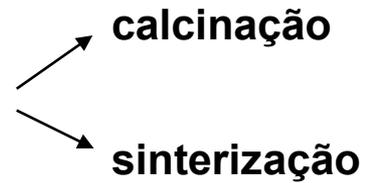


# Reações no estado sólido

- 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**

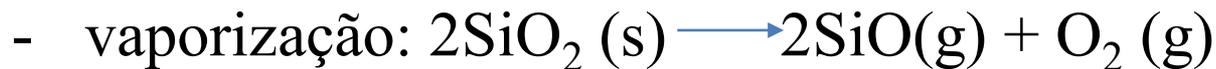
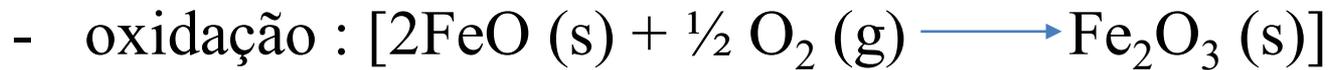
# Classificação das reações

**a) Reações no estado sólido:** ocorrem quando a temperatura envolvida não é suficiente para o aparecimento de fase líquida.

➤ envolvem a interdifusão de átomos para formar uma solução sólida ou outra fase



**b) Reações entre sólidos e gases:** geralmente envolvem o transporte de um ou mais reagentes através de um meio gasoso.



- reações de calcinação e desidratação:



c) **Reações entre sólidos e líquidos**: ocorrem quando a temperatura envolvida é suficientemente alta para provocar o aparecimento de certa quantidade de fase líquida, que fica em contato com as partículas sólidas.

❖ Reações endotérmicas e exotérmicas: liberação de calor: influência na velocidade das reações

Ex: dissolução de partículas de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) em uma fase líquida do sistema  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

