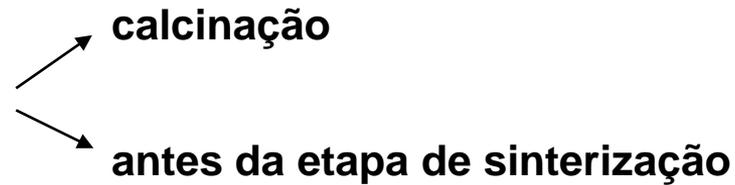


Reações no estado sólido

- As propriedades do produto não dependem apenas da **composição química total**, mas também da **cristalinidade**, das **fases cristalinas** e do **tamanho das partículas** individuais das matérias primas, entre outros fatores. Assim, o estudo dos fatores que influem na velocidade das reações é fundamental para entendimento da estrutura e propriedades dos produtos cerâmicos.



⇒ Difusão através do volume (Q_v)

⇒ Difusão através da superfície ($Q_s < Q_v$)

⇒ Difusão ao longo do contorno de grão ($Q_p < Q_v$)

A geometria do sistema (tamanho e morfologia das partículas) é determinante na cinética de decomposição térmica das matérias-primas

REAÇÕES HETEROGÊNEAS

- Muitas reações que ocorrem em sistemas cerâmicos são heterogêneas.
- ✓ há uma **interface de reação** entre as fases reagentes.
 - Transporte de material para a interface;
 - Reação no contorno de fases;
 - Transferência de calor;
 - Em alguns casos, transporte do produto da reação para fora da interface.

- para um passo ocorrer é necessário que o anterior tenha ocorrido, a velocidade de uma reação heterogênea é controlada pelo passo mais lento.

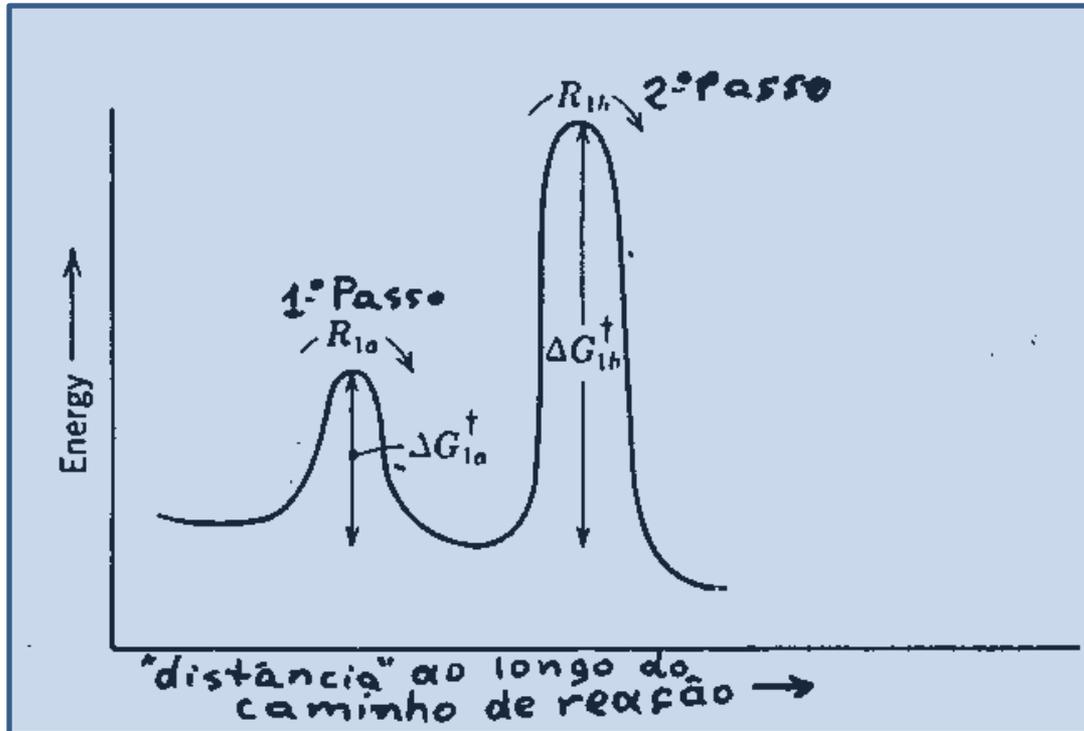
Efeito da Temperatura

- O efeito da temperatura na velocidade da reação é importante. A base para seu entendimento é a equação de Arrhenius, em que a constante de velocidade de reação (k) específica de um processo, é relacionada com a temperatura como segue:

