

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Emiliana Bastos de Amorim

EXISTÊNCIA E UNICIDADE DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO
DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA

Lorena - SP - Brasil
2006

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Emiliana Bastos de Amorim

EXISTÊNCIA E UNICIDADE DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO
DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA

Dissertação de mestrado apresentada como
parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos de
Queiroz

Lorena - SP
2006

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Emiliana Bastos de Amorim

EXISTÊNCIA E UNICIDADE DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO
DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA

Lorena, 26 de abril de 2006.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz (Presidente) - FAENQUIL

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior - UNESP

Prof. Dr. Luis Fernando Figueiredo Faria - FAENQUIL

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Elza, que sempre acreditaram em mim.
Ao meu namorado, Marcílio.
Ao meu irmão, Henrique.

AGRADECIMENTOS

Agradeço todos os dias a Deus, pelo dom da vida e pela oportunidade recebida.

Agradeço de modo muito especial ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz, pela ajuda, oportunidade, incentivo e apoio.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio dado.

Agradeço ao meu namorado, pela sua compreensão e paciência.

Agradeço ao meu grande amigo Flávio Augusto Dias de Oliveira, por toda ajuda dada durante todo o curso e por todas as novas amizades que fiz durante o curso.

Agradeço a todos os funcionários da FAENQUIL por toda a atenção prestada.

Agradeço também ao apoio do Programa Bolsa Mestrado do Governo do Estado de São Paulo.

*“Eu não vim até aqui pra desistir agora...
...E se depender de mim eu vou até o fim.”*

(Engenheiros do Hawaii)

RESUMO

AMORIM, E. B. *Existência e Unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto em uma partícula catalítica porosa*. 2006. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, São Paulo.

A proposta do presente trabalho é fazer uma abordagem sobre o conceito de núcleo morto em uma partícula catalítica porosa. Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação química, mas não afeta o seu equilíbrio. Em alguns casos, devido à relação entre a taxa de reação, a taxa de transferência do reagente e o tamanho da partícula catalítica, o sistema reação-difusão pode entrar em equilíbrio sem que todo o catalisador tenha sido utilizado. Então é definida uma região no interior da partícula catalítica onde a concentração de reagente é nula. E a essa região denomina-se núcleo morto. É feita uma análise da existência e unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto, pois ao se resolver um problema é interessante saber se este possui uma solução e se esta é única. Este trabalho prova a existência e unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto, para placa plana infinita e reação química de ordem zero, através da utilização do Princípio do Máximo e de teoremas. E através da análise das simulações desenvolvidas com o emprego do software Mathematica é possível constatar a presença de núcleo morto para reações químicas de ordem zero, independentemente da geometria do catalisador utilizada, placa plana infinita, cilindro infinito e esfera.

PALAVRAS-CHAVE: Núcleo Morto, Reação-Difusão, Princípio do Máximo, Existência e Unicidade de Solução.

ABSTRACT

AMORIM, E. B. *Existence and uniqueness of the solution of the problem of determination of the dead core in a porous catalytic particle*. 2006. 75f. Thesis (Chemical Engineering Mastering) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, São Paulo.

The objective of the present work is to focus on the concept of dead core in a porous catalytic particle. A catalyst is a substance that modifies the speed of a chemical reaction, but does not affect its balance. In some cases, due to the relation between the reaction rate, the reagent rate of transference and the size of the catalytic particle, the system reaction-diffusion can become balanced, even if the catalyst has not been totally used. Then a region in which the reagent concentration is null is defined in the catalytic particle. This region is called dead core. It will be made an analysis of the existence and unicity of the solution of the problem of determination of the dead core, because when solving a problem it is interesting to know ther is a solution and if it is the only one possible. This analysis will be made from definitions and theorems. This work proves the existence and unicity of the solution of the problem of determination of the dead core, for infinite plain plate and chemical reaction of order zero, through the use of the Maximum Principle and theorems. Through the analysis of the simulations developed using the software Mathematica, it is possible to reveal the presence of dead core for chemical reactions of order zero, independently of the geometry of the used catalyst, infinite plain plate, infinite cylinder and sphere.

