

# CORRELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA DE FECHAMENTO E A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE ARRHENIUS PARA O SISTEMA DE TRAÇOS DE FISSÃO

Orientador: Prof. Dr. Sandro Guedes de Oliveira

Matheus Rufino - R.A.:160925

IFGW/UNICAMP

F896 - Monografia

28/06/2021

## Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>3</b>
3.1	Taxa de reação no sistema de Traços de Fissão: A taxa de annealing . . . . .	3
3.2	Energia de ativação de Arrhenius no Sistema de Traços de Fissão . . . . .	4
3.3	Transitividade no Sistema de Traços de Fissão . . . . .	5
3.4	Temperatura de Fechamento . . . . .	5
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>6</b>
4.1	Energia de ativação de Arrhenius e Transitividade . . . . .	6
4.1.1	Modelo de annealing Paralelo-Arrhenius . . . . .	6
4.1.2	Modelo de annealing Paralelo Curvilinear - Arrhenius . . . . .	8
4.1.3	Modelo de annealing Fanning Arrhenius . . . . .	11
4.1.4	Modelo de annealing Fanning Curvilinear Arrhenius . . . . .	13
<b>5</b>	<b>Discussão</b>	<b>15</b>
5.1	Arrhenius vs. Pseudo-Arrhenius . . . . .	15
5.2	Classificação do Arrhenius no Sistema de Traços de Fissão . . . . .	16
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>17</b>

## Resumo

Avançando na energia de ativação de Arrhenius no sistema de Traços de Fissão além do espaço de pseudo-Arrhenius. Análise da transitividade dos desvios de Arrhenius, mecanismos concorrentes na cinética de annealing e discussão sobre a Temperatura de Fechamento e sua correlação com os modelos de annealing consagrados na literatura.

Palavra-chave: **termocronologia, arrhenius, transitividade**

# 1 Introdução

Minerais datáveis por meio de seus produtos radiológicos, em geral, possuem uma relação característica entre sua energia de ativação de Arrhenius ( $E_a$ ) em seus processos mecânico-estatísticos de difusão e a temperatura no momento dado por uma quantidade conhecida como idade aparente - medida experimentalmente - à qual se dá o nome de Temperatura de Fechamento ( $T_C$ ) (Dodson, 1973).

Em sistemas gasosos, estão consolidadas equações analíticas para processos cinéticos de 1<sup>a</sup> ordem (eq. 1a) e por difusão de volume (eq. 1b), segundo Dodson (1979):

$$E_a/RT_C = \ln[1,78 \tau k_0] \quad (1a)$$

$$E_a/RT_C = \ln[A \tau D_0/a^2] \quad (1b)$$

Onde relacionam-se as quantidades  $\tau$  (uma constante de tempo de resfriamento), constantes da geometria do mineral ( $a$  e  $A$ ),  $R$  a constante dos gases e  $k_0$  um fator pré-exponencial que guardam as dimensões de um coeficiente de taxa de reação em 1<sup>a</sup> ordem.

No entanto, apesar de em especial a equação 1b ter obtido considerável sucesso em explicar sistemas gasosos como K-Ar e Rb-Sr, uma questão ainda em aberto são os sistemas chamados da fase condensada da matéria como o sistema de Traços de Fissão de  $^{238}\text{U}$  em minerais como apatitas (Green et al., 1989) e o seus modelos de annealing em que a energia de ativação de Arrhenius é uma função do grau ( $r$ ) do encurtamento dos traços (Duddy et al., 1988) num pseudo-espço de Arrhenius em que há a imediata associação entre a taxa de reação química ( $k$ ) com o tempo em que um experimento de annealing é conduzido.

De forma geral, um modelo de annealing é um conceito da Termocronologia do sistema de Traços de Fissão em que no espaço do tempo ( $t$ ) e da temperatura ( $T$ ) relaciona-se um encurtamento reduzido  $r = l/l_0$  (razão do comprimento inicial  $l_0$  e o comprimento no final de um experimento de annealing  $l$ ) na forma do funcional:

$$g(r) = f(t, T) \quad (2)$$

Neste trabalho, com a proposta de uma nova taxa de reação, serão analisados os modelos paralelo arrhenius (PA), paralelo curvilíneo (PCA), fanning arrhenius (FA) e fanning curvilíneo arrhenius (FCA) de modo a obter a energia de ativação de Arrhenius neste novo aspecto, utilizando os dados de ajuste realizados nos trabalhos de Ketcham et al. (2007) e Guedes et al. (2006).

A energia de ativação de Arrhenius ( $E_a$ ) é definida na literatura nos estudos em química (Logan, 1982) (Cohen et al., 2007) como a inclinação no gráfico de Arrhenius, relacionando o logaritmo natural da taxa de reação com o inverso da temperatura:

$$E_a = -R \frac{d \ln(k)}{d(1/T)} \quad (3)$$

A partir desta energia, segundo os trabalhos de Carvalho-Silva et al. (2019), é possível definir uma função chamada de transitividade:

$$\gamma(\beta) = \frac{1}{E_a(\beta)} \quad (4)$$

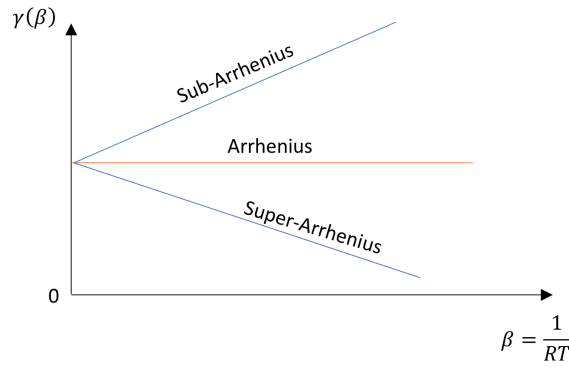


Figura 1: Representação esquemática da análise geométrica do desvio de Arrhenius.

Essa função, definida como aquela que regula o trânsito em transformações físico-químicas, substituindo a temperatura absoluta ( $T$ ) pelo conceito da mecânica estatística  $\beta = 1/RT$ , permite a obtenção de um gráfico de transitividade que é capaz de sugerir a partir de uma análise geométrica (fig.1) o desvio do Arrhenius, seu tipo (super ou sub-Arrhenius) e assim indicar possíveis mecanismos concorrentes na cinética do problema de modo a compreender melhor esse desvio.

Deste modo, com a finalidade de encontrar uma relação satisfatória entre a Temperatura de Fechamento e a energia de ativação de Arrhenius, além de utilizar o ferramental proposto pela análise geométrica da transitividade, simulações foram realizadas com dados de annealing em Termocronologia, segundo a metodologia proposta em Guedes et al. (2013). Encontrando informações de  $T_C$  para curvas de resfriamento.

## 2 Objetivos

Este trabalho de monografia é uma proposta de entender a temperatura de fechamento e a energia de ativação de Arrhenius e como, em conjunto, utilizar essas quantidades para interpretar os modelos de annealing no sistema de Traços de Fissão, explorando os resultados de desvios de Arrhenius segundo o arcabouço teórico dos estudos de transitividade e os dados de simulações em Temperatura de Fechamento, objetivando encontrar os mecanismos concorrentes que desviam o Arrhenius da cinética de primeira ordem no sistema de Traços de Fissão e sugerir interpretações para trabalhos futuros que sejam capazes de encontrar uma relação qualitativa entre a energia de ativação de Arrhenius e a Temperatura de Fechamento desse sistema.

## 3 Metodologia

### 3.1 Taxa de reação no sistema de Traços de Fissão: A taxa de annealing

Processos químicos em que tratamentos no espaço de Arrhenius são comumente realizados, relacionam uma taxa de reação ( $k$ ) com a temperatura ( $T$ ) em que o processo ocorre. Em sistemas de Traços de Fissão, é consagrada a imediata substituição empírica da taxa de reação pelo tempo ( $t$ ) do annealing. No entanto, a proposta deste método é formular uma nova taxa de reação para esse sistema, afim de que as comparações com os processos químicos tornem-se mais imediata. Assim, neste trabalho o tratamento da literatura de Traços para a taxa será chamado de pseudo-espaço de Arrhenius.