- $k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT)$

- onde k_0 é uma constante e Q é a energia de ativação, determinada experimentalmente

Variação da energia em uma reação

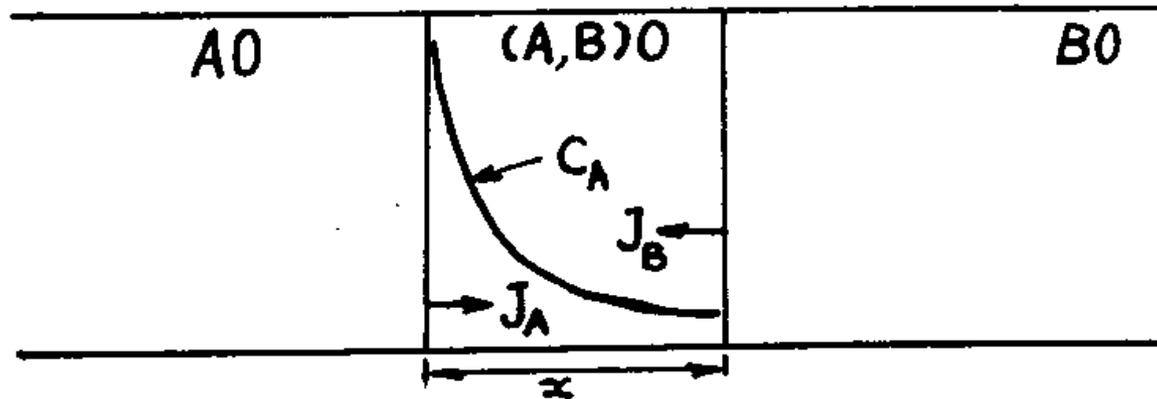


❖ cada passo do processo deve ser relativamente **simples**

❖ o caminho da reação em cada passo passa por um estado de transição envolvendo um **“complexo ativado” de máxima energia**, antes de atingir o estado final de menor energia

❖ a **velocidade total** do processo que envolve uma série de passos consecutivos é fixada **pela velocidade do passo individual mais lento**.

Interface de formação de solução sólida



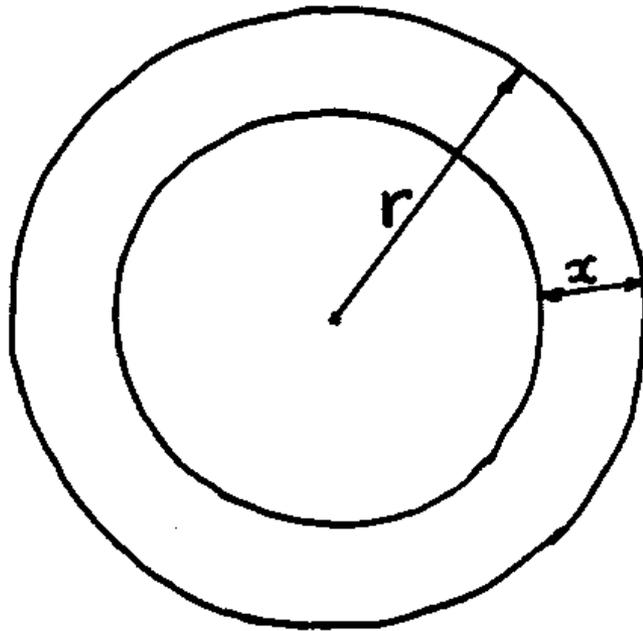
$$J = k \cdot \frac{dx}{dt}$$

Integrando-se a equação, obtemos uma lei parabólica para a velocidade de formação da camada:

