

Aproximações Analíticas para a Função Gama Incompleta: Aplicações à Análise Cinética Não-Isotérmica

Jorge M.V. Capela, Marisa V. Capela,

Depto de Físico-Química, IQ, UNESP,

14800-900, Araraquara, SP

E-mail: capela@iq.unesp.br, marisavc@iq.unesp.br,

Clóvis A. Ribeiro

Depto de Química Analítica, IQ, UNESP

14800-900, Araraquara, SP

E-mail: ribeiroc@iq.unesp.br

Resumo: *Em análise cinética não-isotérmica de reações químicas de fase condensada a integração da equação de Arrhenius como função da temperatura resulta em uma integral que coincide com a função gama incompleta $\Gamma(-m-1, x)$. Nesse contexto o parâmetro m descreve como o fator pré-exponencial de Arrhenius depende da temperatura, x é uma variável definida em termos da energia de ativação e da temperatura e a integral é denominada integral generalizada de temperatura ou integral de Arrhenius. A função gama incompleta não possui uma solução analítica exata e, embora seja possível avaliá-la numericamente na maioria dos pacotes computacionais, os métodos da análise cinética requerem a utilização de aproximações analíticas para a estimação dos parâmetros cinéticos fator pré-exponencial e energia de ativação. Neste trabalho são obtidas aproximações analíticas para a função gama incompleta, baseadas na metodologia de quadratura gaussiana. Os resultados numéricos mostraram boa concordância entre os valores obtidos com a aproximação e aqueles obtidos por integração numérica. Ao contrário de outras aproximações encontradas na literatura, a metodologia utilizada neste trabalho pode ser facilmente generalizada para se obter aproximações com a máxima exatidão desejada.*

Palavras-chave: *Aproximações, Função gama incompleta, Cinética não-isotérmica*

Geralmente a equação cinética de reações químicas de fase condensada é dada por:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \kappa(\tau)f(\varphi), \quad (1)$$

onde $d\varphi/dt$ é a velocidade da reação em um certo instante t , $f(\varphi)$ é o modelo da reação, o qual descreve como a velocidade depende da fração de conversão do reagente φ e $\kappa(\tau)$ descreve a dependência da velocidade com relação à temperatura τ . É usual supor $\kappa(\tau)$ como sendo a equação de Arrhenius :

$$\kappa(\tau) = A \exp\left(-\frac{E}{R\tau}\right),$$

onde A é o fator pré-exponencial de Arrhenius, E é a energia de ativação e R é a constante dos gases. Diferentes funções $f(\varphi)$ têm sido propostas para descrever o mecanismo cinético das

reações no estado sólido. Os modelos cinéticos propostos consideram diferentes hipóteses, tais como a geometria das partículas, o crescimento na interface, a difusão, a nucleação ou a formação de núcleos sobre a superfície do reagente. Na tabela 1 são apresentados alguns modelos cinéticos encontrados na literatura [1, 8].

Símbolo	Modelo de Reação	$f(\varphi)$
	Modelos Geométricos	
R_n	$n = 2$: Contração de área $n = 3$: Contração de volume	$n(1 - \varphi)^{1-1/n}$
F_1	Reações de primeira ordem	$(1 - \varphi)$
A_n	Nucleação e crescimento	$n(1 - \varphi)[- \ln(1 - \varphi)]^{1-1/n}$
D_2	Difusão bidimensional	$[- \ln(1 - \varphi)]^{-1}$
D_3	Difusão tridimensional (Equação de Jander)	$3/2(1 - \varphi)^{1/3}[1 - (1 - \varphi)^{1/3}]^{-1}$
D_4	Difusão tridimensional (Equação de Ginstin e Brounshtein)	$3/2[1 - (1 - \varphi)^{-1/3} - 1]^{-1}$

Tabela 1: Expressões para as funções $f(\varphi)$ dos modelos cinéticos mais comuns na literatura