KEYWORDS: Dead Core, Reaction-Diffusion, Maximum Principle, Existence and Uniqueness of Solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Amostra de um catalisador industrial. (LOPES, 2005).....	18
Figura 2 – Ação do catalisador em uma reação química. (LOPES, 2005)	19
Figura 3 – Aspectos típicos dos catalisadores industriais. (LOPES, 2005).....	20
Figura 4 – Etapas de um fenômeno de difusão e reação catalítica. (MAZZUCCO, 2005).....	21
Figura 5 – Reagentes se difundindo no meio até chegar à superfície da partícula catalítica. (EDUMAX, 2000).....	22
Figura 6 – Reagentes se difundindo na partícula catalítica. (EDUMAX, 2000).....	23
Figura 7 – Transformação química: Reagente e Produto. (EDUMAX, 2000)	23
Figura 8 – Dois sítios catalíticos ocupados e um livre. (MAZZUCO, 2005).....	25
Figura 9 – Representação de um mecanismo simples no qual apenas o sítio onde o reagente está adsorvido participa da reação. (MAZZUCO, 2005)	25
Figura 10 – Representação da adsorção do reagente A, reagindo em um sítio livre. (MAZZUCO, 2005).....	26
Figura 11 – Representação da reação entre duas espécies químicas adsorvidas. (MAZZUCO, 2005).....	26
Figura 12 – Representação da reação entre duas espécies químicas adsorvidas em sítios ativos diferentes. (MAZZUCO, 2005).....	26
Figura 13 – Representação de uma reação entre uma molécula adsorvida e uma molécula livre na fase gasosa. (MAZZUCO, 2005).....	27
Figura 14 – Difusão com reação química homogênea de primeira ordem. (CREMASCO, 1998).....	31
Figura 15 – Porosidade de um catalisador. (LOPES, 2005)	33
Figura 16 – O núcleo morto Ω_0	34
Figura 17 – Gráfico do Módulo de Thiele crítico para as três formas geométricas clássicas. (ROSA, 2005).....	38
Figura 18 – Representação esquemática da variação de \underline{u} e \underline{w} na partícula catalítica.....	41
Figura 19 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 0,49.....	45
Figura 20 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 4,9.....	45
Figura 21 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 4,9, limitando-se o eixo das ordenadas.....	46
Figura 22 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 24,5.....	46

Figura 23 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 24,5, limitando-se o eixo das ordenadas.....	47
Figura 24 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 49.....	47
Figura 25 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 49, limitando-se o eixo das ordenadas.....	48
Figura 26 – Distribuição da concentração adimensional no interior da partícula catalítica para o Caso 1 e para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c	50
Figura 27 – Perfis de concentração adimensional para o Caso 2, para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c	52
Figura 28 – Ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico da Figura 27.....	52
Figura 29 – Distribuição da concentração adimensional no interior da partícula catalítica para o Caso 3 e para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c	54
Figura 30 – Perfis de concentração adimensional para o Caso 4, para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c	55
Figura 31 – Ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico da Figura 30.....	56
Figura 32 – Distribuição da concentração adimensional no interior da partícula catalítica para o Caso 5 e para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c	57
Figura 33 – Perfis de concentração adimensional para o caso 6, para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c	59
Figura 34 – Ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico da Figura 33.....	60
Figura 35 – Gráficos gerados pelo software Mathematica.....	70
Figura 36 – Gráfico da Função Seno.....	71
Figura 37 – Gráfico da Função Bessel	72
Figura 36 – Gráfico da Função Seno e Cosseno.....	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Fatores geométricos (GRANATO, 2003).....	38
TABELA 2	Módulo de Thiele crítico para reação química de ordem zero em função da forma geométrica da partícula (GRANATO, 2003).....	39

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fator geométrico
δ	Espessura do filme gasoso / Profundidade no líquido
ϕ	Módulo de Thiele
ϕ^c	Módulo de Thiele crítico
$\bar{\Omega}$	Fecho da partícula catalítica
$\partial\Omega$	Fronteira da partícula catalítica
Ω	Interior da partícula catalítica
Ω_0	Núcleo Morto
∇	Gradiente de uma função
∇^2	Laplaciano de uma função
a	Posição do núcleo morto
A	Espécie Química
B	Espécie Química
B_A	Fluxo de A resultante do escoamento principal
C	Concentração
C_A	Concentração molar de A
C_s	Concentração molar de A na superfície
C_t	Concentração Total
D	Coefficiente de difusão
D_{AB}	Coefficiente de difusão do soluto A no meio B
D_{ef}	Difusividade Efetiva
$f(u)$	Taxa de reação
i	Espécie química
i, j, k	Coordenadas vetoriais
J_A	Fluxo difusivo molecular da espécie A
k	Constante positiva
k_s	Constante de velocidade da reação heterogênea
k_v	Constante de velocidade da reação homogênea
L	Comprimento Característico da Partícula
n	Ordem da reação química

n_A	Número de moles da espécie química A
\vec{N}_A	Fluxo molar global vetorial de A.
$N_{A,x}$	Fluxo molar de A referenciado a eixos estacionários
N_S	Número de sítios ativos
r	Velocidade de Dessorção
R	Conjunto dos números Reais
R_A	Taxa de reação
R_A''	Termo reacional molar de consumo da espécie A
S	Sítio Ativo Livre / Superfície Catalítica
t	Tempo
u	Concentração adimensional
$u(x)$	Concentração u em função da coordenada de posição x
$u(X)$	Concentração u em função da coordenada de posição adimensional X
$v(X)$	Concentração v em função da coordenada de posição adimensional X
V	Volume do reator
w	Concentração adimensional
W_A	Fluxo molar da espécie A
x	Coordenada de posição
x_0	Posição inicial
X	Coordenada de posição adimensional
y_A	Fração molar de A
z	Contorno cartesiano
$z(x)$	Concentração z em função da posição x

