ESTUDO DE DUAS FORMAS DE UMA FUNÇÃO SIGMOIDAL APLICADA À CINÉTICA DE REAÇÕES HETEROGÊNEAS

Romeu MAGNANI*
Antonio Tallarico ADORNO*
Marco Roberto GUERREIRO**

■ RESUMO: As duas formas da função sigmoidal de Weibull, propostas na formulação de Johnson-Mehl-Avrami para aplicação a processos cinéticos em reações heterogêneas, foram analisadas do ponto de vista estatístico, a partir de seu ajuste a dados cinéticos experimentais. Os resultados indicam que uma das formas tem os parâmetros mais estáveis e somente para ela é razoável utilizar, como aproximação, a teoria da regressão linear para o estudo de características dos parâmetros.

■ PALAVRAS-CHAVE: Regressão não-linear; medidas de não-linearidade; reparametrização; cinética de reações heterogêneas.

Introdução

Os sistemas heterogêneos consistem de uma mistura de fases, e as reações nesses sistemas ocorrem pelo crescimento de uma ou mais fases às expensas de outras. A transformação envolve a formação de novos domínios do produto, chamada de nucleação, e o avanço dos limites da fase, chamado de crescimento. A velocidade dessa transformação depende da taxa de nucleação, da taxa de crescimento dos domínios individuais e do efeito da interferência mútua dos domínios vizinhos.

As curvas de transformação isotérmica, que descrevem os processos de nucleação e crescimento dos produtos dessas reações com o tempo, são curvas sigmoidais nas quais a fração de volume transformada cresce lentamente no início, em seguida mais rapidamente e novamente de maneira lenta no final do processo.

Considerando-se uma reação representada pela equação

$$x\,X + z\,Z = a\,A + b\,B, \qquad (1)$$

* Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UNESP – 14800-900 – Araraquara – SP – Brasil.
** Aluno de Iniciação Científica – Bolsista da Fapesp – Brasil.

a fração transformada f(t) pode ser definida em termos de qualquer componente, como, por exemplo,

$$f(t) = \frac{C_x(t) - C_x(o)}{C_x(\infty) - C_x(o)}, \qquad (2)$$

onde $C_x(o)$, $C_x(t)$ e $C_x(\infty)$ são as concentrações de X no início, no instante t qualquer e depois que a reação se completou, respectivamente.

Empiricamente, sabe-se que uma equação com a forma geral

$$\frac{df}{dt} = \lambda^{\delta} t^{\delta-1} (1 - f), \qquad (3)$$

onde f é a fração transformada, descreve a cinética isotérmica da maioria das reações em metais.[4]

No estudo da cinética de reações heterogêneas, é complicado trabalhar diretamente com valores de velocidade de transformação, já que seria necessário determinar a concentração dos reagentes e dos produtos em cada instante. Na prática, o que se faz é estudar a variação de alguma propriedade física do material (dureza, volume específico, resistividade elétrica etc.) com o tempo e a temperatura, e tentar ajustar algum modelo cinético empírico a essa variação.

Dessa forma, a fração transformada pode então ser definida como:

$$f = \frac{y - \beta}{\alpha - \beta}, \qquad (4)$$

onde y é a propriedade física medida durante a transformação e α e β correspondem aos valores de y no início e no fim da transformação, respectivamente.

A solução da equação (3) fornece

$$f = 1 - e^{-\gamma t^{\delta}}, \qquad (5)$$

conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami.[6]

Substituindo (4) em (5), obtém-se uma expressão em termos da propriedade y:

$$y = \alpha - (\alpha - \beta)\, e^{-\gamma t^{\delta}} \qquad (6)$$

Segundo Ratkowsky,[7] esta é uma equação do tipo de Weibull, pois corresponde a uma modificação da função de distribuição de probabilidade de Weibull.

Outra forma da equação (6), também bastante utilizada, é:

$$y = \alpha - (\alpha - \beta)\, e^{-(kt)^{\delta}}, \qquad (7)$$

que corresponde a uma reparametrização da equação anterior, com $\gamma = k^{\delta}$.

O expoente δ e a constante γ (ou k), quando em função da propriedade y, são parâmetros empíricos úteis para a descrição da cinética de reações isotérmicas, quando a equação (3) pode ser aplicada. Para a determinação desses parâmetros, desde que α e β sejam conhecidos, o que se faz é linearizar a equação (6) [ou (7)] e estimar γ (ou k) e δ por regressão linear.

