor de cinzas, oxidação térmica, cinética de reação de cristalização e degradação, tempo de armazenamento, etc.

Uma das técnicas da análise térmica é o estudo de reações de decomposição térmica, que consiste em registrar continuamente a variação da massa da amostra, à medida que a temperatura aumenta. O grau de decomposição α em um instante t , também chamado de grau de conversão, é definido por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_f - m_0} \quad (1)$$

sendo $m(t)$ a massa de uma amostra no instante t , m_0 a massa inicial e m_f a massa residual ao final da reação (MÁLEK et al, 1989). A velocidade desses processos em fase condensada, dada pela taxa de variação de α em relação ao tempo, geralmente é descrita como uma função da temperatura e do grau de conversão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, \alpha) \quad (2)$$

Embora os mecanismos dos processos de fase condensada sejam quase sempre desconhecidos ou muito complicados para serem caracterizados por modelos cinéticos simples, na maioria das vezes são utilizadas como aproximação equações cinéticas para reações de uma única etapa. Tais aproximações são baseadas na hipótese da função ϕ na equação (2) ser o produto de duas funções separáveis, independentes uma da outra:

$$\phi(T, \alpha) = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

sendo $k(T)$ a função que descreve a dependência da temperatura e $f(\alpha)$ a dependência do grau de conversão α .

Combinando as equações (2) e (3), obtém-se a equação cinética geral:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (4)$$

onde, exceto alguns poucos casos, a função da temperatura é quase sempre a equação de Arrhenius dada por:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

onde A (min^{-1}) é o fator pré-exponencial ou fator de Arrhenius, E (kJ/mol) é a energia de ativação, T (K) é a temperatura absoluta e R é a constante dos gases (BAMDFORD; TIPPER, 1980; GALWEY; BROWN, 1999; SESTAK, 1984; ŠIMON, 2004; ŠIMON, 2005).

O modelo cinético $f(\alpha)$ é uma função matemática que procura descrever o que ocorre experimentalmente. Muitos modelos propostos para cinética de reações em fase condensada foram desenvolvidos com base em certas suposições sobre o mecanismo das reações. Outros modelos são empíricos e seus argumentos matemáticos facilitam a análise de dados, porém sem significado físico. O modelo da reação é uma função que descreve a dependência da velocidade em

relação à extensão da reação. Dependendo do mecanismo cinético considerado, diferentes formas funcionais para $f(\alpha)$ são propostas na literatura (BAMDFORD; TIPPER, 1980; CAI; LIU, 2009; GALWEY; BROWN, 1999; PEREJÓN et al, 2011; SESTAK, 1984).

Para estudos cinéticos de processos não isotérmicos simples, governado por um único mecanismo de reação, sob condições não isotérmicas em geral utiliza-se um perfil de aquecimento linear com a temperatura variando com o tempo segundo uma velocidade de aquecimento constante, $\beta = dT/dt$. Nessas condições e das equações Equação (4) e Equação (5), obtém-se:

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

ou

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (6)$$

Os parâmetros cinéticos E , A e $f(\alpha)$ são importantes para a interpretação dos mecanismos e previsão do comportamento cinético da reação. Esses parâmetros são estimados a partir de um conjunto de curvas experimentais determinadas com base na variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. As curvas são obtidas por técnicas termoanalíticas, tais como: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), as quais apresentam informações relevantes sobre a amostra do material em estudo (BAMDFORD; TIPPER, 1980; GALWEY; BROWN, 1999).

No caso de processos complexos podem estar envolvidas duas ou mais reações sobrepostas, sendo necessário separar o processo global em seus processos individuais para se realizar uma análise cinética baseada na Equação (6). Diferentes funções de ajuste têm sido usadas em processos de deconvolução de picos, como por exemplo a função gaussiana, a função lorentziana e a função de Weibull (PEREJÓN et al, 2011). Entretanto tais funções são adequadas para descrever picos simétricos, o que não é o caso das curvas DTG ou $d\alpha/dT$ de reações em fase condensada estimuladas termicamente. Nesse caso Perejón et al (2011) demonstraram que a função de Fraser-Suzuki (FRASER; SUZUKI, 1969) é a mais adequada ao ajuste das curvas cinéticas. A função de Fraser-Suzuki é uma modificação da função gaussiana considerando-se um parâmetro que descreve as características assimétricas das curvas experimentais (FELINGER, 1998; FRASER; SUZUKI, 1969).