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C.	Condição
cat	Catalisador
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
f	folha
FAENQUIL	Faculdade de Engenharia Química de Lorena
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
máx	Máximo
mín	Mínimo
n°	Número
SP	São Paulo
UNESP	Universidade do Estado de São Paulo
UNISAL	Centro Universitário Salesiano de São Paulo
UNITAU	Universidade de Taubaté
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
vol	Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	16
1.2	JUSTIFICATIVA	16
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE CONCEITOS DA ENGENHARIA QUÍMICA	18
2.1	CATALISADORES	18
2.2	REAÇÃO QUÍMICA	20
2.2.1	Tipos de Reação	21
2.2.2	Molecularidade e Ordem de Reação	24
2.2.3	Taxa de Reação	24
2.2.4	Adsorção	25
2.2.5	Reação na Superfície Catalítica	25
2.2.6	Dessorção	27
2.3	DIFUSÃO	27
2.3.1	Primeira Lei de Fick	28
2.3.2	Difusão Binária	29
2.4	DIFUSÃO EM REGIME PERMANENTE	30
2.4.1	Difusão em Regime Permanente com Reação Química Heterogênea	30
2.4.2	Difusão em Regime Permanente com Reação Química Homogênea	30
3	MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO	33
3.1	MÓDULO DE THIELE	38
4	PRINCÍPIO DO MÁXIMO E PROVAS DA EXISTÊNCIA E DA UNICIDADE DA SOLUÇÃO	40
4.1	PRINCÍPIO DO MÁXIMO	40
4.2	PROVA DA EXISTÊNCIA DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO DO NÚCLEO MORTO PARA PLACA PLANA INFINITA E REAÇÃO QUÍMICA DE ORDEM ZERO	40

4.3	PROVA DA UNICIDADE DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO DO NÚCLEO MORTO PARA PLACA PLANA INFINITA E REAÇÃO QUÍMICA DE ORDEM ZERO	43
5	SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL	45
5.1	EXISTÊNCIA DO NÚCLEO MORTO	45
5.2	ANÁLISE DA EXISTÊNCIA E UNICIDADE DO NÚCLEO MORTO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES PARA DIVERSOS CASOS	49
6	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
	APÊNDICE A - PROVA DA EXISTÊNCIA E UNICIDADE DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DO NÚCLEO MORTO PARA TODAS AS GEOMETRIAS CLÁSSICAS E PARA REAÇÃO DE ORDEM 1	65
	ANEXO A - MATHEMATICA	69
	ANEXO B - ALGUNS COMANDOS DO MATHEMATICA	71
	ANEXO C - TRABALHOS PUBLICADOS E/OU APRESENTADOS EM EVENTOS	74

1 INTRODUÇÃO

A cinética química é a parte da Química que estuda as velocidades das reações químicas e os fatores que as influenciam. A velocidade de uma reação química pode depender de variáveis sob controle tais como pressão, temperatura ou pela presença de um catalisador e assim pode ser otimizada pela escolha apropriada das condições de operação.

Nas reações químicas catalíticas, a velocidade da reação química é alterada pela presença de materiais que não são reagentes nem produtos. Tais materiais, ditos catalisadores, não precisam se encontrar em quantidades muito grandes. Os catalisadores atuam modificando (acelerando) a velocidade da reação química sem sofrerem alterações químicas permanentes. (LEVENSPIEL, 2000).

1.1 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- a) Apresentar o conceito de núcleo morto em partículas catalíticas porosas.
- b) Descrever alguns modelos matemáticos do núcleo morto publicado na literatura.
- c) Aplicar técnicas matemáticas para provar a existência e a unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto para partícula catalítica na forma de uma placa plana infinita e reação química de ordem zero.
- d) Desenvolver as soluções do problema utilizando o software *Mathematica* para mostrar a existência e unicidade da solução do problema do núcleo morto para as geometrias clássicas e para reação química de ordem zero e um.

1.2 JUSTIFICATIVA

A incitação para a elaboração deste trabalho é o fato de que quando se resolve algum problema que envolva situações reais é de se esperar que este problema tenha solução e que esta seja única para o caso estudado. Deste ponto, surge a idéia de provar a existência e unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto através do uso de ferramentas matemáticas como a utilização de teoremas e do Princípio do Máximo.

Sendo então possível determinar as situações em que ocorre o núcleo morto, neste caso para reação química de ordem zero, pode-se evitar gastos com reatores, partículas catalíticas, entre outros.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado é constituída de seis capítulos, referências bibliográficas, apêndice e anexos.