$$x = (k't)^{\frac{1}{2}}$$

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

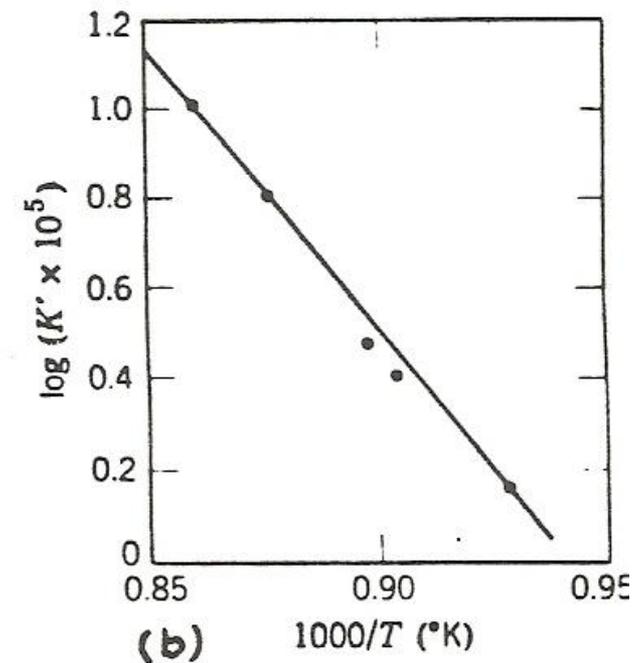
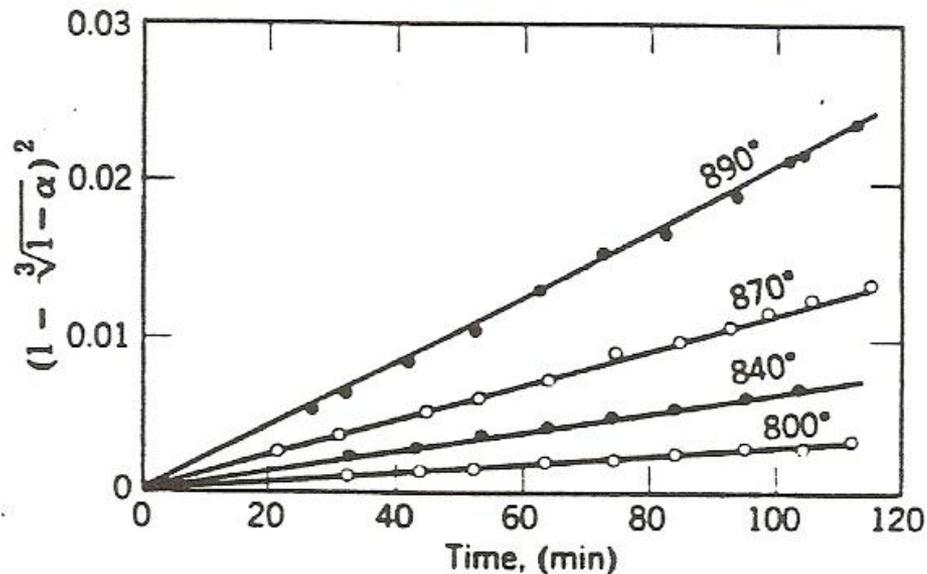
Camada reagida em uma partícula esférica



$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = \frac{kr}{r^2} \cdot t$$

(1- α) é a fração volumétrica não reagida

- é possível determinar-se α (fração reagida) em função do tempo, para várias temperaturas. Para um tamanho de partículas constante, k' pode ser calculado para cada temperatura, o que permite determinar a energia de ativação experimental para o processo.