Desta forma, supondo que um determinado traço inicialmente tenha um comprimento reduzido  $r = 1$ , é possível relacionar que após sofrer redução em um intervalo de tempo  $t_1$ , a taxa  $k_1$  que esse processo

ocorreu será:

$$k_1 = \frac{1 - r_1}{t_1} \quad (5)$$

O que neste caso pode ser interpretado como uma taxa média de annealing para reduzir o comprimento  $r$  de seu tamanho inicial 1 para  $r_1$ . Agora, se a redução for de  $r = 1$  para um outro comprimento  $r_2 < r_1$  em um tempo  $t_2$ , com vínculo  $t_n = n\Delta t$ , obtém-se:

$$k_2 = \frac{1 - r_2}{t_2} = \frac{1 - r_2}{2\Delta t} = \frac{k_1 + k_2}{2} \quad (6)$$

Então, a taxa  $k_{1,2}$  para reduzir o comprimento  $r$  de  $r_1$  para  $r_2$ , naturalmente será:

$$k_{1,2} = 2k_2 - k_1 = -\frac{r_2 - r_1}{\Delta t} \quad (7)$$

Por indução fig.(2) é possível generalizar o resultado em (4) de  $r_{n-1}$  para  $r_n$ , obtendo assim uma taxa de redução  $k_{n-1,n}$ :

$$k_{n-1,n} = -\frac{r_n - r_{n-1}}{\Delta t} = -\frac{\Delta r}{\Delta t} \quad (8)$$

Finalmente, aproximando  $\Delta t$  num intervalo curto o suficiente em que a taxa fique constante, essa taxa de annealing poderá ser definida como uma taxa de annealing local:

$$k = -\frac{dr}{dt} \quad (9)$$

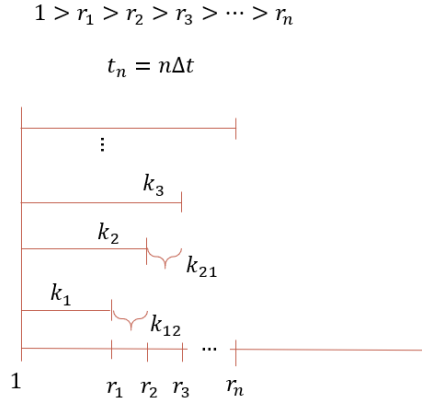


Figura 2: Vínculo e esquema da indução para obtenção da taxa de reação  $k$ .

### 3.2 Energia de ativação de Arrhenius no Sistema de Traços de Fissão

De forma geral, as equações de annealing relacionam o comprimento reduzido de um traço de fissão ( $r$ ) em um funcional  $f$  no espaço do tempo e da temperatura:

$$g(r) = f(t, T) \quad (10)$$

É também consagrado na literatura de Traços de Fissão a transformação Box-Cox (Laslett et al., 1987) para a função  $g(r)$ . Neste trabalho, com o intuito de simplificar (sem perdas de generalidade) a visualização dos resultados,  $g(r)$  é definida como  $\ln(1 - r)$ . Assim, das definições de  $E_a$  e  $k$ , eqs.(3) e (9) respectivamente, é possível derivar uma taxa de reação para um experimento performado em temperatura constante para o sistema de interesse.

Assim, é necessário encontrar  $k$ , derivando implicitamente a equação de Arrhenius:

$$\frac{dg(r)}{dt} = \frac{dg(r)}{dr} \frac{dr}{dt} = \left[ \frac{df(t, T)}{dt} \right]_{T=cte.} \quad (11)$$

Comparando com a eq.(9), evidentemente,

$$k = -\frac{dr}{dt} = -\frac{d_t f(t, T)}{g'(r)} \quad (12)$$

onde  $g'(r) \equiv \frac{dg(r)}{dr}$  e  $d_t f \equiv \left[ \frac{df}{dt} \right]_{T=cte.}$  em uma formulação simplificada.

A partir deste resultado preliminar, torna-se possível derivar  $E_a$ . Primeiro, toma-se o logaritmo natural da taxa de annealing  $k$ :

$$\ln(k) = \ln(d_t f) - \ln[-g'(r)] \quad (13)$$

Comparando a variação em  $k$  entre duas próximas (e arbitrárias) temperaturas:

$$\frac{d \ln(k)}{dT^{-1}} = -\frac{g''(r)}{g'(r)} \frac{dr}{dT^{-1}} + \frac{d \ln[d_t f(t, T)]}{dT^{-1}} \quad (14)$$

Entrementes, é conveniente remover  $dr/dT^{-1}$  da equação anterior. Para isso utiliza-se:

$$\frac{dg(r)}{dT^{-1}} = \frac{g'(r)}{dr/dT^{-1}} = \frac{df(t, T)}{dT^{-1}} \quad (15)$$

O que retorna,

$$\frac{dr}{dT^{-1}} = \frac{df(t, T)}{g'(r)dT^{-1}} \quad (16)$$

simplificando a eq.(14) que torna-se:

$$\frac{d \ln(k)}{dT^{-1}} = -\frac{g''(r)}{[g'(r)]^2} \frac{df(t, T)}{dT^{-1}} + \frac{d \ln[d_t f(t, T)]}{dT^{-1}} \quad (17)$$

Finalmente, a partir da definição, eq.(3), a energia de ativação de Arrhenius torna-se:

$$E_a = R \frac{g''(r)}{[g'(r)]^2} \frac{df(t, T)}{dT^{-1}} - R \frac{d \ln[d_t f(t, T)]}{dT^{-1}} \quad (18)$$

### 3.3 Transitividade no Sistema de Traços de Fissão

A função de transitividade, por definição, é representada como a recíproca da Energia de ativação substituindo  $T \rightarrow \frac{1}{R\beta}$ , como mostrado na eq.(4). Portanto, para o sistema de Traços de Fissão:

$$\gamma(\beta) = \left\{ \frac{g''(r)}{[g'(r)]^2} \frac{df(t, \beta)}{d\beta^{-1}} - \frac{d \ln[d_t f(t, \beta)]}{d\beta^{-1}} \right\}^{-1} \quad (19)$$

### 3.4 Temperatura de Fechamento

Conceitualmente, a Temperatura de Fechamento no sistema de Traços de Fissão é definida como a temperatura correspondente à idade aparente em uma história térmica de resfriamento monotônico. As temperaturas de fechamento ( $T_C$ ) por taxa de resfriamento  $\dot{T}$  foram obtidas através de simulações estatísticas e trazem consigo informações do comprimento reduzido ( $r_i$ ) no tempo ( $t_i$ ) de uma dada temperatura ( $T_i$ ) que varia numa taxa constante.

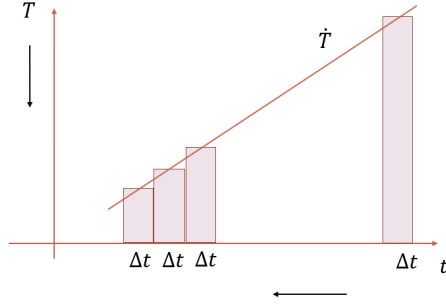


Figura 3: A temperatura de fechamento é computada em um caminho T-t com taxa de resfriamento  $\dot{T}$

Com essas informações é possível desenvolver uma metodologia para obter a Energia de ativação de Arrhenius ( $E_a$ ) a partir de uma taxa média de reação ( $k$ ) da forma:

$$k = \left| \frac{\Delta r}{\Delta t} \right| = \left| \frac{r_{i+1} - r_i}{t_{i+1} - t_i} \right| \quad (20)$$

Onde  $i + 1$  e  $i$  são dados sequenciais nessas simulações. Desta forma, obtêm-se um conjunto de  $E_a$  por  $T_c$ :

$$E_a = -R\bar{T}^2 \frac{\Delta \ln(k)}{\Delta T} \quad (21)$$

Sendo  $\bar{T}$  a temperatura média em uma sequência. E naturalmente, invertendo e fazendo a mesma substituição da temperatura por  $(RT)^{-1}$  obtêm-se a transitividade relacionada a um resfriamento e  $T_C$ .