A determinação das estimativas de α e β, em geral, não é feita de maneira muito rigorosa, o que seguramente influi nas estimativas de δ e γ (ou k). Para evitar isso, neste trabalho sugere-se que a expressão (4) seja considerada estritamente não-linear, com quatro parâmetros, α, β, δ e γ (ou k), e que as estimativas desses parâmetros sejam calculadas pelo método iterativo de Gauss-Newton, ou outro equivalente.

Material e método

Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram os obtidos por Adorno el al.,[1] relativos à variação da dureza da liga Cu-Al-Ag (12% Al – 2% Ag) com o tempo, em três temperaturas diferentes. Esses dados estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Medidas de variação da dureza D da liga Cu-Al-Ag em relação ao tempo t (minutos) em três temperaturas (455°C, 480°C e 505°C)

455°C t (min)	y (HV)	480°C t (min)	y (HV)	505°C t (min)	y (HV)
2	249,1	2	259,1	2	258,6
4	256,0	4	257,8	4	257,5
8	255,6	8	258,5	8	250,2
15	256,0	15	255,8	15	257,2
25	255,1	22	260,0	22	281,7
40	257,0	30	267,6	30	290,4
60	259,8	40	273,5	40	302,0
90	265,0	50	289,0	50	305,2
130	275,5	70	297,5	70	304,6
200	293,1	100	299,5	100	306,0
300	299,9	150	300,9		
500	299,4	300	299,8		
800	301,0				

Para a análise estatística dos estimadores dos parâmetros da função de Weibull, adotou-se o modelo de regressão com erro aditivo da forma

$$y_i = f(t_i, p) + \varepsilon_i \qquad (i = 1,2,\ldots,n) \qquad (8)$$

onde p é um vetor cujas componentes são os parâmetros a ser estimados e ε_i são erros aleatórios, supostos com distribuição normal de média zero e desvio padrão σ. A função f(t, p) tem a forma (6) ou (7).

A estimativa de mínimos quadrados $\hat{p}$ do vetor de parâmetros p foi determinada pelo método iterativo de Gauss-Newton modificado.[2,5]

Para *n* pequeno, as propriedades dos estimadores de mínimos quadrados de um modelo não-linear são desconhecidas, mas, dependendo do grau de não-linearidade do modelo, as propriedades dos modelos lineares são válidas como aproximações. Existem técnicas que ajudam a medir o grau de não-linearidade. Dentre elas, destacam-se as medidas de não-linearidade de Bates & Watts.[3] Esses autores sugeriram medidas que quantificam a não-linearidade de um modelo através de duas componentes: a não-linearidade intrínseca, que depende exclusivamente da forma do modelo e do conjunto de valores prefixados para a variável independente t, e a não-linearidade de efeitos de parâmetros, a qual pode ser diminuída, às vezes drasticamente, por meio de uma reparametrização do modelo.

Resultado e discussão

A Tabela 2 mostra as estimativas dos parâmetros α, β, γ e δ da função sigmoidal de Weibull na forma da expressão (6) e dos parâmetros α, β, k e δ para a função na forma da expressão (7), determinadas pelo método de Gauss-Newton (modificado) para cada conjunto de dados experimentais da Tabela 1. Como esperado, as somas de quadrados dos desvios e as estimativas de α, β e δ são as mesmas, nas duas formas da função. Em cada conjunto de dados, somente as estimativas de γ e k diferem.

Tabela 2 – Estimativas dos parâmetros da função sigmoidal de Weibull [formas (6) e (7)], ajustadas aos dados da Tabela 1

Conjunto de dados	Estimativas dos parâmetros de Weibull (6) $\hat{\alpha}$	(6) $\hat{\beta}$	(6) $\hat{\gamma}$	(6) $\hat{\delta}$	(7) $\hat{k}$
455°C	300,34	45,97	0,0000075	2,335	0,0064
480°C	299,68	41,90	0,0000009	3,609	0,0211
505°C	304,63	49,89	0,0000037	4,158	0,0494

Na Figura 1 estão representados os três conjuntos de pontos da Tabela 1 e as curvas correspondentes à função de Weibull. Embora as formas (6) e (7) dessa função tenham dois parâmetros distintos, sua representação gráfica é a mesma em cada ajuste. Devido aos valores elevados de t, adotou-se no eixo horizontal uma escala logarítmica.