# 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.
- ❖ Importância da **condutividade térmica**

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

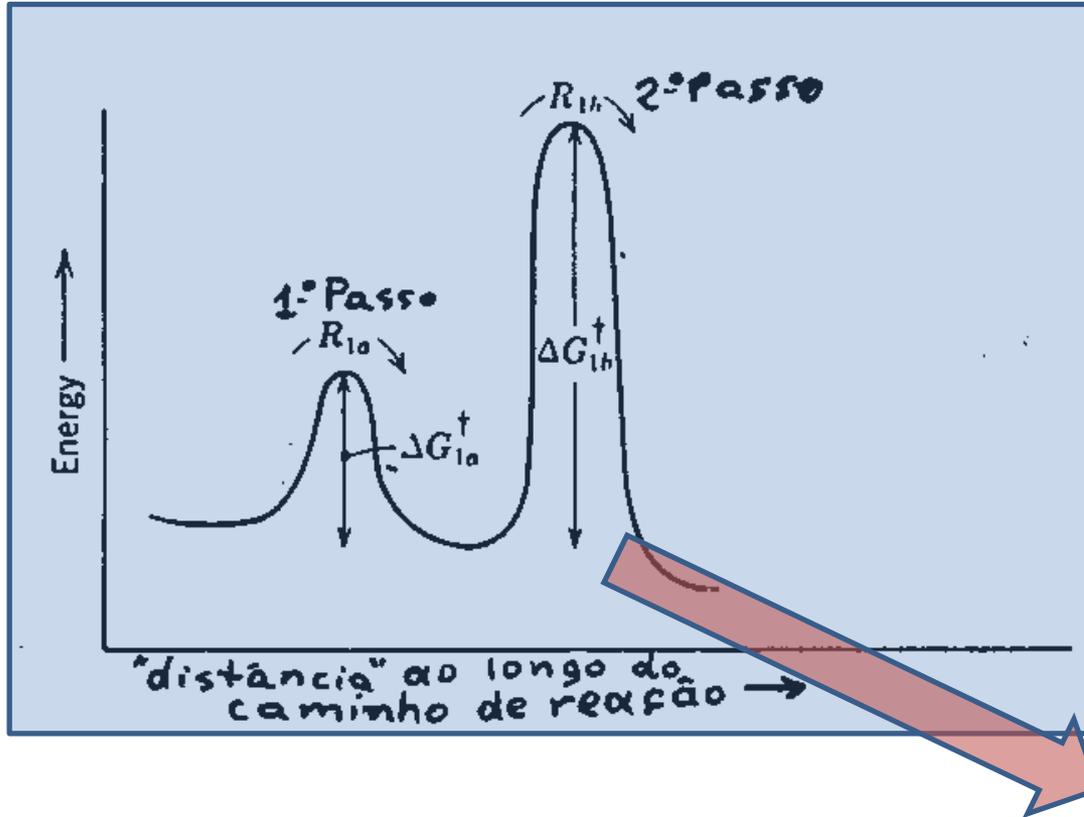
## Efeito da Temperatura

- 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



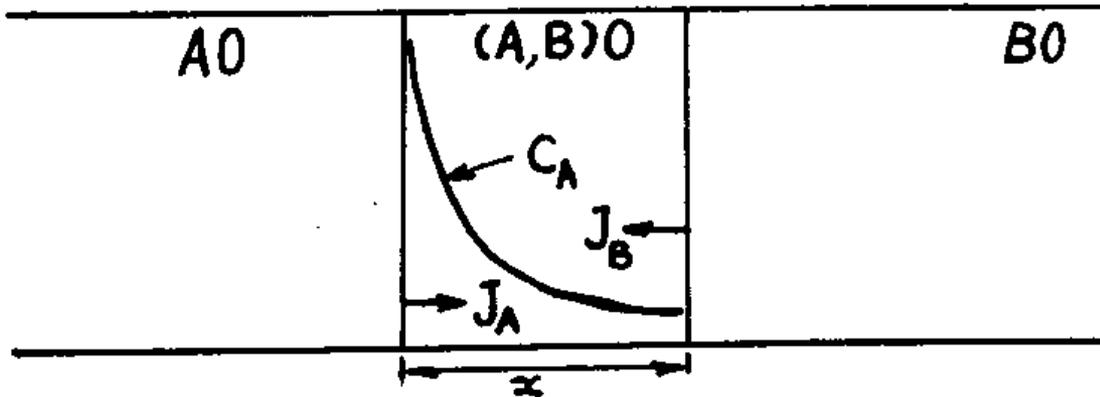
$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

❖ 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, ou seja, o de maior barreira de energia.**

# Interface de formação de solução sólida (camada plana)



Lembrando REGRAS DE HUME-ROTHERY:

- Mesma estrutura cristalina;
- Raios próximos.

O passo que controla a velocidade de formação da camada é a difusão dos átomos!

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

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

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

$$J = k \cdot \frac{dx}{dt} \quad x = (k't)^{\frac{1}{2}}$$

Porém, na maioria dos casos, a interface não é plana.

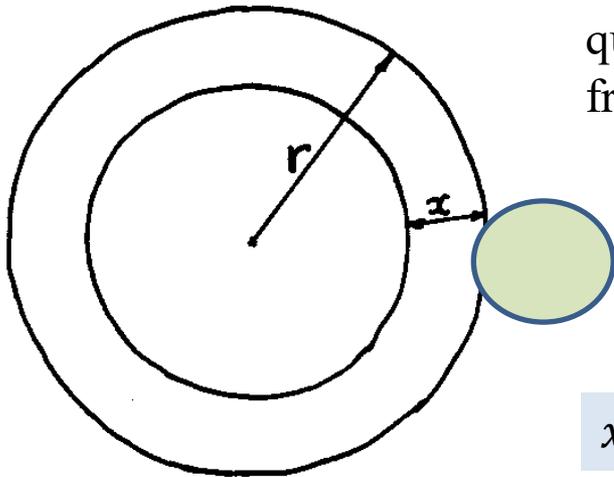
# Camada reagida em uma partícula esférica