Este trabalho tem como objetivo apresentar as funções Gaussiana e de Fraser-Suzuki e suas propriedades, bem como a aplicação a um procedimento de deconvolução das curvas cinéticas de processos não isotérmicos envolvendo duas reações competitivas. Este estudo procura explicar melhor e com uma maior riqueza de resultados o que foi apresentado em Capela, M. V., Miranda e Capela, J. M. V. (2018).

2 A função de Fraser-Suzuki

A função gaussiana definida por

$$f(x) = a \exp\left[-\ln 2 \left(\frac{x-x_0}{w}\right)^2\right] \quad (7)$$

é uma função simétrica cujo gráfico é uma curva em forma de “sino” sendo a a amplitude, x_0 o centro e w a meia largura em meia altura (“Half-Width at Half Maximum” ou “HWHM”).

Com o objetivo de modelar perfis de bandas assimétricas, como é o caso de dados de termogravimetria onde se tem $d\alpha/dT$ em função de T , Fraser e Suzuki (1969) modificaram a função gaussiana, transformando-a em

$$FS(x) = a \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{1}{\gamma} \ln \left(1 + \gamma \frac{x-x_0}{w} \right) \right]^2 \right\}. \quad (8)$$

Observa-se que, quando $\gamma \rightarrow 0$, a função de Fraser-Suzuki torna-se a função gaussiana. De fato, aplicando a regra de L'Hôpital tem-se:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\gamma} \ln \left(1 + \gamma \frac{x-x_0}{w} \right) \right] = \frac{x-x_0}{w}. \quad (9)$$

Os parâmetros a , w e x_0 da função de Fraser-Suzuki definida pela Equação (8) têm o mesmo significado dos parâmetros da função gaussiana dada na Equação (7). Para $\gamma > 0$ a função descreve “picos” com assimetria à direita e para $\gamma < 0$ com assimetria à esquerda. Além disso, se o valor absoluto de γ se aproxima de 1, a curva tende à máxima assimetria. A Figura 1 mostra o comportamento das curvas de Fraser-Suzuki em relação à variação do γ ($\gamma < 0$, $\gamma > 0$ e $\gamma \rightarrow 0$), assumindo-se a , x_0 e w fixos (FELINGER, 1998).

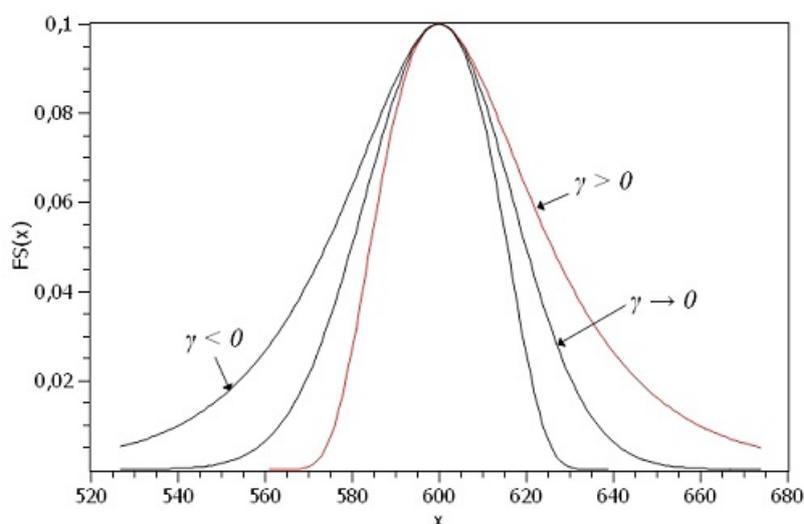


Figura 1: Curvas de Fraser-Suzuki em relação à variação do parâmetro γ

O valor do parâmetro w da função $FS(x)$ dada na Equação (8) pode ser estimado a partir dos dados observados pela expressão (FRASER; SUZUKI, 1969)

$$w = \frac{(x_U - x_L)\gamma}{\sinh \gamma}, \quad \gamma \neq 0, \quad (10)$$

onde x_U e x_L são, respectivamente, o valor superior e o valor inferior de x nos quais $FS(x_U) = FS(x_L) = a/2$. O valor de γ pode ser estimado por

$$\gamma = \sinh^{-1} \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{(x_U - x_0)^2 - (x_L - x_0)^2}{(x_U - x_0)(x_L - x_0)} \right] \right\} \quad (11)$$

e a área sob a curva é dada por

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} aw \exp \left(\frac{\gamma^2}{4 \ln 2} \right). \quad (12)$$