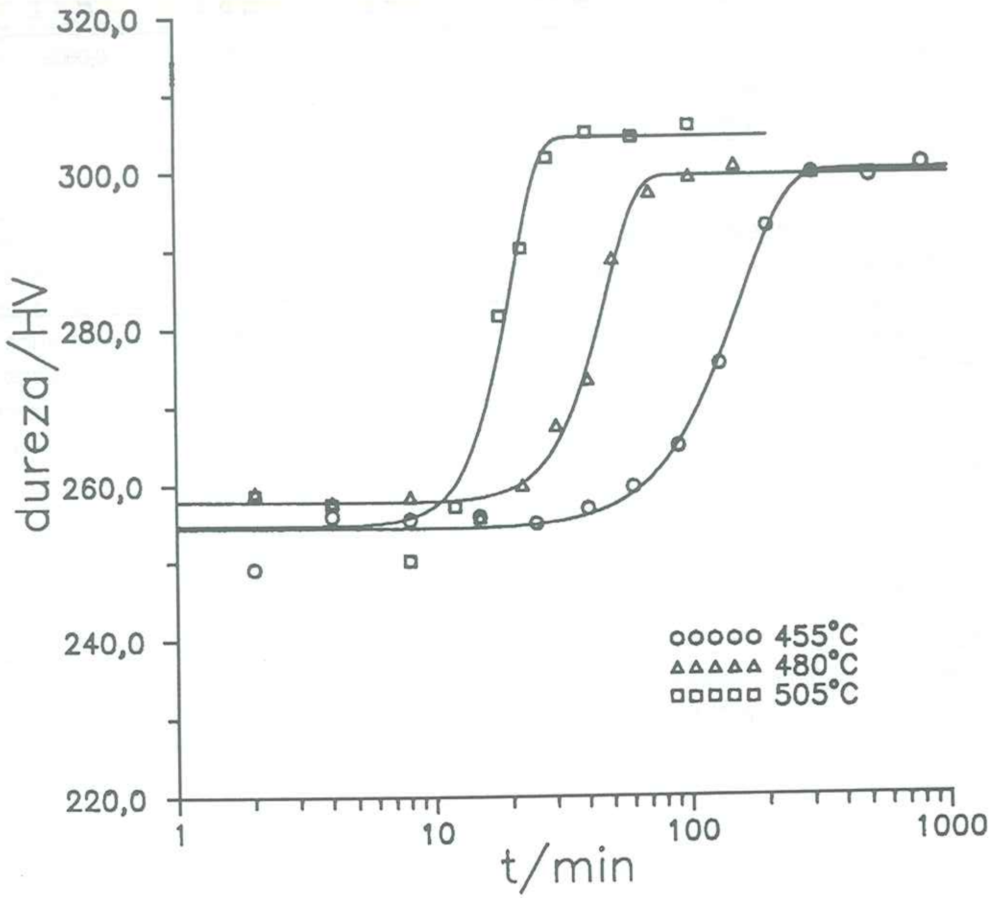

FIGURA 1 – Curvas da função de Weibull ajustadas aos dados da Tabela 1.

Na Tabela 3 são apresentados os desvios padrões das estimativas dos parâmetros das duas formas da função de Weibull, ajustadas aos dados da Tabela 1. Aqui também, quando se passa da forma (6) para a forma (7), só mudam os desvios padrões de $\hat{\gamma}$ e $\hat{k}$, com os demais permanecendo inalterados.

Tabela 3 – Desvios padrões das estimativas dos parâmetros das duas formas da função de Weibull, (6) e (7)

Conjunto de dados	Desvio padrão das estimativas dos parâmetros (6) $s(\hat{\alpha})$	$s(\hat{\beta})$	$s(\hat{\gamma})$	$s(\hat{\delta})$	(7) $s(\hat{k})$
455°C	1,2500	1,6000	0,000010	0,2958	0,0003
480°C	0,9368	1,3460	0,000002	0,5036	0,0006
505°C	2,0461	3,2258	0,000013	1,1665	0,0022

A variabilidade das estimativas dos parâmetros pode ser medida pelo coeficiente de variação, definido pelo quociente entre o desvio padrão e a estimativa do parâmetro. Multiplicando-se o resultado por 100, obtém-se um valor porcentual. Calculando-se os coeficientes de variação para as estimativas dos cinco parâmetros considerados, verifica-se que para $\hat{\gamma}$ esse número é muito superior ao das outras estimativas, ultrapassando 100%. Em particular, no caso da estimativa de k, esse coeficiente não ultrapassa 5%, evidenciando assim a maior estabilidade do parâmetro k em relação ao parâmetro γ.