O Capítulo 1, denominado de INTRODUÇÃO, apresenta os objetivos, a justificativa e a estrutura desta dissertação.

O Capítulo 2, intitulado de REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE CONCEITOS DA ENGENHARIA QUÍMICA, apresenta uma revisão de conceitos que foram utilizados neste trabalho, como por exemplo: conceito de catalisadores, de reações químicas e de difusão.

No Capítulo 3, denominado MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO, é apresentado o conceito de núcleo morto, bem como um modelo matemático para seu estudo.

No Capítulo 4, intitulado PRINCÍPIO DO MÁXIMO, é feita a prova da existência e da unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto para uma partícula catalítica porosa na forma de uma placa plana infinita e para reação química de ordem zero, utilizando o Princípio do Máximo.

No Capítulo 5, denominado RESULTADOS E DISCUSSÕES, é mostrada através de simulações com o software Mathematica, a existência do núcleo morto para as três geometrias clássicas (placa plana infinita, cilindro infinito e esfera) para reações químicas de ordem zero e a não existência quando se tem reação química de ordem um.

As CONCLUSÕES são apresentadas no Capítulo 6.

Em seguida são apresentadas as REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS consultadas para a elaboração desta dissertação.

No APÊNDICE A é apresentada a prova da existência e unicidade da solução do problema do núcleo morto para todas as geometrias clássicas e para reação de ordem 1

No ANEXO A são apresentadas as principais características do software *Mathematica*. No ANEXO B, estão os principais comandos e funções do *Mathematica*, utilizados neste trabalho. No ANEXO C são apresentados os Trabalhos Publicados e/ou Apresentados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE CONCEITOS DA ENGENHARIA QUÍMICA

2.1 CATALISADORES

Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação, mas não afeta o seu equilíbrio. Catálise é a ocorrência, estudo e uso de catalisadores e processos catalíticos. Os catalisadores têm sido utilizados pela humanidade por mais de 2000 anos. Os primeiros usos mencionados de catalisadores foram na produção do vinho, queijo e pão. Em 1996, nos Estados Unidos, as vendas de catalisadores de processo chegaram a US\$ 1 bilhão, sendo usado principalmente no refino de petróleo e na fabricação de produtos químicos. (FOGLER, 2002).

Na Figura 1 é apresentado um exemplo de um catalisador (óxido de ferro) utilizado em indústrias químicas.



Figura 1 – Amostra de um catalisador industrial. (LOPES, 2005).

No ano de 2000 os benefícios das reações catalíticas foram bem representados pelos dados de que perto de 85% de todos os produtos químicos foram feitos com a utilização de catalisadores que possibilitam a produção em grande escala de numerosos produtos para uso diário. Estes incluem, por exemplo, gasolina e outras fontes de energia, fertilizadores, plásticos, detergentes, remédios e alguns alimentos.

Se o catalisador pode ser usado em forma sólida, há vantagens adicionais para o processo químico porque vários estágios de separação são eliminados, a corrosão do equipamento é minimizada e o prospecto de poluição do ambiente é menor. Também o catalisador sólido tem mais estabilidade termal que facilita temperaturas altas e permite uma regeneração mais freqüente. (CBPF, 2005).

Na Figura 2 é apresentada a vantagem do uso de um catalisador em uma reação química.

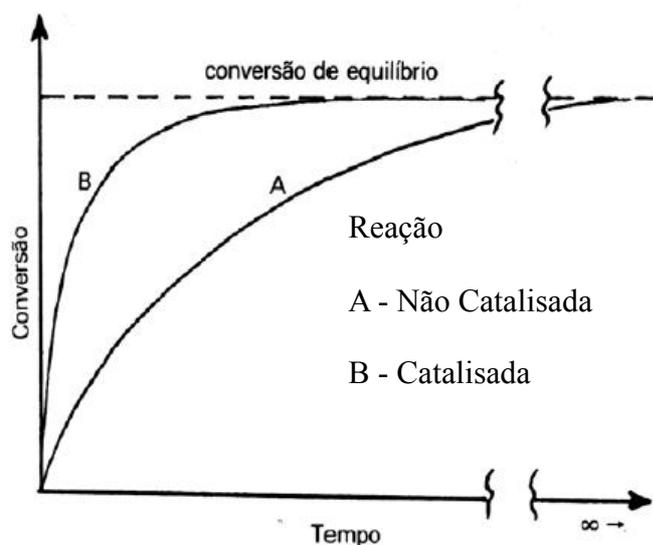


Figura 2 – Ação do catalisador em uma reação química. (LOPES, 2005).

Há duas classes amplas de catalisadores: os catalisadores biológicos chamados de enzimas são encontrados em qualquer lugar do mundo bioquímico e nos seres vivos; e os catalisadores sintéticos, geralmente objetivam provocar a ruptura de uma ligação de alta temperatura ou a síntese de materiais. Estas reações desenvolvem um papel importante em muitos processos industriais, tais como produção de metanol, ácido sulfúrico, amônia e vários outros produtos petroquímicos, polímeros, tintas e plásticos. Estima-se que mais de 50% de todos os produtos químicos produzidos nos dias de hoje sejam feitos com o uso de catalisadores. (LEVENSPIEL, 2000).