É possível mostrar que a n -ésima derivada da função gaussiana f definida na equação (7) verifica a seguinte relação de recorrência:

$$f^{(n)}(x) = -\frac{1}{w^2} \left[(n-1)f^{(n-2)}(x) + (x-x_0)f^{(n-1)}(x) \right], \quad n = 1, 2, \dots \quad (13)$$

Da Equação (13) resulta que $f^{(2n-1)}(x_0) = 0$, $f^{(4n-2)}(x_0) < 0$ e $f^{(4n)}(x_0) > 0$. Portanto, observa-se que $f'''(x_0) = 0$ e $f^{(iv)}(x_0) > 0$, isto é $f''(x)$ possui um mínimo em x_0 , localização do “pico” ou valor máximo da curva gaussiana.

Este resultado pode ser usado para obter aproximadamente a localização dos picos dos processos individuais em procedimentos de deconvolução de curvas cinéticas ($T, d\alpha/dT$) de reações complexas. De fato, os valores onde ocorrem os mínimos da curva ($T, d^3\alpha/dT^3$) indicam o número “picos” ou de funções de Fraser-Suzuki que devem ser ajustadas (MIRANDA; CAPELA, M. V.; CAPELA, J. M. V., 2017).

A Figura 2 mostra uma curva cinética típica $d\alpha/dT$ como função da temperatura, ajustada pela soma de duas funções de Fraser-Suzuki, $FS_1(T) + FS_2(T)$. A Figura 3 mostra a respectiva derivada segunda $d^2(d\alpha/dT)/dT^2 = d^3\alpha/dT^3$, onde observa-se que a localização dos valores mínimos é próxima da localização dos “picos” das curvas cinéticas dos processos individuais. Estes valores podem ser utilizados como aproximações iniciais no procedimento de ajuste usando a minimização da seguinte soma de quadrados:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{d\alpha}{dT_i} - (FS_1(T_i) + FS_2(T_i)) \right]^2. \quad (14)$$

3 Aplicações à análise cinética

Na maioria das vezes os processos não isotérmicos não são simples como aqueles descritos pela Equação (6). Por exemplo, no caso de processos complexos envolvendo duas reações sobrepostas competitivas tem-se a equação cinética dada por:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha_1}{dT} + \frac{d\alpha_2}{dT} = \frac{A_1}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) f_1(\alpha) + \frac{A_2}{\beta} \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right) f_2(\alpha), \quad (15)$$

sendo a curva de conversão global $\alpha(T)$ dada pela soma das curvas de conversão individuais, isto é $\alpha(T) = \alpha_1(T) + \alpha_2(T)$.

Em geral obtém-se a curva cinética global $d\alpha/dT$ como função da temperatura T , sendo a cinética dos processos individuais que a compõem desconhecida.

Para uma análise cinética dos processos individuais sugere-se realizar um procedimento de deconvolução, baseado no ajuste da soma de funções de Fraser-Suzuki. Assim, tem-se os valores de $d\alpha_i/dT$ do i -ésimo processo aproximados pelos valores de uma função $FS_i(T)$.

Escrevendo na forma logarítmica cada equação cinética individual tem-se, em cada α , a seguinte relação linear:

$$\ln \left[\frac{d\alpha_i/dT}{f_i(\alpha)} \right] = \ln \left(\frac{A_i}{\beta} \right) - \frac{E_i}{R} \frac{1}{T}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (16)$$