O volume de material não reagido é dado por  $V = \frac{4}{3}\pi \cdot (r-x)^3$ ,

que é igual ao volume total da esfera ( $\frac{4}{3}\pi \cdot r^3$ ) multiplicado pela fração volumétrica não reagida ( $1-\alpha$ ), então:

$$V = \frac{4}{3}\pi \cdot (r-x)^3 = \frac{4}{3}\pi r^3 (1-\alpha)$$

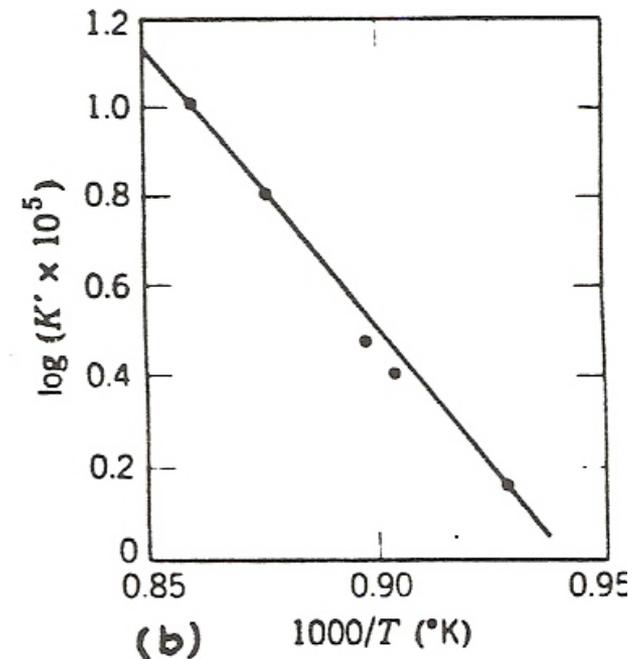
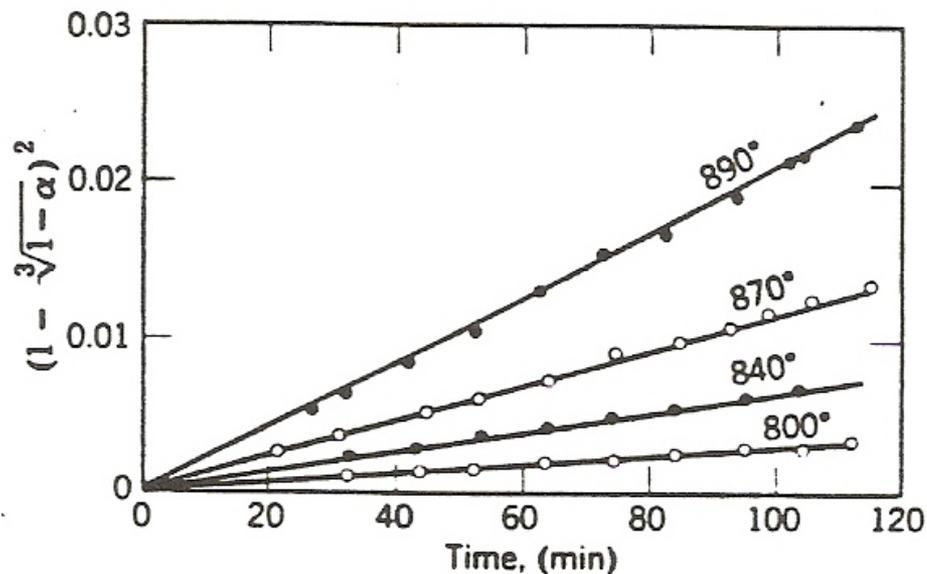
Onde  $(1-\alpha)$  é a fração volumétrica não reagida



$x = r(1-\alpha)^{1/3}$ , onde  $x$  é a espessura da camada reagida.