As medidas de não-linearidade são apresentadas na Tabela 4, considerando-se as duas formas da função de Weibull ajustadas aos dados da Tabela 1. Nesta tabela está indicado o nível mínimo de significância, dado por $\frac{1}{2\sqrt{F}}$, onde F é o valor da distribuição de Snedecor com p= 4 graus de liberdade no numerador e n-p graus de liberdade no denominador, ao nível de 5% de significância. Esse nível mínimo representa o valor a partir do qual o grau de não-linearidade passa a ser significativo.

Tabela 4 – Medidas de não-linearidade intrínseca (IN) e de efeito de parâmetros (EP), e o nível mínimo de significância (n.m.s.) de 5%

Conjunto de dados	Medida NL	Função de Weibull (6)	(7)	n. m. s.
455°C	IN	0,15	0,15	
	EP	17,50	0,17	0,26
480°C	IN	0,19	0,19	
	EP	31,26	0,21	0,25
505°C	IN	0,35	0,35	
	EP	55,95	0,40	0,23

Observa-se que, num mesmo conjunto de dados, a não-linearidade intrínseca (IN) é a mesma, tanto na forma (6) como na reparametrização (7) da função de Weibull. Levando-se em conta o nível mínimo de significância, verifica-se que essa não-linearidade só não é aceitavelmente baixa na temperatura de 505°C, apesar da discrepância ser pouco acentuada.

Quanto à não-linearidade de efeitos de parâmetros, observa-se que a forma (6) possui grau de não-linearidade excessivamente alto, devido à presença do parâmetro γ. Esse grau é reduzido para níveis aceitavelmente baixos quando se considera a função na forma (7), onde aparece o parâmetro k. Isso evidencia a grande dependência dessa componente de não-linearidade da reparametrização adotada.

Desse modo, somente para o modelo (8) com a função de Weibull na forma (7), é razoável empregar-se a teoria da regressão linear como aproximação. Por exemplo, com as pressuposições sobre os erros considerados na expressão (8), os intervalos de confiança para as estimativas dos parâmetros podem ser calculados por:

$$\text{estimativa do parâmetro} \pm t_0 \text{ (desvio padrão da estimativa)}$$

onde t_0 é o valor da distribuição t de Student, com n-p graus de liberdade, e o desvio padrão é dado na Tabela 3.

Conclusão

A reparametrização na forma (7) da função de Weibull parece ser, do ponto de vista estatístico, a mais adequada para o estudo da cinética de reações heterogêneas. Ao contrário da forma (6), ela apresenta parâmetros mais estáveis e com grau de não-linearidade satisfatoriamente baixo, permitindo a utilização, como aproximação, da teoria da regressão linear.

MAGNANI, R., ADORNO, A. T., GUERREIRO, M. R. Study of two forms of a sigmoidal function applied to the kinetics of heterogeneous reactions. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 19, p. 89-96, 1994.

■ *ABSTRACT: The two forms of the Weibull sigmoidal function, proposed in the Johnson-Mehl-Avrami formulation for heterogeneous reactions, were statistically analysed from its fitting to kinetic experimental data. The results indicated that one of the forms has more stable parameters and only for that one the use of the linear regression theory, for the study of the parameters characteristics, is a reasonable aproximation.*

■ *KEYWORDS: Nonlinear regression; nonlinearity measurements; reparametrization; kinetics of heterogeneous reactions.*

Referências bibliográficas

1. ADORNO, A. T., PAVAN, M. D., BEATRICE, C. R. S. Estudo da cinética de transformação de fase na liga Cu-Al-Ag (12,2% Al – 2,2% Ag). In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 13, 1990, Caxambu, *Resumos*... São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1990, p. 159.
2. BARD, Y. *Nonlinear parameter estimation*. New York: Academic Press, 1974.
3. BATES, D. M., WATTS, D. G. Relative curvature measures of nonlinearity. *J. R. Statist. Soc. B*, v. 42, n. 1, p. 1-25, 1980.
4. BURKE, J. *The kinetics of phase transformations in metals*. London: Pergamon, 1965.
5. DRAPER, N. R., SMITH, H. *Applied regression analysis*. 2 ed. New York: John Wiley, 1981.
6. MITTEMEIJER, E. J. Analysis of the kinetics of phase transformations. *J. Mater. Sci.*, v. 27, 3977-87, 1992.
7. RATKOWSKY, D. *A nonlinear regression modeling*. New York: Marcel Dekker, 1983.

Recebido em 12.1.1994.
Aceito em 4.2.1994.