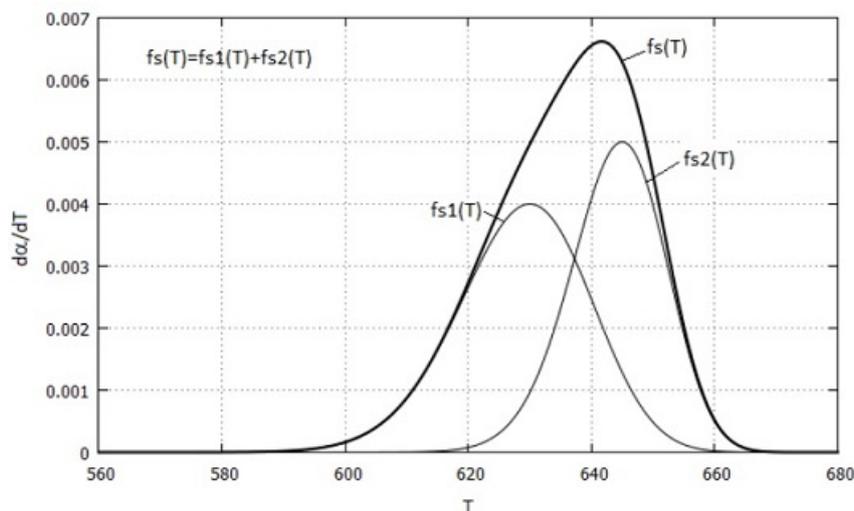


Figura 2: Curva cinética típica, ajustada pela soma de duas funções de Fraser Suzuki.

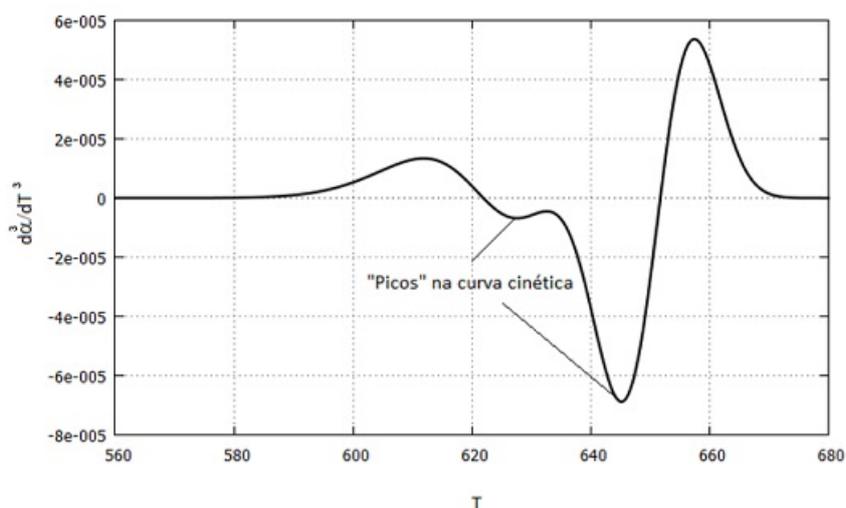


Figura 3: Segunda derivada da curva $d\alpha/dT$ da Figura 2, $d^2\alpha/dT^2$, com a localização dos picos dos processos individuais da curva cinética.

Os valores de $d\alpha_i/dT$ na Equação (16) são aproximados pela i -ésima função de Fraser-Suzuki, $FS_i(T)$. O modelo cinético $f_i(\alpha)$ é substituído pelo modelo empírico proposto por Cai e Liu (2009) definido por

$$f_i(\alpha) = \alpha^{r_i} (1 - q_i \alpha)^{s_i}, \quad (17)$$

ajustável a dados teóricos ou experimentais governados por modelos cinéticos de qualquer natureza. Os parâmetros r_i , q_i e s_i são estimados com base na melhor relação de linearidade (coeficiente de correlação linear de Pearson aproximadamente igual a 1) entre o lado esquerdo da Equação (16) e o recíproco $1/T$ da temperatura absoluta. Os parâmetros cinéticos E_i e A_i são obtidos dos valores da inclinação e do coeficiente linear da relação dada pela Equação (16) (PEREJÓN et al, 2011).

Como aplicação considerou-se o processo não isotérmico dado pela equação (15) simulado com os parâmetros $E_1 = 200$ kJ/mol, $E_2 = 100$ kJ/mol, $A_1 = 10^{16}$ min $^{-1}$, $A_2 = 10^8$ min $^{-1}$,

$f_1(\alpha) = (1 - \alpha)$ e $f_2(\alpha) = (1 - \alpha)^2$. As curvas cinéticas, mostradas na Figura 4, foram obtidas usando o método de Runge-Kutta em razões de aquecimento $\beta = 5, 10$ e 20 K/min.