Sob condições não-isotérmicas, isto é, se a temperatura varia com o tempo, então a fração de conversão φ também depende da temperatura. Assim, supondo que a variação da temperatura seja realizada a uma taxa constante, $\beta = d\tau/dt$, tem-se que a equação (1) resulta em:

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{R\tau}\right) f(\varphi). \quad (2)$$

Geralmente os métodos cinéticos são desenvolvidos supondo que o fator pré-exponencial A independe da temperatura. Contudo, para algumas reações no estado sólido o fator pré-exponencial está relacionado com a temperatura segundo a seguinte equação:

$$A = A_0\tau^m \quad (3)$$

onde A_0 é uma constante e o expoente m varia de -1.5 a 2.5, dependendo do tipo de reação [6].

Substituindo a equação (3) na equação cinética (2), obtém-se:

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{A_0\tau^m}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{R\tau}\right) f(\varphi). \quad (4)$$

Seja α a fração transformada de reagente correspondente a uma temperatura T em um dado instante t . Então arranjando convenientemente os termos da equação (4) e integrando para $0 \leq \varphi \leq \alpha$ e $0 \leq \tau \leq T$, obtém-se equação cinética na forma integral:

$$g(\alpha) = \frac{A_0}{\beta} \left(\frac{E}{R}\right)^{m+1} \Gamma(-m-1, x) \quad (5)$$

onde $x = E/RT$, $g(\alpha)$ é a forma integral do modelo da reação, definida por

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\varphi)} d\varphi, \quad (6)$$

e $\Gamma(-m-1, x)$ é a função gama incompleta, definida por:

$$\Gamma(-m-1, x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-z)}{z^{m+2}} dz. \quad (7)$$

A função gama incompleta é definida por uma integral que não possui solução analítica exata. Embora na maioria dos pacotes computacionais de matemática sejam encontradas rotinas computacionais para o cálculo da função gama incompleta, os métodos da análise cinética necessitam de aproximações analíticas para a integral. O principal objetivo é obter estimativas para os parâmetros E , A_0 e m mediante o ajuste da equação (5) a um conjunto de dados experimentais. Portanto, além do valor de $g(\alpha)$ para um dado valor da fração de conversão α e uma dada razão de aquecimento β , também é necessário conhecer uma expressão analítica que possa substituir a função gama incompleta com a máxima exatidão possível [2, 6].

Na literatura são encontradas aproximações analíticas que podem ser usadas para uma avaliação da função gama incompleta que aparece na equação cinética (5). Singh *et al.* [9] e Gartia *et al.* [7] desenvolveram técnicas para o cálculo da integral da equação (7), porém as mesmas são complexas e exigem muito tempo e esforço computacional. Por outro lado, Wanjun *et al.* [10] apresentaram duas aproximações para a integral da equação (7), as quais são simples, com um significativo grau de exatidão quando comparadas com o valor numérico da função $\Gamma(-m-1, x)$ e válidas para valores arbitrários de m . Contudo, Cai e Liu [2, 3] também apresentaram uma aproximação simples, porém mais exata que as aproximações de Wanjun.

Como regras de quadratura constituem métodos relativamente simples para resolver o problema de aproximação de integrais, neste trabalho são apresentadas aproximações analíticas para a função gama incompleta baseadas em uma regra de quadratura gaussiana. Uma comparação entre os resultados numéricos obtidos por essas aproximações e por integração numérica também é apresentada.

Da equação (7), substituindo a variável z por $x-w$, obtém-se a seguinte equação equivalente:

$$\Gamma(-m-1, x) = \exp(-x) \int_{-\infty}^0 \frac{\exp(w)}{(x-w)^{m+2}} dw. \quad (8)$$

De acordo com o método de quadratura de Gauss, a integral na equação (8) pode ser escrita como [4, 5]:

$$\int_{-\infty}^0 \frac{\exp(w)}{(x-w)^{m+2}} dw \approx \sum_{k=1}^n \frac{\gamma_{nk}}{(x-z_{nk})^{m+2}}, \quad (9)$$

onde z_{nk} é o k -ésimo zero do polinômio $Q_n(z)$ definido por :

$$Q_n(z) = \sum_{k=0}^n \left(\frac{n!}{k!}\right)^2 \frac{z^k}{(n-k)!}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (10)$$

e os coeficientes γ_{nk} são números positivos calculados por:

$$\gamma_{nk} = \frac{-1 \cdot 4 \cdot 9 \dots n^2}{Q_n'(z_{nk})Q_{n+1}(z_{nk})}. \quad (11)$$