## 4 Resultados

As equações, gráficos e interpretações foram desenvolvidas em um script em Wolfram Mathematica Language (Wolfram-Research-Inc., 2021), a ser disponibilizado em domínio público futuramente.

### 4.1 Energia de ativação de Arrhenius e Transitividade

#### 4.1.1 Modelo de annealing Paralelo-Arrhenius

A equação que caracteriza este modelo,

$$\ln(1 - r) = C_0 + C_1 \ln(t) + \frac{C_2}{RT} \quad (22)$$

sendo  $C_i$  coeficientes determinados por ajustes de dados experimentais de annealing (Tabela 1).

Tabela 1: Coeficientes de ajuste do modelo Paralelo-Arrhenius

Coeficiente	Ajuste
$C_0$	5,631017
$C_1$	0,186520
$C_2$	-10,455390

Dessa forma, a equação de Arrhenius encontrada foi:

$$\ln(k) = -\ln \left[ \frac{1}{1 - r} \right] + \ln \left[ \frac{C_1}{t} \right] \quad (23)$$

E utilizando o método proposto para os dados simulados de Temperatura de Fechamento, foram obtidos os gráficos na fig.(4), tabelando simulações de tempo e comprimento reduzido.

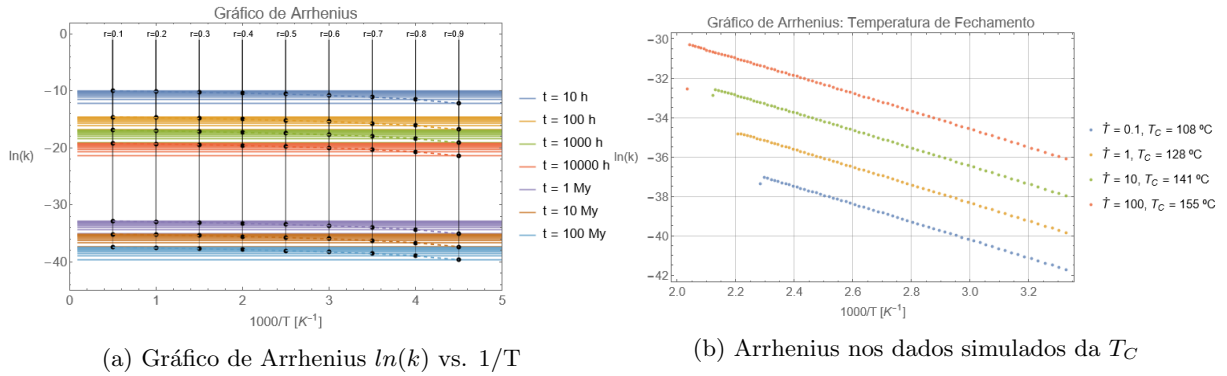


Figura 4: Comparação dos gráficos de Arrhenius obtidos a partir do modelo de annealing (a) e pelas simulações de temperatura de fechamento (b). Os pontos em (a) representam o tamanho reduzido do traço para cada linha paralela de aquecimentos que variam de 10 horas à 100 milhões de anos.

A partir do método proposto também foram determinadas a Energia de ativação (eq. 24) e a transi-tividade tanto para o modelo como para a temperatura de fechamento (figs. 5 e 6)

$$E_a = C_2 \frac{g''(r)}{[g'(r)]^2} = -C_2 \quad (24a)$$

$$\gamma(\beta) = \frac{1}{E_a(\beta)} = -1/C_2 \quad (24b)$$

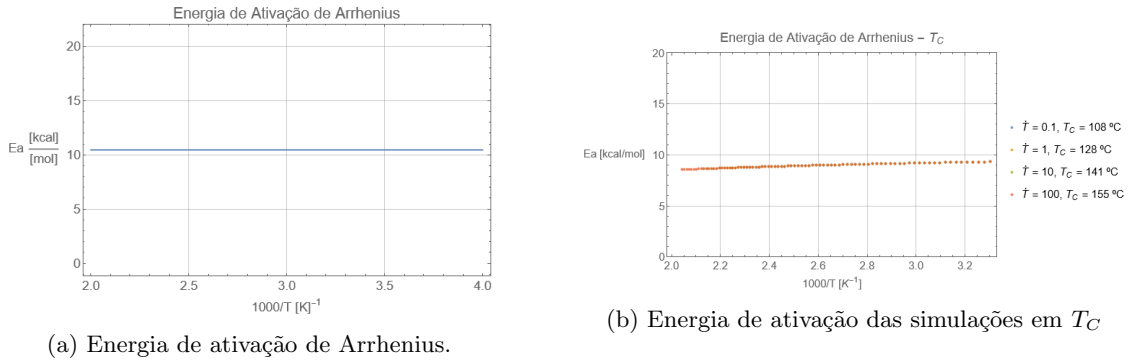
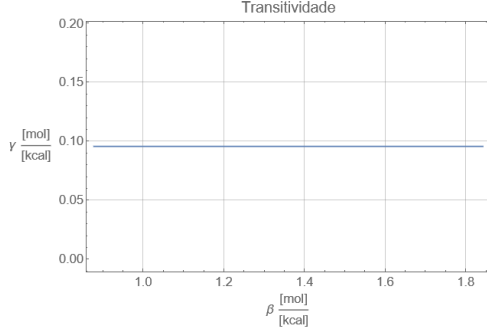
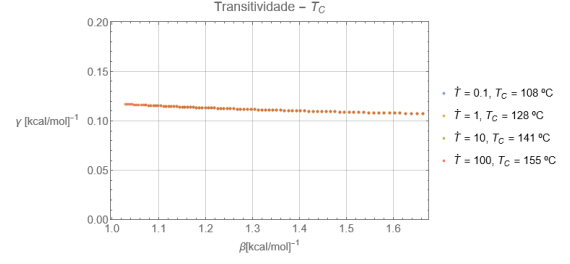


Figura 5: Energia de ativação de Arrhenius obtida para este modelo de annealing, em (a) utilizando os parâmetros do modelo e em (b) o procedimento para os dados simulados de Temperatura de Fechamento.



(a) Transitividade do modelo Paralelo.



(b) Transitividade nas simulações de  $T_C$ .

Figura 6: Comparação entre transitividades.