Aproximadamente um terço de todo material produzido nos Estados Unidos envolve um processo catalítico em alguma etapa entre a matéria-prima e os produtos acabados. O desenvolvimento e uso de catalisadores é uma parte importante da constante busca por novas

formas de aumentar o rendimento e seletividade de produtos a partir de reações químicas. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente, ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade. (FOGLER, 2002).

Na Figura 3 podemos observar os aspectos típicos dos grãos de catalisadores industriais.



Figura 3 – Aspectos típicos dos catalisadores industriais. (LOPES, 2005).

2.2 REAÇÃO QUÍMICA

Uma partícula de um catalisador que esteja imersa em um fluido gasoso, formando um ambiente heterogêneo, está sujeita a sete etapas que descrevem o acesso do reagente ao sítio catalítico, no qual ocorre a reação química e a liberação dos produtos. O ambiente que envolve o catalisador, formado pelos reagentes, produtos e materiais inertes, é denominado fluido. Conforme ilustrado na Figura 4, a seqüência é (MAZZUCCO, 2005):

1. Transferência de massa, por difusão, dos reagentes do fluido para a superfície externa do catalisador.
2. Difusão do reagente da boca do poro, para dentro deste até a superfície do sítio catalítico.
3. Adsorção do reagente sobre o sítio.
4. Reação na superfície do sítio catalítico ($A \rightarrow B$, por exemplo).

5. Dessorção dos produtos do sítio.
6. Difusão dos produtos da superfície do sítio catalítico para a boca do poro.
7. Transferência de massa dos produtos da superfície externa do catalisador para o fluido.

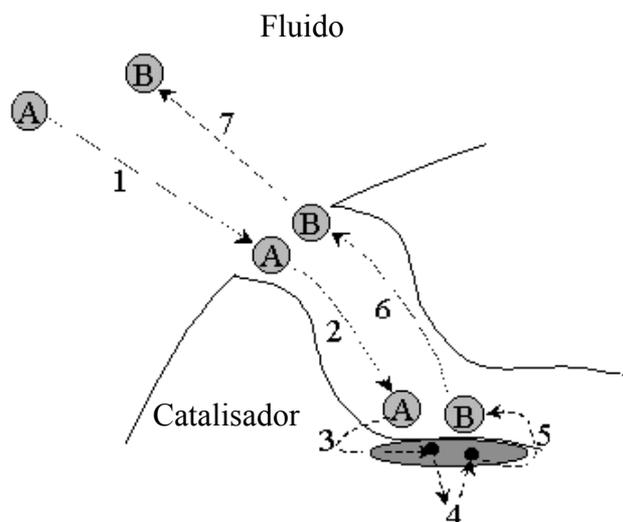


Figura 4 – Etapas de um fenômeno de difusão e reação catalítica. (MAZZUCCO, 2005).

2.2.1 Tipos de Reação

Existem basicamente dois tipos de reações: homogêneas e heterogêneas.

Na reação homogênea a reação química ocorre em toda a solução, ou seja, em todos os pontos do elemento de volume e por extensão em todo o meio onde ocorre o transporte de A. Já na reação heterogênea a reação química ocorre na superfície de uma partícula, a qual é considerada como uma fronteira à região onde há o transporte do soluto. (CREMASCO, 1998).

As reações heterogêneas são divididas em basicamente dois tipos. O primeiro tipo é aquela em que os sólidos tomam parte na conversão, ou seja, os sólidos são reagentes ou produtos da reação. Os reatores onde ocorrem estas reações são denominados simplesmente de reatores heterogêneos. São reações como a da fabricação de ferro, no alto forno, a produção de tiosulfato de sódio a partir de enxofre e sulfito de sódio, etc.

O segundo tipo de reação é aquela em que os sólidos envolvidos funcionam como catalisadores, e não são consumidos pela reação. São os reatores catalíticos heterogêneos. É a mais importante classe de reatores da indústria química. São empregados em processos tais

como: reforma catalítica, craqueamento catalítico, isomerização, hidrotratamento, síntese de metanol e amônia, reforma a vapor e muitos outros. (EDUMAX, 2000).

Nas reações catalíticas heterogêneas como há o envolvimento de duas fases as substâncias químicas precisam mover-se de uma fase, ou seja, da fase fluida para a outra, a fase sólida, e vice-versa. Sem esta transferência de massa a reação química não ocorre ou se faz muito lentamente. Além do mais, a taxa de transferência de calor pode também se tornar um fator muito importante.