Os resultados anteriores sugerem as seguintes aproximações para a função gama incompleta:

$$\Gamma(-m-1, x) \approx I_n(m, x) = \exp(-x) \sum_{k=1}^n \frac{\gamma_{nk}}{(x-z_{nk})^{m+2}}, \quad (12)$$

onde γ_{nk} é dado pela equação (11), z_{nk} são os zeros do polinômio $Q_n(z)$ definido pela equação (10) e o valor de n depende da precisão desejada para a aproximação.

Neste trabalho serão analisadas as aproximações $I_2(m, x)$ e $I_3(m, x)$. Para a aproximação $I_2(m, x)$ não é difícil verificar que

$$I_2(m, x) = \frac{\exp(-x)}{4} \left[\frac{2 - \sqrt{2}}{(x + 2 + \sqrt{2})^{m+2}} + \frac{2 + \sqrt{2}}{(x + 2 - \sqrt{2})^{m+2}} \right]. \quad (13)$$

Para a aproximação $I_3(m, x)$, os valores dos coeficientes γ_{3k} e os valores dos zeros z_{3k} são apresentados na tabela 2.

k	z_{3k}	γ_{3k}
1	-0.41577455678348	0.71109300992917
2	-2.294280360279042	0.27851773356924
3	-6.289945082937479	0.01038925650159

Tabela 2: Valores dos zeros z_{nk} e dos coeficientes γ_{nk} , para $n = 3$

O erro relativo percentual das aproximações propostas para um dado valor de m é definido como sendo igual a:

$$\epsilon_n(m, x) = \left| \frac{\Gamma(-m - 1, x) - I_n(m, x)}{\Gamma(-m - 1, x)} \right| \times 100\%, \quad (14)$$

onde $I_n(m, x)$ é substituído pelo valor de uma das aproximações analíticas dadas na equação (12) e $\Gamma(-m - 1, x)$ é substituído pelo valor numérico da integral que define a equação gama incompleta na equação (7).

A aproximação p_{1m} dada na equação (15) foi proposta por Cai e Liu [2, 3] e será considerada neste trabalho para comparação:

$$p_{1m}(x) = \frac{\exp(-x) 0.99954x - 0.044967m + 0.58058}{x^{m+2} x + 0.94057m + 25400}. \quad (15)$$

Cai e Liu obtiveram essa aproximação supondo

$$\Gamma(-m - 1, x) \approx \frac{\exp(-x) ax + bm + c}{x^{m+2} x + dm + e},$$

sendo os coeficientes a , b , c , d e e obtidos por regressão não linear a partir de valores numéricos de $\Gamma(-m - 1, x)$.

A tabela 3 apresenta os erros relativos percentuais $\epsilon_2(m, x)$ para a aproximação $I_2(m, x)$ e a tabela 4 apresenta os erros relativos percentuais $\epsilon_3(m, x)$ para a aproximação $I_3(m, x)$. Os valores para x e m foram escolhidos da literatura [6].

Na tabela 5 são apresentados os erros relativos percentuais obtidos para a aproximação de Cai e Liu. Os valores foram calculados a partir da fórmula dada na equação (14), substituindo-se $I_n(m, x)$ por $p_{1m}(x)$.