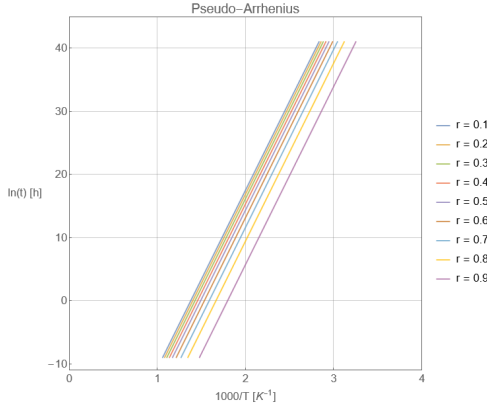
O último resultado obtido para este modelo, com a intenção de comparações com o estabelecido na literatura de Traços de Fissão, é o chamado pseudo-espço de Arrhenius, onde empiricamente entende-se a taxa de reação como a própria variável tempo de annealing:

$$\ln(t) = \frac{-C_0 - \frac{C_2}{RT} + \ln[1-r]}{C_1} \quad (25)$$

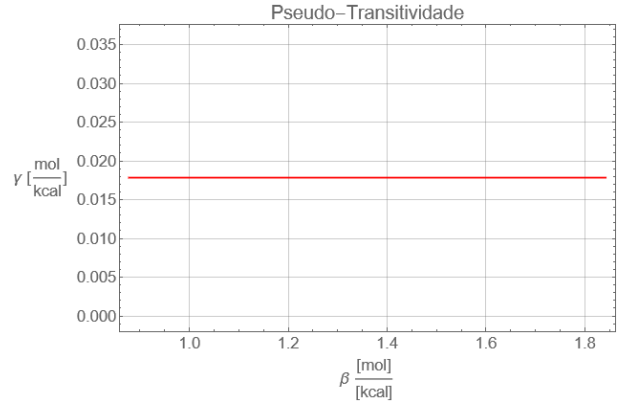
E a pseudo-energia de ativação de Arrhenius:

$$E_a^{pseudo} = -RT^2 \frac{\partial \ln(t)}{\partial T} = 56,0551 \quad (26)$$

os gráficos dessas quantidades na fig.7.



(a) Gráfico de pseudo-Arrhenius.



(b) Pseudo-transitividade.

Figura 7: Gráficos de Arrhenius e transitividade no conceito de pseudo taxa de reação  $\ln(t)$ , em (a) cada curva representa um comprimento reduzido do traço em um experimento simulado de annealing.

#### 4.1.2 Modelo de annealing Paralelo Curvilinear - Arrhenius

Caracterização do modelo Paralelo Curvilinear Arrhenius (PCA):

$$\ln(1-r) = C_0 + C_1 \ln(t) + C_2 \ln \left[ \frac{1}{RT} \right] \quad (27)$$

note que o que torna este modelo curvilinear, em comparação ao primeiro, é a temperatura como uma função logarítmica, novamente,  $C_i$  são os coeficientes determinados por ajustes de dados experimentais de annealing (Tabela 2).



Tabela 2: Coeficientes de ajuste do modelo Paralelo Curvilinear-Arrhenius

Coeficiente	Ajuste
$C_0$	-4,910332
$C_1$	0,194445
$C_2$	-9,610091

A equação de Arrhenius encontrada foi:

$$\ln(k) = -\ln\left[\frac{1}{1-r}\right] + \ln\left[\frac{C_1}{t}\right] \quad (28)$$

Idêntica ao do modelo paralelo. Foram obtidos os gráficos na fig.(8), tabelando simulações de tempo e comprimento reduzido.

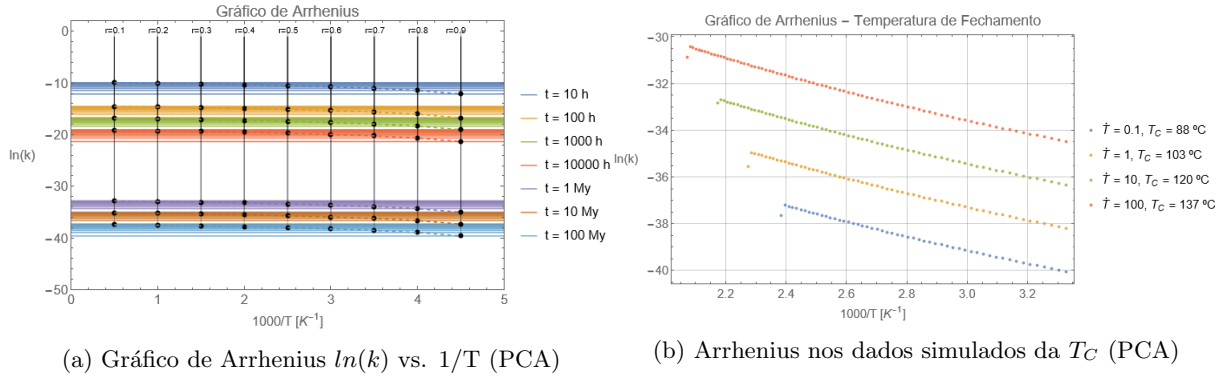
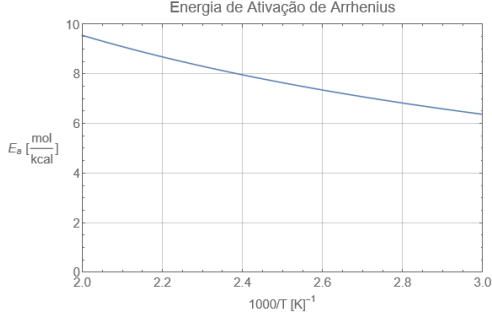


Figura 8: Comparação dos gráficos de Arrhenius obtidos a partir do modelo de annealing paralelo curvilinear (a) e pelas simulações de temperatura de fechamento (b). Os pontos em (a) representam o tamanho reduzido do traço para cada linha paralela de aquecimentos que variam de 10 horas à 100 milhões de anos.

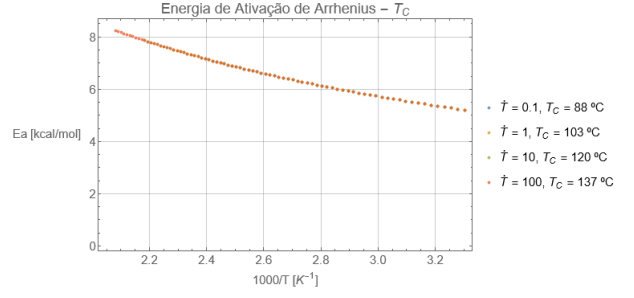
A Energia de ativação (eq. 29) e a transitividade tanto para o modelo como para a temperatura de fechamento (figs. 9 e 10)

$$E_a = C_2 RT \frac{g''(r)}{[g'(r)]^2} = -C_2 RT \quad (29a)$$

$$\gamma(\beta) = \frac{1}{E_a(\beta)} = -\beta/C_2 \quad (29b)$$

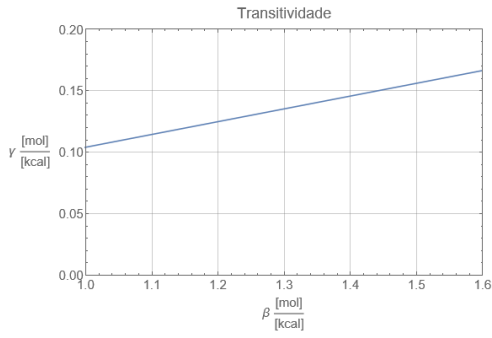


(a) Energia de ativação de Arrhenius (PCA)

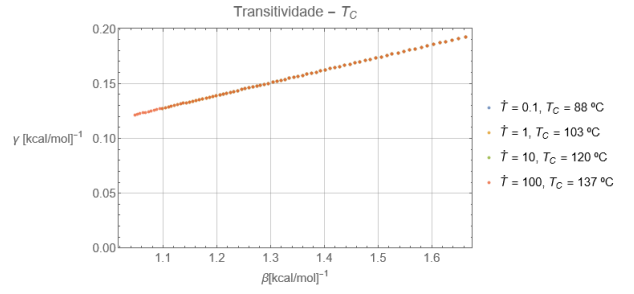


(b) Energia de ativação das simulações em  $T_C$  (PCA)

Figura 9: Energia de ativação de Arrhenius obtida para este modelo de annealing, em (a) utilizando os parâmetros do modelo e em (b) o procedimento para os dados simulados de Temperatura de Fechamento.



(a) Transitividade do modelo Paralelo Curvilnear.



(b) Transitividade nas simulações de  $T_C$  (PCA).

Figura 10: Comparação entre transitividades no modelo PCA.