Energia livre padrão de reações de decomposição em função da temperatura

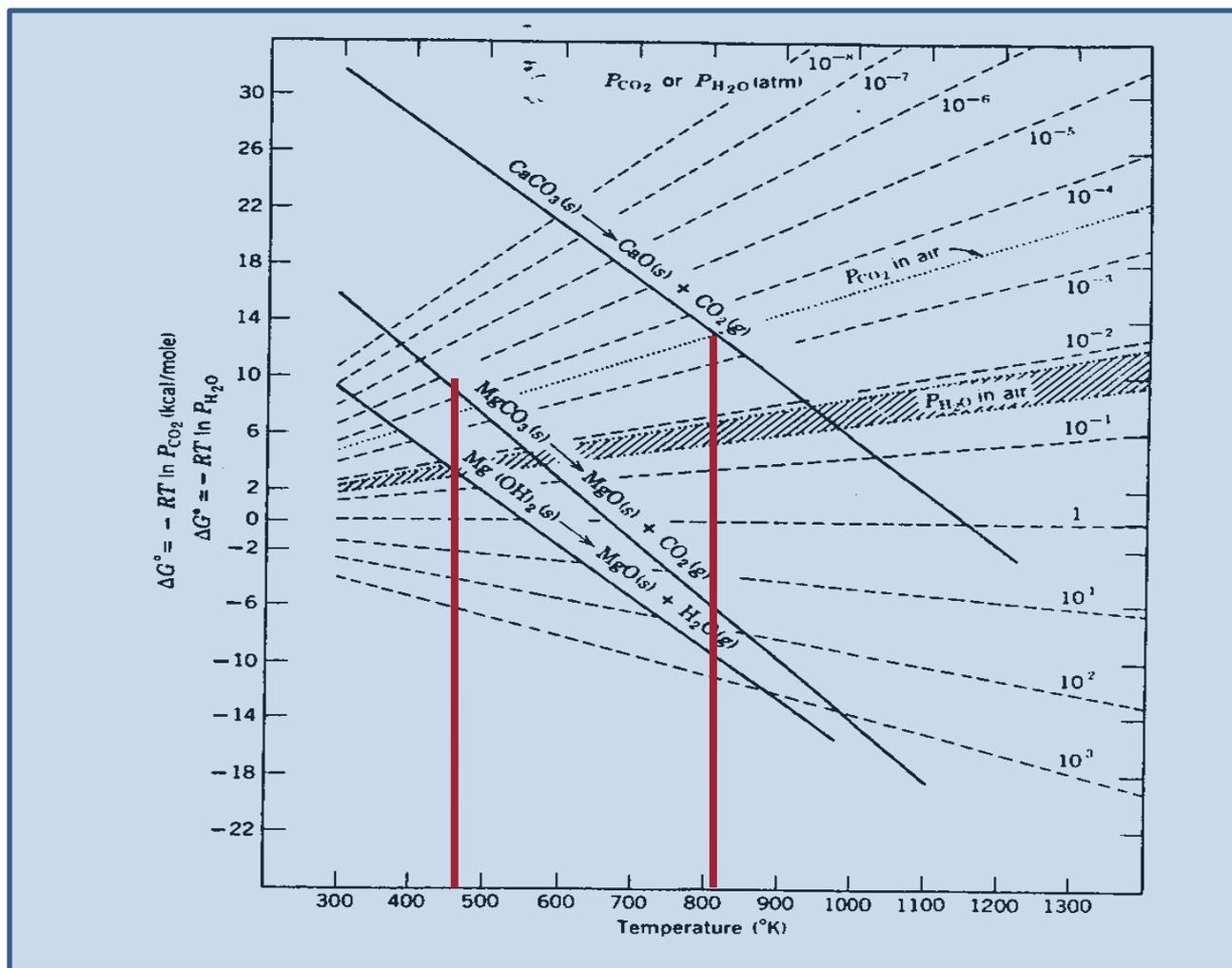


Figura 5.13. Energia livre padrão de reações de decomposição em função da temperatura. As linhas tracejadas indicam a pressão de gás em equilíbrio.