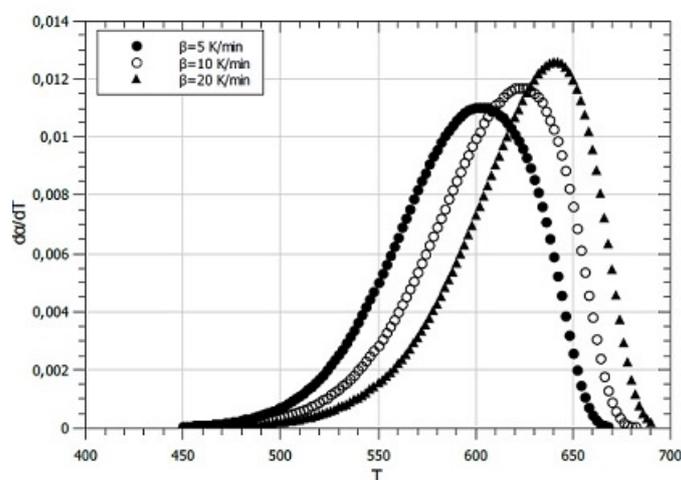


Figura 4: Curvas cinéticas do processo dado pela equação (15) simuladas com os parâmetros cinéticos $E_1 = 200$ kJ/mol, $E_2 = 100$ kJ/mol, $A_1 = 10^{16}$ min $^{-1}$, $A_2 = 10^8$ min $^{-1}$, $f_1(\alpha) = (1 - \alpha)$ e $f_2(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ em razões de aquecimento $\beta = 5, 10$ e 20 K/min.

A deconvolução da curva cinética como sendo uma soma de duas funções $FS_1(T)$ e $FS_2(T)$ de Fraser-Suzuki, para o caso de $\beta = 10$ K/min, é mostrada na Figura 5. Cada uma das curvas intermediárias corresponde a uma etapa das reações simuladas, isto é, $d\alpha_1/dT = FS_1(T)$ e $d\alpha_2/dT = FS_2(T)$, sendo

$$\frac{d\alpha}{dT} = FS_1(T) + FS_2(T).$$

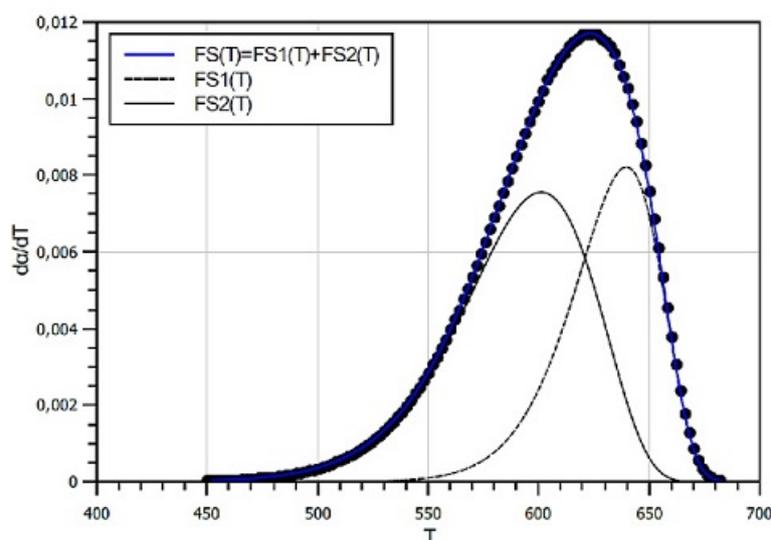


Figura 5: A deconvolução da curva cinética $d\alpha/dT$ como sendo a soma de duas funções de Fraser Suzuki para o caso simulado em $\beta = 10$ K/min.

Os valores dos parâmetros das funções de Fraser-Suzuki ajustadas às curvas simuladas nas demais razões de aquecimento e as respectivas áreas sob as curvas, dadas pela Equação (12), são apresentados na Tabela 1. Em todos os ajustes foi obtido um coeficiente de determinação de $R^2 = 0.9999$.