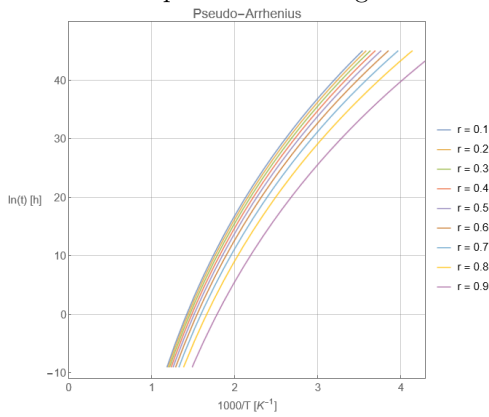
No pseudo-espaço de Arrhenius:

$$\ln(t) = -\frac{C_0 - \ln[1 - r] + C_2 \ln\left[\frac{1}{RT}\right]}{C_1} \quad (30)$$

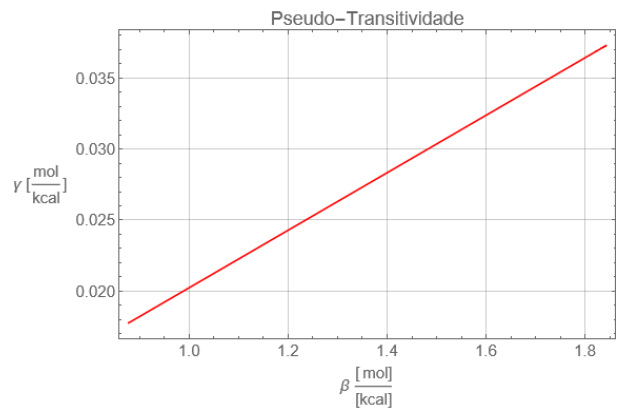
E a pseudo-energia de ativação de Arrhenius:

$$E_a^{pseudo} = -RT^2 \frac{\partial \ln(t)}{\partial T} = 0,098214T \quad (31)$$

os gráficos dessas quantidades na fig.11.



(a) Gráfico de pseudo-Arrhenius (PCA).



(b) Pseudo-transitividade.

Figura 11: Gráficos de Arrhenius e transitividade no conceito de pseudo taxa de reação  $\ln(t)$ , em (a) cada curva representa um comprimento reduzido do traço em um experimento simulado de annealing.

### 4.1.3 Modelo de annealing Fanning Arrhenius

Caracterização do modelo Fanning Arrhenius (FA):

$$\ln(1 - r) = C_0 + C_1 \frac{\ln(t) - C_2}{\frac{1}{RT} - C_3} \quad (32)$$

Mais uma vez,  $C_i$  são os coeficientes determinados por ajustes de dados experimentais de annealing (Tabela 3).

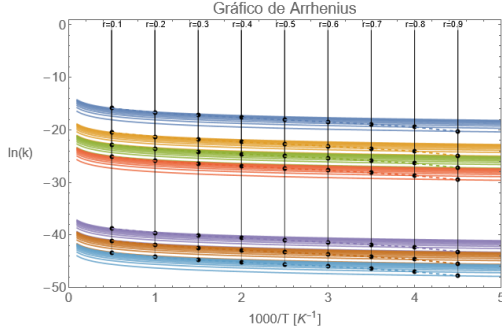
Tabela 3: Coeficientes de ajuste do modelo Paralelo Curvilinear-Arrhenius

Coeficiente	Ajuste
$C_0$	-8,51756
$C_1$	0,12659
$C_2$	-20,99225
$C_3$	0,29845

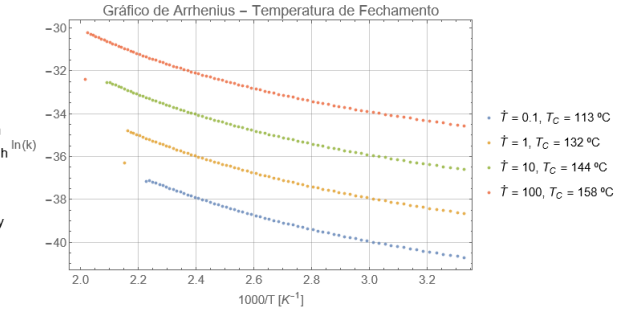
A equação de Arrhenius encontrada foi:

$$\ln(k) = -\ln \left[ \frac{1}{1 - r} \right] + \ln \left[ \frac{C_1}{t(-C_3 + \frac{1}{RT})} \right] \quad (33)$$

Tabelando simulações de tempo e comprimento reduzido foram obtidos os gráficos na fig.(12),



(a) Gráfico de Arrhenius  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  (FA)



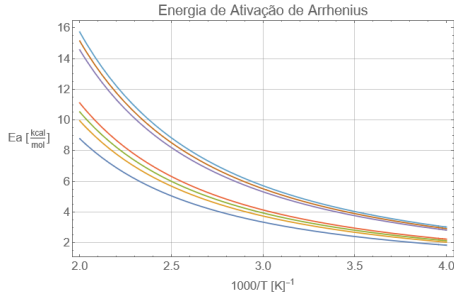
(b) Arrhenius nos dados simulados da  $T_C$  (FA)

Figura 12: Comparação dos gráficos de Arrhenius obtidos a partir do modelo de annealing paralelo curvilíneo (a) e pelas simulações de temperatura de fechamento (b). Os pontos em (a) representam o tamanho reduzido do traço para cada linha paralela de aquecimentos que variam de 10 horas à 100 milhões de anos.

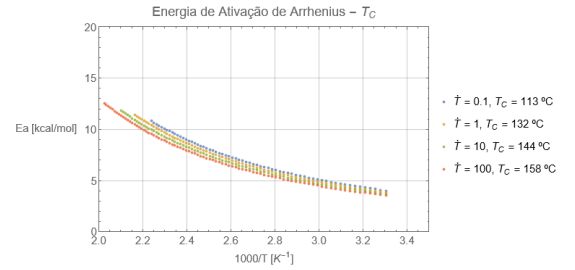
A Energia de ativação (eq. 34) e a transitividade tanto para o modelo como para a temperatura de fechamento (figs. 13 e 14)

$$E_a = \frac{1}{\frac{1}{RT} - C_3} \left[ 1 + C_1 \frac{\ln(t) - C_2}{\frac{1}{RT} - C_3} \right] \quad (34a)$$

$$\gamma(\beta) = \frac{1}{E_a(\beta)} = \left[ \frac{1}{-C_3 + \beta} + \frac{C_1(C_2 + \ln(t))}{(-C_3 + \beta)^2} \right]^{-1} \quad (34b)$$

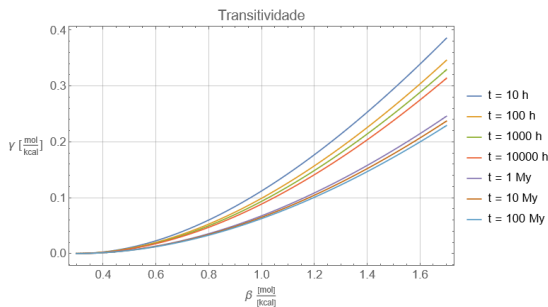


(a) Energia de ativação de Arrhenius (FA)

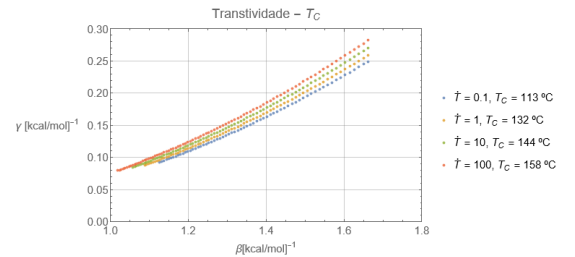


(b) Energia de ativação das simulações em  $T_C$  (FA)

Figura 13: Energia de ativação de Arrhenius obtida para este modelo de annealing, em (a) utilizando os parâmetros do modelo e em (b) o procedimento para os dados simulados de Temperatura de Fechamento.