No reator catalítico heterogêneo as reações ocorrem na superfície do catalisador, sobre os seus sítios ativos. Assim, os reagentes precisam se difundir do meio do fluido reacional até a superfície externa do catalisador. Este processo físico chama-se difusão externa ou difusão interpartículas e é ilustrado na Figura 5. (EDUMAX, 2000).

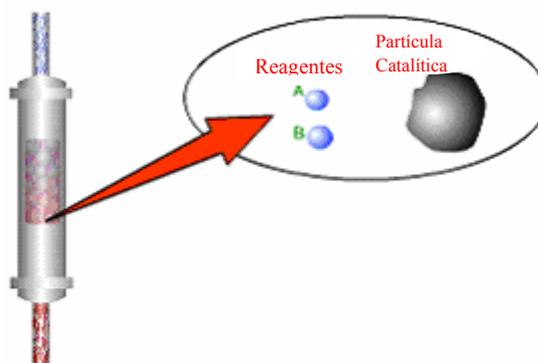


Figura 5 – Reagentes se difundindo no meio até chegar à superfície da partícula catalítica. (EDUMAX, 2000).

Em seguida, os reagentes precisam, então, se difundir da parte externa da partícula catalítica para o interior de sua estrutura porosa, outro processo físico. Este processo de difusão é denominado de "Difusão Molecular" ou "Difusão Intrapartícula" ou ainda de "Knudsen". Lá encontram o sítio ativo e ocorre a adsorção química ou quimissorção. Pelo menos um dos reagentes quimissorve na superfície do catalisador ou sítio ativo, como mostra a Figura 6.

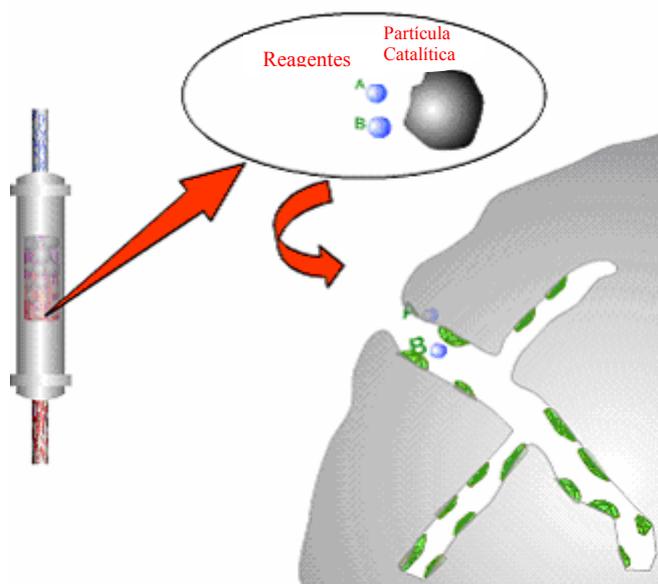


Figura 6 – Reagentes se difundindo na partícula catalítica. (EDUMAX , 2000).

Após a adsorção química, ocorre a reação química ou transformação química propriamente dita. Em seguida à reação faz-se a dessorção dos produtos, e estes se difundem no sentido inverso para fora da partícula catalítica, novamente por Difusão Molecular ou de Knudsen, como ilustra a Figura 7. (EDUMAX , 2000).

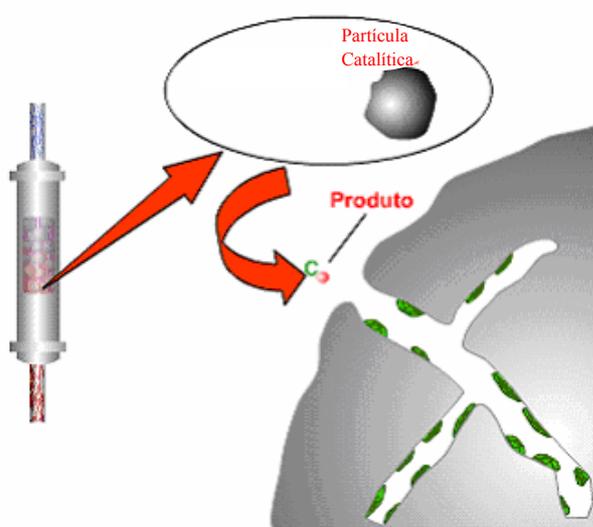


Figura 7 – Transformação química: Reagente e Produto. (EDUMAX, 2000).

2.2.2 Molecularidade e Ordem de Reação

A molecularidade de uma reação elementar é igual ao número de moléculas envolvidas na etapa que determina a velocidade da reação.

Geralmente a velocidade com que ocorre uma reação química, envolvendo os reagentes A, B, ..., D, pode ser dada pela Expressão (1). (LEVENSPIEL, 2000).

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (1)$$

onde a, b, ..., d não são necessariamente os coeficientes estequiométricos. As potências das concentrações representam a ordem da reação. Assim a reação é: de ordem a, em relação a A, de ordem b, em relação a B, de ordem global n.