Tabela 1: Parâmetros das funções de Fraser-Suzuki ajustadas às curvas dadas na Figura 4 e respectivas áreas sob as curvas. Coeficiente de determinação em todos os ajustes: $R^2 = 0.9999$

	$\beta = 5 \text{ K/min}$		$\beta = 10 \text{ K/min}$		$\beta = 20 \text{ K/min}$	
	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2
a	0.0069	0.0085	0.0083	0.0076	0.0097	0.0066
γ	-0.3640	-0.2827	-0.3553	-0.3201	-0.3485	-0.3509
w	45.53	70.22	45.99	69.40	46.53	68.69
x_0	627.9	586.8	639.5	601.4	651.5	615.9
Área	0.351	0.654	0.425	0.583	0.502	0.504

A Tabela 2 mostra os parâmetros E e $\ln A$ obtidos para as etapas intermediárias (FS_1 e FS_2) das reações simuladas, obtidos considerando-se a melhor correlação linear ($r \approx -1$) entre $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dt} / c(1 - \alpha)^n \alpha^m)$ e $1000/RT$ na Equação (16). Observa-se que os resultados são condizentes com os parâmetros utilizados na simulação.

Tabela 2: Parâmetros E e $\ln A$ obtidos para as etapas intermediárias das reações simuladas e respectivos coeficientes de correlação linear r na Equação (16)

	$\beta = 5 \text{ K/min}$		$\beta = 10 \text{ K/min}$		$\beta = 20 \text{ K/min}$	
	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2
E	200.8	100.3	199.3	100.6	201.8	100.7
$\ln A$	36.9	18.5	36.7	18.6	37.2	18.6
r	-0.999	-1	-0.999	-1	-0.999	-1

4 Conclusão

Devido a sua assimetria a função de Fraser-Suzuki mostrou ser adequada para ajustar curvas cinéticas de reações em fase condensada, quaisquer que sejam os modelos cinéticos. Os valores da temperatura correspondentes aos valores mínimos da derivada segunda da curva cinética podem ser usados como aproximação dos picos das curvas individuais no procedimento de deconvolução de processos complexos. Observou-se que no caso de processos constituídos por reações competitivas, o ajuste da soma das funções de Fraser-Suzuki foi uma boa alternativa para a análise cinética das reações individuais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio concedido na forma de bolsa de Iniciação Científica.

5 Referências bibliográficas

BAMDFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. (Ed.) **Reactions in solid state**. Amsterdam: Elsevier, 1980.

CAI, J.; LIU, R. Kinetic analysis of solid-state reactions: a general empirical kinetic model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 6, p. 3249-3253, 2009.

CAPELA, M. V.; MIRANDA, L.; CAPELA, J. M. V. Estudo de funções matemáticas e suas aplicações em cinética não isotérmica. In: ENCONTRO REGIONAL DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL, 5., 2018, Bauru. **Caderno de trabalhos completos e resumos...** Bauru: UNESP, Faculdade de Ciências, 2018. p. 424-425.

Disponível em: <https://www.fc.unesp.br/#!/departamentos/matematica/eventos2341/ermac-2018/caderno-de-trabalhos-e-resumos/>. Acesso em: 15 set. 2018.

CRIADO, J. M.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 199-203, 2008.

FELINGER, A. **Data analysis and signal processing in chromatography**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

FRASER, R. D. B.; SUZUKI, E. Resolution of overlapping bands: functions for simulating band shapes. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 37-39, 1969.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. **Thermal decomposition of ionic solids**, Amsterdam: Elsevier, 1999.

MÁLEK, J. et al. The boundary conditions for kinetic models. **Thermochimica Acta**, v. 153, p. 429-432, 1989.

MIRANDA, L.; CAPELA, M. V.; CAPELA, J. M. V. Um procedimento para a localização de picos na deconvolução de curvas cinéticas de processos complexos não isotérmicos. In: ENCONTRO REGIONAL DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL, 4., 2017, Bauru. **Caderno de trabalhos completos e resumos...** Bauru: UNESP, Faculdade de Ciências, 2017. p. 550-552. Disponível em: <https://web.fc.unesp.br/#!/departamentos/matematica/eventos2341/ermac/cadesnos-de-trabalhos-completos-e-resumos/>. Acesso em: 5 set. 2018.

PEREJÓN, A. et al. Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 8, p. 1780-1791, 2011.

SESTAK, J. **Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis**. Amsterdam: Elsevier, 1984.

ŠIMON, P. Isoconversional methods: fundamentals, meaning and application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 1, p. 123-132, 2004.

ŠIMON, P. Single-step kinetics approximation employing non-arrhenius temperature functions.



Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 79, n. 3, p. 703-708, 2005.