(a) Transitividade do modelo Fanning Arrhenius.



(b) Transitividade nas simulações de  $T_C$  (FA).

Figura 14: Comparação entre transitividades no modelo FA.

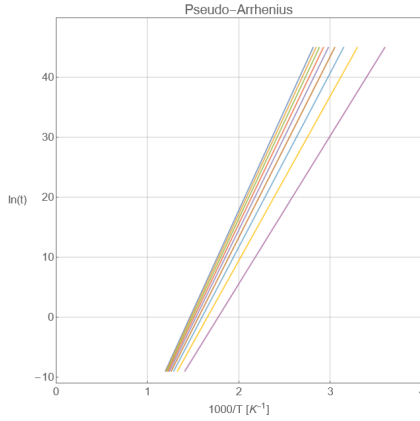
No pseudo-espaço de Arrhenius:

$$\ln(t) = -\frac{-C_0 + C_1 C_2 RT + C_0 C_3 RT + \ln[1-r] - C_3 RT \ln[1-r]}{C_1 RT} \quad (35)$$

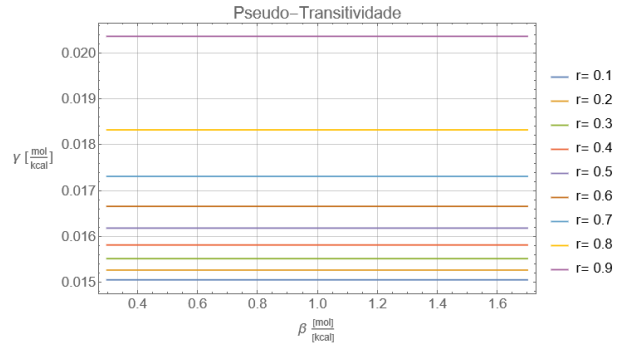
E a pseudo-energia de ativação de Arrhenius:

$$E_a^{pseudo} = -RT^2 \frac{\partial \ln(t)}{\partial T} = \frac{-C_0 + \ln(1-r)}{C_1} \quad (36)$$

os gráficos dessas quantidades na fig.15.



(a) Gráfico de pseudo-Arrhenius (FA).



(b) Pseudo-transitividade.

Figura 15: Gráficos de Arrhenius e transitividade no conceito de pseudo taxa de reação  $\ln(t)$ , em (a) e (b) cada curva representa um comprimento reduzido do traço em um experimento simulado de annealing.

#### 4.1.4 Modelo de annealing Fanning Curvilinear Arrhenius

Caracterização do modelo Fanning Curvilinear Arrhenius (FCA):

$$\ln(1-r) = -\ln\left[\frac{1}{1-r}\right] + \ln\left[\frac{C_1}{t(-C_3 + \ln[\frac{1}{RT}])}\right] \quad (37)$$

$C_i$  são os coeficientes determinados por ajustes de dados experimentais de annealing (Tabela 4).

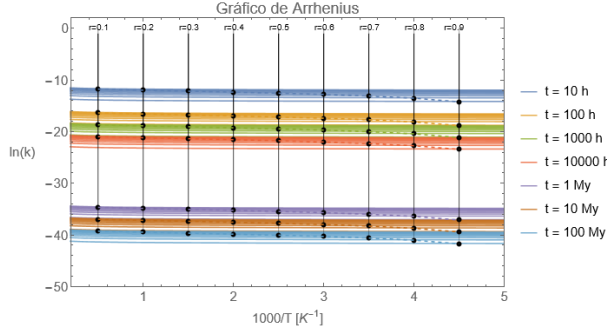
Tabela 4: Coeficientes de ajuste do modelo Fanning Curvilinear-Arrhenius

Coeficiente	Ajuste
$C_0$	-12,80664
$C_1$	0,23109
$C_2$	-41,37987
$C_3$	-1,20490

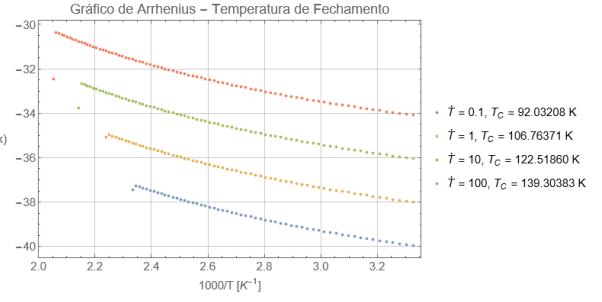
A equação de Arrhenius encontrada para este modelo, foi:

$$\ln(k) = -\ln\left[\frac{1}{1-r}\right] + \ln\left[\frac{C_1}{t(-C_3 + \ln[\frac{1}{RT}])}\right] \quad (38)$$

Tabelando simulações de tempo e comprimento reduzido foram obtidos os gráficos na fig.(16),



(a) Gráfico de Arrhenius  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  (FCA)



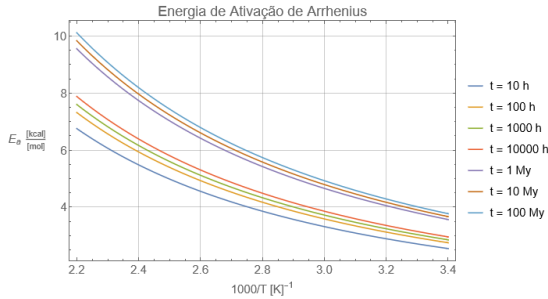
(b) Arrhenius nos dados simulados da  $T_C$  (FCA)

Figura 16: Comparação dos gráficos de Arrhenius obtidos a partir do modelo de annealing paralelo curvilíneo (a) e pelas simulações de temperatura de fechamento (b). Os pontos em (a) representam o tamanho reduzido do traço para cada linha paralela de aquecimentos que variam de 10 horas à 100 milhões de anos.

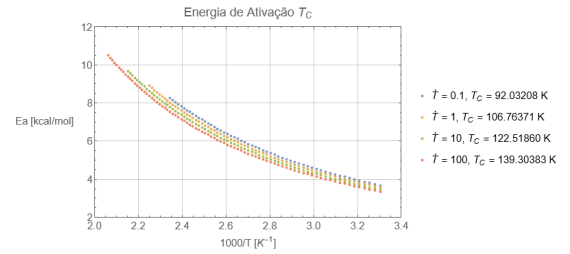
A Energia de ativação (eq. 39) e a transitividade tanto para o modelo como para a temperatura de fechamento (figs. 17 e 18)

$$E_a = \frac{RT}{\ln\left[\frac{1}{RT}\right] - C_3} \left[ 1 + C_1 \frac{\ln(t) - C_2}{\ln\left[\frac{1}{RT}\right] - C_3} \right] \quad (39a)$$

$$\gamma(\beta) = \left[ \frac{C_1(-C_2 + \ln[t])}{\beta(-C_3 + \ln[\beta])^2} + \frac{1}{\beta(-C_3 + \ln[\beta])} \right]^{-1} \quad (39b)$$

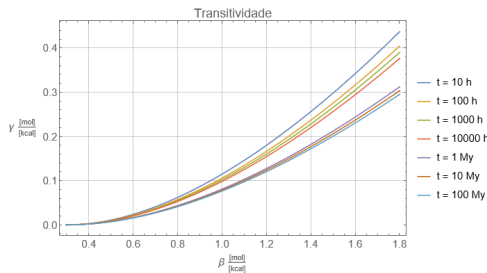


(a) Energia de ativação de Arrhenius (FCA)

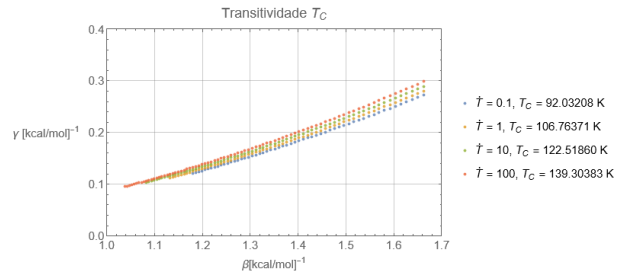


(b) Energia de ativação das simulações em  $T_C$  (FCA)

Figura 17: Energia de ativação de Arrhenius obtida para este modelo de annealing, em (a) utilizando os parâmetros do modelo e em (b) o procedimento para os dados simulados de Temperatura de Fechamento.