Como a ordem é obtida por uma expressão de velocidade determinada empiricamente, não necessita ser um número inteiro, mas a molecularidade de uma reação deve ser expressa por números inteiros, uma vez que se refere ao mecanismo real da reação elementar. (LEVENSPIEL, 2000).

2.2.3 Taxa de Reação

Para qualquer sistema de reação, a taxa de reação nos permite acompanhar e entender o comportamento da reação durante o processo. A taxa de reação é caracterizada como sendo a quantidade de reagente que entra no sistema e reage por unidade de tempo. A variação da quantidade de reagente, expressa pela variação do número de moles por unidade de tempo, é chamada taxa de reação e pode ser expressa pela derivada do número de moles do componente A em relação ao tempo, ou seja: $\frac{dn_a}{dt}$.

Esta taxa, ou seja, o seu valor numérico, depende do sistema de reação utilizado e da quantidade inicial dos componentes, bem como das condições de reação a que esta reação é submetida. Sendo que esta taxa, grandeza extensiva, depende da quantidade inicial dos componentes é conveniente relacioná-la a uma grandeza que caracterize a quantidade inicial de reagentes e, portanto, caracterizá-la como uma grandeza intensiva. (SCHMAL, 1982).

2.2.4 Adsorção

A adsorção química está comumente presente em processos catalíticos alterando a velocidade global da reação. Considere-se um sítio ativo livre S e um reagente A . A adsorção da espécie A sobre o sítio produz um intermediário ativo $A \bullet S$.



A concentração total de sítios ativos por unidade de massa de catalisador é dada pelo número de sítios ativos por unidade de massa dividida pelo número de Avogadro.

É comum expressarmos a concentração de sítios ocupados por i espécies em relação à área superficial do catalisador. Na Figura 8, temos um exemplo de sítios ativos ocupados: (MAZZUCCO, 2005).



Figura 8 – Dois sítios ocupados e um livre. (MAZZUCO, 2005).

2.2.5 Reação na Superfície Catalítica

Para uma espécie A adsorvida sobre uma superfície catalítica S pode-se identificar as três principais trajetórias de reação como: (MAZZUCO, 2005).

1) A reação na superfície é representada por um mecanismo simples no qual apenas o sítio onde o reagente está adsorvido participa da reação;

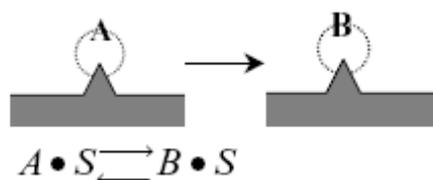


Figura 9 – Representação de um mecanismo simples no qual apenas o sítio onde o reagente está adsorvido participa da reação. (MAZZUCO, 2005).

2) A reação na superfície é representada por um mecanismo dual, ou seja, entre dois sítios. Neste caso podem ocorrer três casos:

- Um reagente adsorvido A reage com um sítio vizinho livre, onde o produto permanece adsorvido:

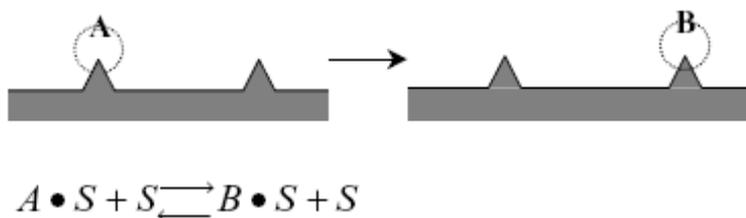


Figura 10 – Representação da adsorção do reagente A , reagindo em um sítio livre. (MAZZUCO, 2005).

- A reação acontece entre duas espécies adsorvidas:

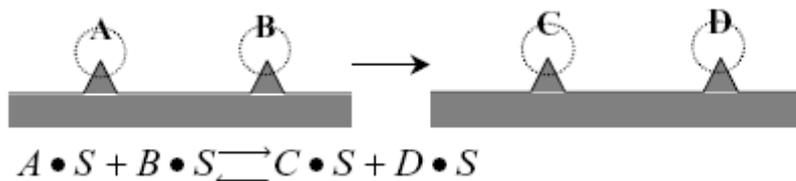


Figura 11 – Representação da reação entre duas espécies químicas adsorvidas. (MAZZUCO, 2005).

- A reação acontece entre duas espécies adsorvidas em sítios diferentes:

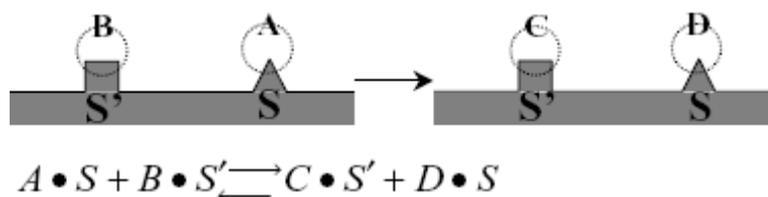


Figura 12 – Representação da reação entre duas espécies químicas adsorvidas em sítios ativos diferentes. (MAZZUCO, 2005).