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

- é possível determinar-se  $\alpha$  (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

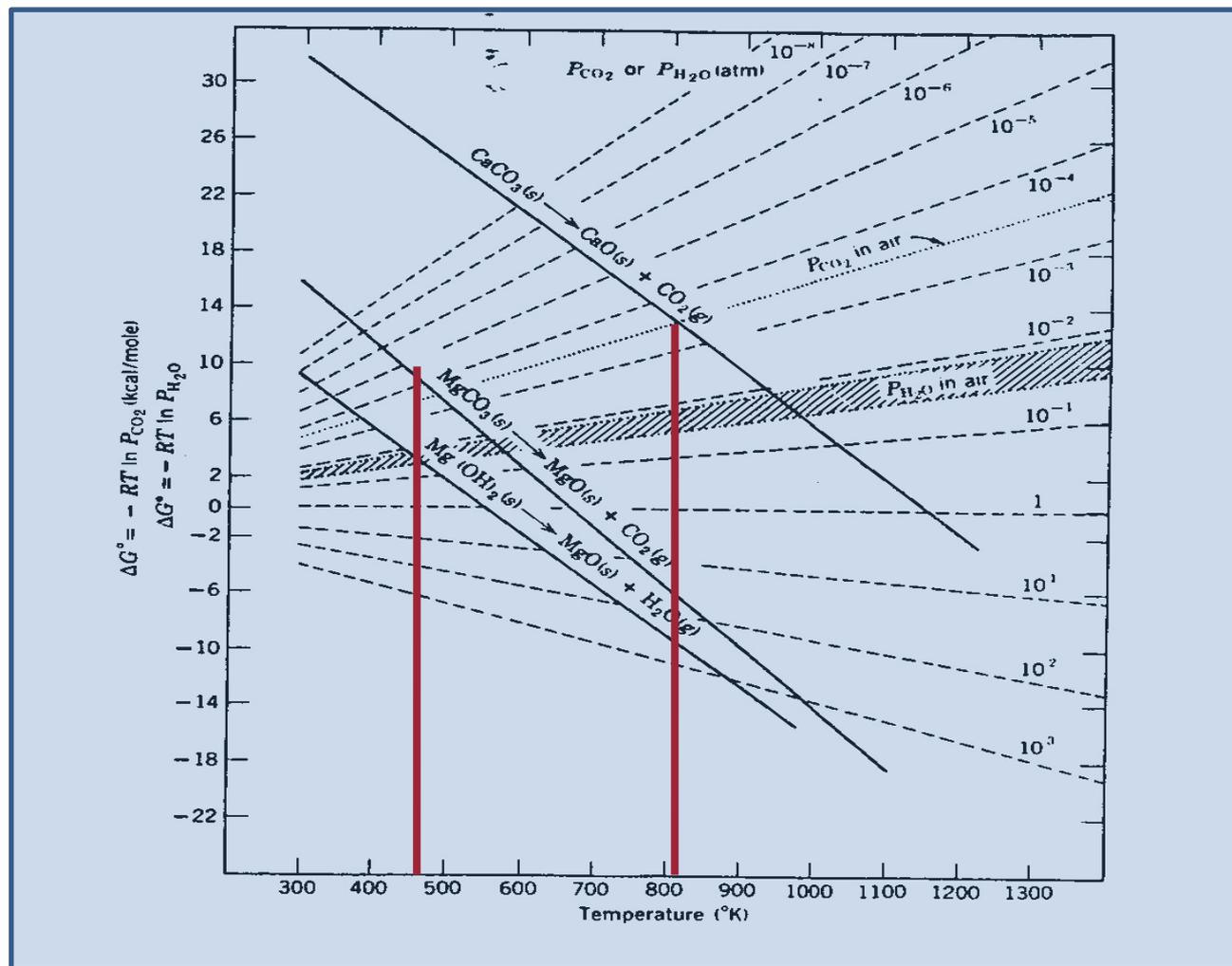


Figura 5.13. Energia livre padrão de reações de decomposição em função da temperatura. As linhas tracejadas indicam a pressão de gás em equilíbrio.