(a) Transitividade do modelo Fanning Curvilíneo Arrhenius.



(b) Transitividade nas simulações de  $T_C$  (FCA).

Figura 18: Comparação entre transitividades no modelo FCA.

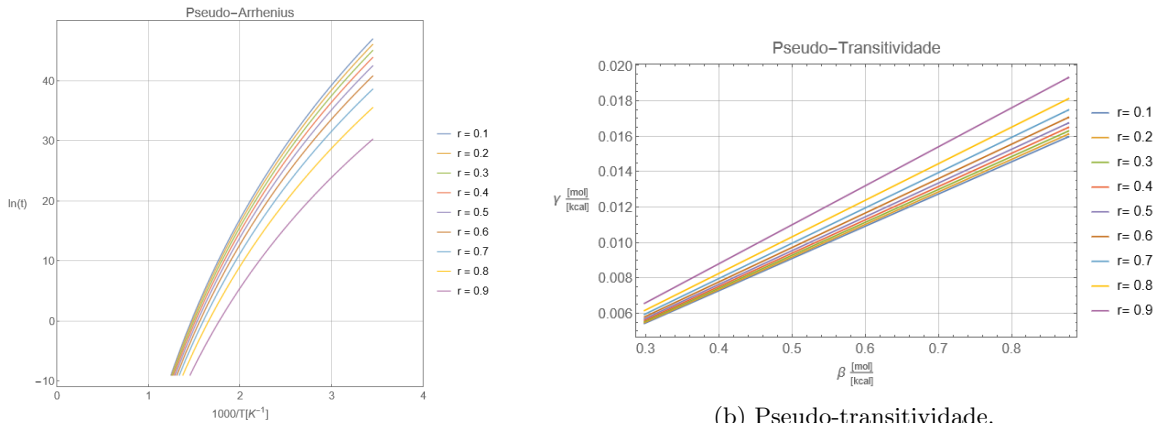
No pseudo-espaço de Arrhenius:

$$\ln(t) = \frac{1}{C_1} \left( C_1 C_2 + C_0 C_3 - C_3 \ln[1 - r] - C_0 \ln \left[ \frac{1}{RT} \right] + \ln[1 - r] \ln \left[ \frac{1}{RT} \right] \right) \quad (40)$$

E a pseudo-energia de ativação de Arrhenius:

$$E_a^{pseudo} = -\frac{1}{C_1} RT (C_0 - \ln[1 - r]) \quad (41)$$

os gráficos dessas quantidades na fig.19.



(a) Gráfico de pseudo-Arrhenius (FCA).

(b) Pseudo-transitividade.

Figura 19: Gráficos de Arrhenius e transitividade no conceito de pseudo taxa de reação  $\ln(t)$ , em (a) e (b) cada curva representa um comprimento reduzido do traço em um experimento simulado de annealing.

## 5 Discussão

### 5.1 Arrhenius vs. Pseudo-Arrhenius

Chama a atenção, a princípio, que o gráfico de Arrhenius e pseudo-Arrhenius (consagrado pela literatura de Traços de Fissão) guardam diferenças em sua forma e tendência, além de curvas negativas no primeiro e positivas no segundo. Essa diferença também é revelada na energia de ativação de Arrhenius e transitividade derivadas de ambas as quantidades.

No entanto, é preciso levar em consideração que enquanto o gráfico de Arrhenius com a nova taxa de reação está em conformidade com o par derivado pelos dados simulados de Temperatura de Fechamento, a transitividade no pseudo-espaço possui tendências similares. Essa diferença, portanto, pode ser explicada no fato de que a clássica e consagrada forma de pseudo-Arrhenius com  $\ln(t)$  fixa os valores do tempo em isoretensões, enquanto a nova taxa varia a dimensão do tempo juntamente com os comprimentos reduzidos.

Este trabalho sugere que, dada a necessidade de comparações com a literatura de Arrhenius em Química, a nova taxa de reação (média) consegue recuperar tendências qualitativas consagradas em Traços de Fissão ao passo que permite comparações adimensionais entre transitividades e no conceito de taxas de reações médias é uma ferramenta poderosa para compreender a relação entre Temperatura de Fechamento e a energia de ativação de Arrhenius, ainda que com essa limitação.

## 5.2 Classificação do Arrhenius no Sistema de Traços de Fissão

Com a ideia clara em mente de que a nova taxa de reação, além de recuperar os fundamentos do clássico espaço de pseudo-Arrhenius, permite o foco na utilização do ferramental em transitividade para entender os mecanismos concorrentes que desviam a energia de ativação de Arrhenius, implicações essas que serão muito elucidativas para buscar a correlação entre a Temperatura de Fechamento e essa energia de ativação.

Para isto, é necessário partir da premissa de que a transitividade que desvia de Arrhenius (reta paralela originada no ponto em que a transitividade é zero) terá a característica de super ou sub-Arrhenius. Note que, dos gráficos na fig. 20, a transitividade em todos os modelos de annealing apresentam um desvio de Arrhenius para o sub-Arrhenius. A evolução dos modelos, de paralelo para fanning, revelam também uma concavidade positiva no desvio.

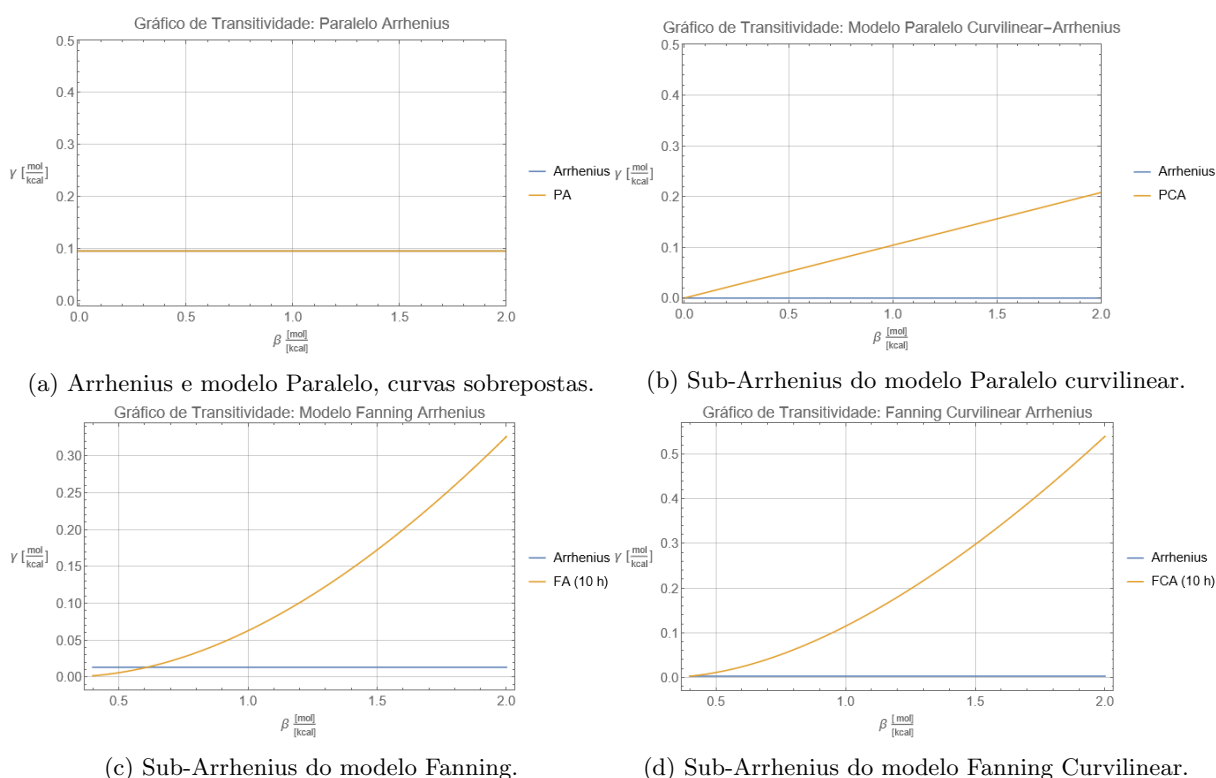


Figura 20: O desvio do Arrhenius (gráfico de transitividade) nos modelos de annealing.