Nas tabelas 3 e 4 é possível observar que os erros dependem dos valores de x e de m , isto é dependem da temperatura e da energia de ativação. Os resultados mostram ainda que a aproximação p_{1m} de Cai e Liu é mais exata que $I_2(m, x)$ somente para alguns valores de x . A aproximação $I_3(m, x)$ é significativamente mais exata que a aproximação de Cai e Liu para valores $x > 5$.

m	x						
	5	10	15	20	30	50	100
-1.5	3.7×10^{-2}	4.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	4.2×10^{-4}	9.6×10^{-5}	1.4×10^{-5}	9.8×10^{-7}
-1	1.2×10^{-1}	1.5×10^{-2}	4.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	3.4×10^{-4}	5.1×10^{-5}	3.6×10^{-6}
0	5.2×10^{-1}	6.9×10^{-2}	1.8×10^{-2}	6.9×10^{-3}	1.6×10^{-3}	2.5×10^{-4}	1.8×10^{-5}
0.5	8.6×10^{-1}	1.2×10^{-1}	3.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}	2.9×10^{-3}	4.4×10^{-4}	3.1×10^{-5}
1	1.3×10^0	1.9×10^{-1}	5.1×10^{-2}	1.9×10^{-2}	4.7×10^{-3}	7.2×10^{-4}	5.2×10^{-5}
1.5	1.9×10^0	2.7×10^{-1}	7.7×10^{-2}	2.9×10^{-2}	7.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}	8.0×10^{-5}
2	2.6×10^0	3.9×10^{-1}	1.1×10^{-1}	4.3×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-4}
2.5	3.5×10^0	5.3×10^{-1}	1.5×10^{-1}	5.9×10^{-2}	1.5×10^{-2}	2.3×10^{-3}	1.7×10^{-4}

Tabela 3: Erros relativos percentuais $\epsilon_2(m, x)$ para a aproximação $I_2(m, x)$.

m	x						
	5	10	15	20	30	50	100
-1.5	2.8×10^{-3}	1.4×10^{-4}	2.0×10^{-5}	4.8×10^{-6}	5.6×10^{-7}	3.4×10^{-8}	6.5×10^{-10}
-1	1.1×10^{-2}	5.8×10^{-4}	8.5×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.4×10^{-6}	1.5×10^{-7}	2.9×10^{-9}
0	6.0×10^{-1}	3.5×10^{-3}	5.3×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.6×10^{-5}	9.9×10^{-7}	2.0×10^{-8}
0.5	1.1×10^{-1}	6.7×10^{-3}	1.0×10^{-3}	2.6×10^{-4}	3.2×10^{-5}	2.0×10^{-6}	4.0×10^{-8}
1	1.8×10^{-1}	1.2×10^{-2}	1.9×10^{-3}	4.7×10^{-4}	5.9×10^{-5}	3.8×10^{-6}	7.6×10^{-8}
1.5	2.9×10^{-1}	1.9×10^{-2}	3.1×10^{-3}	7.9×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.6×10^{-6}	1.3×10^{-7}
2	4.4×10^{-1}	3.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.6×10^{-4}	1.1×10^{-5}	2.2×10^{-7}
2.5	6.2×10^{-1}	4.5×10^{-2}	7.6×10^{-3}	1.9×10^{-3}	2.6×10^{-4}	1.7×10^{-5}	3.6×10^{-7}

Tabela 4: Erros relativos percentuais para a aproximação $I_3(m, x)$.

m	x						
	5	10	15	20	30	50	100
-1.5	3.7×10^{-2}	2.8×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.2×10^{-2}	3.1×10^{-4}	1.5×10^{-2}	2.9×10^{-2}
-1	3.5×10^{-3}	1.9×10^{-3}	3.6×10^{-2}	1.2×10^{-2}	5.3×10^{-3}	7.7×10^{-3}	2.3×10^{-2}
0	5.1×10^{-2}	3.4×10^{-2}	4.7×10^{-3}	8.7×10^{-3}	1.3×10^{-2}	4.5×10^{-3}	1.8×10^{-2}
0.5	1.1×10^{-1}	4.7×10^{-2}	1.4×10^{-2}	5.3×10^{-3}	1.6×10^{-2}	9.6×10^{-3}	9.2×10^{-3}
1	1.7×10^{-1}	6.0×10^{-2}	2.4×10^{-2}	5.9×10^{-4}	1.7×10^{-2}	1.4×10^{-2}	4.8×10^{-3}
1.5	2.2×10^{-1}	7.3×10^{-2}	3.5×10^{-2}	5.5×10^{-3}	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}	7.0×10^{-4}
2	2.6×10^{-1}	8.9×10^{-2}	4.8×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.6×10^{-2}	2.1×10^{-2}	3.2×10^{-3}
2.5	2.9×10^{-1}	1.1×10^{-1}	6.3×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}	2.4×10^{-2}	6.9×10^{-3}