# Reação de decomposição em uma partícula esférica\*

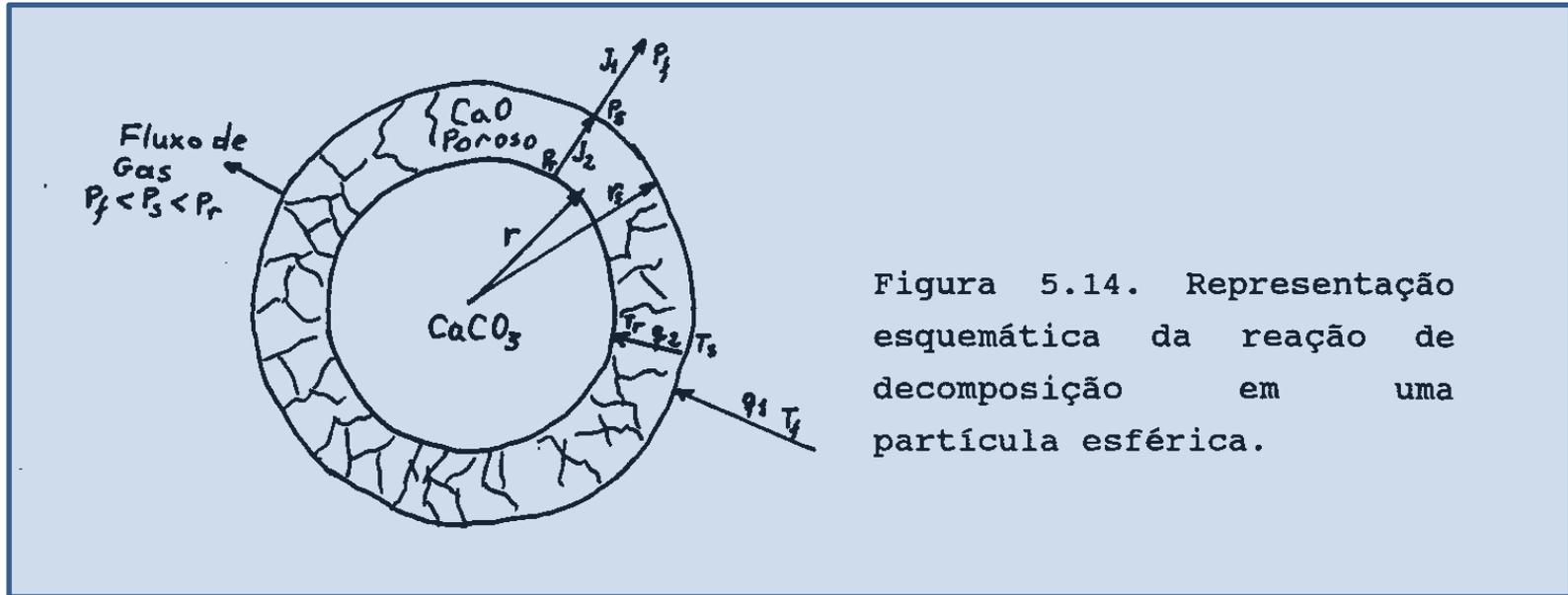


Figura 5.14. Representação esquemática da reação de decomposição em uma partícula esférica.

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**

\* Comum na etapa de calcinação

A reação da figura anterior 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  $\alpha$  é a fração decomposta,  $k$  é uma constante termicamente ativada e  $r_0$  é o raio inicial da partícula.

- Reações de decomposição exigem uma grande quantidade de calor (ou seja, **alto valor de entalpia  $\Delta H$** ). 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**.

# Objetivos da aprendizagem

- Determinar as principais reações envolvidas em processamento cerâmico;
- Saber determinar as variáveis que controlam reações heterogêneas;
- Interpretar gráfico da energia livre em função da temperatura e pressão;
- Determinar as principais reações aplicadas ao processamento de cerâmicos
- Saber interpretar principais equações envolvidas em reações heterogêneas
- Determinar a importância da temperatura e tamanho de partículas nas reações.