Este é um resultado que revela fenômenos de transição de barreira de energia, como sugerem os trabalhos de Coutinho et al. (2021) e Silva et al. (2013). Ou seja, um mecanismo concorrente na cinética do annealing no sistema de Traços de Fissão, que o desvia de uma cinética de primeira ordem, como investigou Green et al. (1988) nos primeiros trabalhos a respeito do annealing deste sistema. E ainda, dado que a concavidade é positiva no sub-Arrhenius, podemos afirmar que é um fenômeno de transição clássico, fundamentado na mecânica estatística de um problema não-quântico.

É importante lembrar que esses modelos de annealing (de paralelo a fanning curvilíneo) possuem uma hierarquia: é consagrado na literatura que o Fanning Curvilíneo é o modelo que mais precisamente interpreta os dados experimentais em Termocronologia Laslett et al. (1987). Isto é, o modelo mais preciso é aquele que possui a transitividade que desvia claramente de Arrhenius em sub com concavidade.

Finalmente, a transitividade e energia de ativação de Arrhenius dos dados simulados de Temperatura de Fechamento apresentam a mesma tendência observada pela metodologia da taxa de annealing, como pode ser observado nas figuras dos resultados que comparam diretamente esses gráficos. Desta forma,



encontra-se uma sugestão muito clara de que os mecanismos concorrentes na cinética do annealing também estão presentes no tratamento dessas simulações e portanto a interpretação que este trabalho sugere é a de que a correlação entre a Temperatura de Fechamento e a energia de ativação de Arrhenius está fundamentada nestes mecanismos, o que abre margem para mais estudos nesse sentido.

A sugestão de mais estudos é principalmente na busca de índices correlacionáveis como a energia de ativação de Arrhenius média para a temperatura de fechamento, a variação dessa energia em diversas populações de simulações de história térmica em contraste com essa média, de maneira a derivar uma equação analítica que relacione a energia e a Temperatura de Fechamento.

## 6 Conclusão

Este trabalho teve êxito em encontrar uma relação entre a transitividade e gráfico de Arrhenius, juntamente com sua energia de ativação, para dados dos modelos de annealing e simulações de Temperatura de Fechamento. Foi capaz de, com bastante amplitude, inferir os mecanismos concorrentes que desviam o annealing de um processo cinético de primeira ordem.

Embora, no entanto, este trabalho não solucione a relação matemática entre a energia de ativação de Arrhenius e a  $T_C$ , esta monografia é capaz de sugerir indícios que essas quantidades de fato estão relacionadas: os dados de simulações e dos modelos de annealing guardam consigo similaridades importantes, como a forma do sub-Arrhenius com concavidade, a escala de energias e temperaturas que são indícios da relação íntima entre essas quantidades.

Além disso, neste trabalho a sugestão de uma nova taxa de reação média, em substituição àquela do espaço de pseudo-Arrhenius, é uma contribuição decisiva para elucidar os processos concorrentes no regime cinético do annealing. Desta forma, é possível concluir que, embora ainda não exista a relação direta entre  $E_a$  e  $T_C$ , este trabalho é uma grande contribuição para os estudos nesta área, introduzindo a transitividade na termocronologia por Traços de Fissão.

## Referências

- Carvalho-Silva, V. H., Coutinho, N. D., and Aquilanti, V. (2019). Temperature dependence of rate processes beyond arrhenius and eyring: Activation and transitivity. *Frontiers in chemistry*, 7:380.
- Cohen, E., Cvitas, T., Fry, J., et al. (2007). Iupac quantities, units and symbols in physical chemistry. *IUPAC and RSC Publishing, Cambridge*.
- Coutinho, N. D., Machado, H. G., Carvalho-Silva, V. H., and da Silva, W. A. (2021). Topography of the free energy landscape of claisen–schmidt condensation: solvent and temperature effects on the rate-controlling step. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(11):6738–6745.
- Dodson, M. (1979). Theory of cooling ages. In *Lectures in isotope geology*, pages 194–202. Springer.
- Dodson, M. H. (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40(3):259–274.
- Duddy, I., Green, P., and Laslett, G. (1988). Thermal annealing of fission tracks in apatite 3. variable temperature behaviour. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 73(1):25–38.
- Green, P., Duddy, I., and Laslett, G. (1988). Can fission track annealing in apatite be described by first-order kinetics? *Earth and Planetary Science Letters*, 87(1-2):216–228.

- Green, P., Duddy, I., Laslett, G., Hegarty, K., Gleadow, A. W., and Lovering, J. (1989). Thermal annealing of fission tracks in apatite 4. quantitative modelling techniques and extension to geological timescales. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 79(2):155–182.
- Guedes, S., Moreira, P. A., Devanathan, R., Weber, W. J., and Hadler, J. C. (2013). Improved zircon fission-track annealing model based on reevaluation of annealing data. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(2):93–106.
- Guedes, S., Oliveira, K., Moreira, P., Iunes, P., et al. (2006). Kinetic model for the annealing of fission tracks in minerals and its application to apatite. *Radiation measurements*, 41(4):392–398.
- Ketcham, R. A., Carter, A., Donelick, R. A., Barbarand, J., and Hurford, A. J. (2007). Improved modeling of fission-track annealing in apatite. *American Mineralogist*, 92(5-6):799–810.
- Laslett, G., Green, P. F., Duddy, I., and Gleadow, A. (1987). Thermal annealing of fission tracks in apatite 2. a quantitative analysis. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 65(1):1–13.
- Logan, S. (1982). The origin and status of the arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 59(4):279.
- Silva, V. H., Aquilanti, V., de Oliveira, H. C., and Mundim, K. C. (2013). Uniform description of non-arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution. *Chemical Physics Letters*, 590:201–207.
- Wolfram-Research-Inc. (2021). Mathematica, Version 12.3. *Champaign, IL*.

## Avaliação do trabalho de Matheus Rufino para o Trabalho de Conclusão de Curso (F 896)

O Sr. Matheus Rufino desenvolveu um projeto teórico para o seu TCC, principalmente em função da restrição de acesso aos laboratórios em razão da pandemia. O objetivo do seu trabalho foi estudar a energia de ativação de Arrhenius em modelos de annealing de traços de fissão e sua correlação com as taxas de annealing em histórias térmicas geológicas, representadas pela temperatura de fechamento.

Durante o seu trabalho, O Sr. Rufino mostrou extrema dedicação e interesse, que resultaram em resultados muito bons. No seu TCC, desenvolveu-se uma formulação para a energia de ativação de Arrhenius e implementou-se uma análise de transitividade, inéditos para a área, e que permitem a indicação de mecanismos de restauração da rede cristalina dos minerais a partir da análise de modelos empíricos ajustados a dados experimentais. O TCC do Sr Rufino deve resultar em uma publicação.

Pelo exposto acima, é seguro afirmar que os objetivos do projeto foram plenamente alcançados e, por isso, proponho a nota 10,0 para o aluno.

Campinas, 28/06/2021



---

Sandro Guedes de Oliveira

(Orientador do projeto)