Tabela 5: Erros relativos percentuais $\epsilon(m, x)$ para a aproximação $p_{1m}(x)$.

Para os cálculos realizados neste trabalho foi utilizado o Sistema de Álgebra por Computador denominado Maxima, o qual pode ser obtido em <http://maxima.sourceforge.net> e é distribuído

sob Licença Pública Geral. As aproximações dadas na equação (12) foram geradas no Maxima com as seguintes rotinas computacionais:

```

b[k] := k^2 $
Q(z) := sum((n!/k!)^2*(z^k/(n-k)!), k, 0, n);
Q1(z) := sum(((n+1)!/k!)^2*(z^k/(n+1-k)!), k, 0, n+1);
DQ(z) := sum(k*(n!/k!)^2*(z^(k-1)/(n-k)!), k, 1, n);
z[k] := part(allroots(Q(z)), k, 2);
gama[k] := -product(b[k], k, 1, n)/(DQ(z[k])*Q1(z[k]));
G(m, x) := (exp(-x)*sum(gama[k]/((x-z[k])^(m+2)), k, 1, n));
display('Gama(m, x)=G(m, x));

```

Em estudos de cinética não isotérmica por métodos integrais é necessário lidar com uma equação cinética integral que envolve a função gama incompleta. Embora a função gama incompleta seja bem estabelecida e suas propriedades bem detalhadas na literatura matemática, ela não possui uma solução analítica exata para ser substituída na equação cinética. Neste trabalho foram obtidas aproximações analíticas para $\Gamma(-m-1, x)$, denotadas por $I_n(m, x)$, utilizando a metodologia de quadratura gaussiana. As funções $I_n(m, x)$ podem ser usadas na equação cinética para a determinação das estimativas dos parâmetros cinéticos, com uma boa exatidão de aproximação.

Agradecimentos: FUNDUNESP (Fundação para o Desenvolvimento da UNESP) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

Referências

- [1] M.E. Brown, “Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications”, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001.
- [2] J. M. Cai and R. H. Liu, New approximate formulae for the generalized temperature integral, *J. Therm. Anal. Cal.*, 90 (2007) 469-474.
- [3] J. Cai and R. Liu, *J. Math. Chem.*, 43, (2008) 637
- [4] J. M.V. Capela, M. V. Capela, C. A. Ribeiro, Rational approximations of the Arrhenius integral using Jacobi fractions and gaussian quadrature *J Math Chem*, 45 (2009) 769-775
- [5] T.S. Chihara, “An Introduction to Orthogonal Polynomials, Mathematics and its Applications Series”, Gordon and Brach, New York, 1978.
- [6] J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda and P.E. Sánchez - Jiménez, Dependence of the Preexponential Factor on Temperature. Errors in the activation energies calculated by assuming that A is constant, *J. Therm. Anal. Cal.*, 82 (2005) 671-675.
- [7] R.K. Gartia, S.D. Singh, T.J. Singh and P.S. Mazumdar, *J. Therm. Anal. Cal.*, 42, (1994) 1001.
- [8] A. K. Galwey and M. E. Brown, “Thermal Decomposition of Ionic Solids”, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [9] S. D. Singh, W.G. Devi, A.K.M. Singh, M. Bhattacharya and P.S. Mazumdar, *J. Therm. Anal. Cal.*, 61, (2000) 1013.
- [10] T. Wanjun, L. Yuwen, Y. Xil, W. Zhiyong and W. Cunxin, *J. Therm. Anal. Cal.*, 81, (2005) 347.