Reação de decomposição em uma partícula esférica

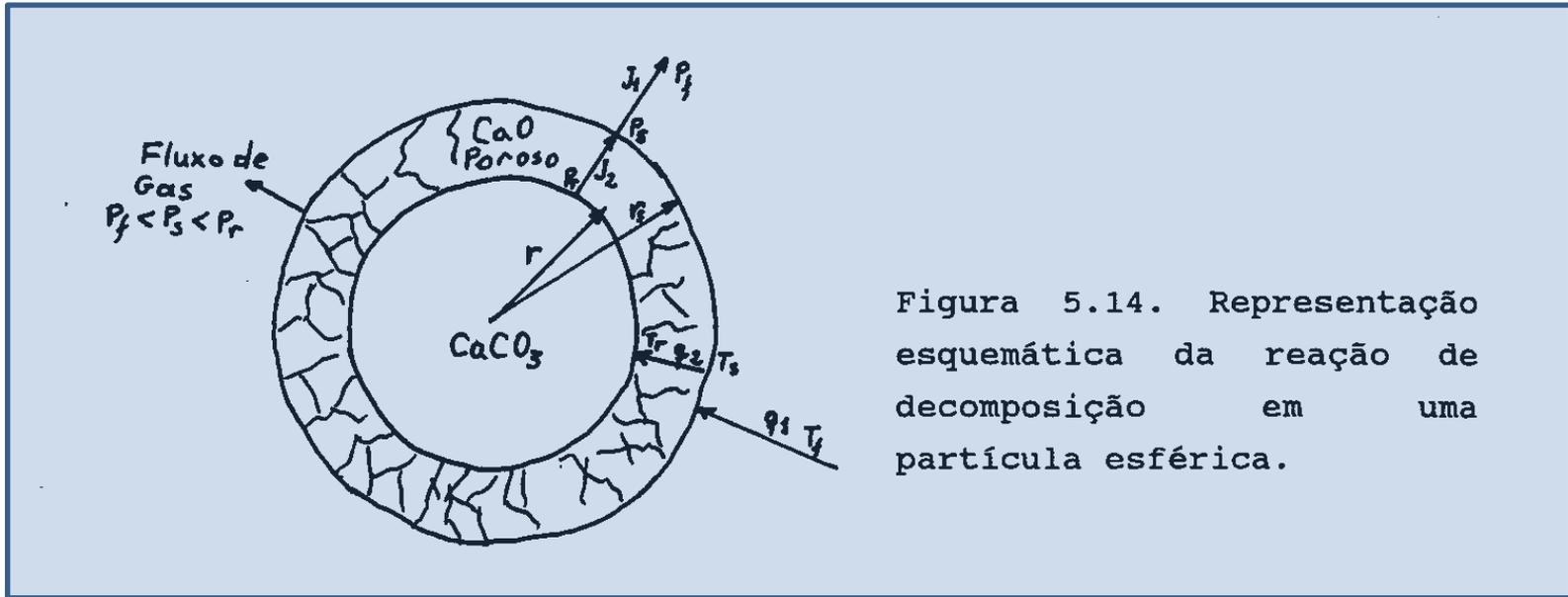


Figura 5.14. Representação esquemática da reação de decomposição em uma partícula esférica.

A cinética pode ser limitada pela reação na superfície, pelo fluxo de calor do forno para a superfície de reação ou pela saída (por difusão ou pela penetração pelos poros) do produto gasoso da reação para a atmosfera do forno

A reação da figura acima é heterogênea, isto é, ocorre numa interface definida. A cinética de decomposição para uma geometria cilíndrica é dada por:

$$(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = 1 - (kt)^{1/2} / r_0$$

- onde α é a fração decomposta, k é uma constante termicamente ativada e r é o raio inicial da partícula.

- Reações de decomposição exigem uma grande quantidade de calor (ou seja, **alto valor de entalpia ΔH**). Porém, isso é compensado pelo **aumento considerável da entropia devido à formação de produtos gasosos**.
- Portanto, a variação total de energia livre (**$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$**) é negativo em reações de decomposição térmicas espontâneas.
- Pós bastante ativos podem ser produzidos através de reações de decomposição, com altos valores de área superficial. Problemas desses pós muito finos são aglomeração de pós e dificuldade na prensagem. A vantagem é que esse pós são altamente reativos e levam a altas taxas de densificação.