3) A reação acontece entre uma molécula adsorvida e uma molécula livre na fase gasosa:

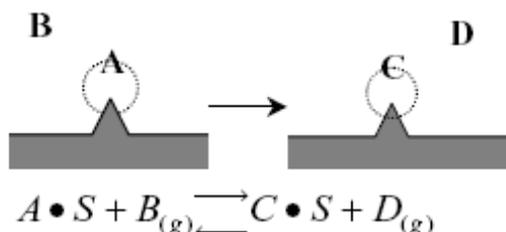
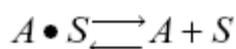


Figura 13 – Representação de uma reação entre uma molécula adsorvida e uma molécula livre na fase gasosa. (MAZZUCO, 2005).

2.2.6 Dessorção

A dessorção ocorre quando se dá o desligamento da espécie adsorvida da superfície catalítica. (MAZZUCO, 2005).

Para uma espécie A adsorvida:



A velocidade de dessorção da espécie A é dada pela Equação (2):

$$r_{\text{Dessorção}} = k_{-A} C_{A \bullet S} \quad (2)$$

onde: r é a velocidade de dessorção, k é a constante de velocidade e C é a concentração.

2.3 DIFUSÃO

Transferência de massa usualmente refere-se a qualquer processo no qual a difusão desempenha algum papel. Significa a tendência de um componente, numa mistura, de passar de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração neste componente. Por exemplo, se um tubo de ensaio é colocado aberto, com um pouco de água em seu interior, num ambiente relativamente seco, o vapor de água se difundirá através da coluna de ar no

tubo. Há um transporte de massa de água, de um lugar onde a concentração é alta para outro onde a concentração é baixa. Se a mistura gasosa no tubo é estagnada, o transporte ocorre por difusão molecular. Se há uma mistura das camadas dos gases no tubo, por agitação mecânica ou devido a um gradiente de velocidade o transporte de massa ocorre por convecção natural ou forçada. (BENNETT, 1978).

A transferência de massa pode ocorrer em nível macroscópico cuja força motriz é a diferença de concentração e a resistência ao transporte está associada à interação soluto-meio mais a ação externa. Esta relação externa relaciona-se com as características dinâmicas do meio e geometria do lugar onde se encontra. Esse fenômeno recebe o nome de convecção mássica. (CREMASCO, 1998).

A difusão molecular ocorre nos gases como resultado do movimento casual das moléculas. Ocorre também em líquidos e sólidos, cristais se dissolvem em solução não saturada. A difusão em sólidos é de importância em operações metalúrgicas. (BENNETT, 1978).

Difusão é a mescla ou mistura espontânea de átomos ou moléculas, causada por movimento térmico aleatório. Ela dá origem ao movimento das espécies relativo ao movimento da mistura. Na ausência de outros gradientes (tais como temperatura, potencial elétrico ou potencial gravitacional), moléculas de uma dada espécie, dentro de uma mesma fase, irão sempre difundir de regiões de maior concentração para regiões de menos concentração.

Este gradiente causa um fluxo molar das espécies (por exemplo A), W_A (moles/área.tempo), na direção do gradiente de concentração. O fluxo de A é relativo a coordenadas fixas e é uma quantidade vetorial. (FOGLER, 2002). Em coordenadas retangulares, temos a Equação (3) para o fluxo molar da espécie A:

$$W_A = iW_{Ax} + jW_{Ay} + kW_{Az} \quad (3)$$

onde: W_A é o fluxo molar de A.

2.3.1 Primeira Lei de Fick

Em um sistema binário contendo duas espécies A e B, determina-se que o fluxo difusivo de uma espécie (J_A) está relacionado com o seu gradiente de concentração. A lei de fluxo de

transferência de massa é análoga às leis de transferência de calor e de movimento. A equação constitutiva para J_A , que é o fluxo difusional resultante de uma diferença de concentração, está relacionada com o gradiente de concentração pela primeira lei de Fick, (FOGLER, 2002), representada pela Equação (4):

$$J_A = -cD_{AB} \nabla y_A \quad (4)$$

onde: J_A é fluxo difusivo molecular da espécie A, c é a concentração, D_{AB} é o coeficiente de difusão do soluto A no meio B e y_A é a fração molar de A.

2.3.2 Difusão Binária

A difusão de cada espécie pode ser tratada como se ela estivesse difundindo-se através de uma espécie única, em vez de uma mistura, mesmo em um sistema que envolva muito mais do que dois componentes. (FOGLER, 2002).

Conforme Sissom (1988), o processo de difusão pode ocorrer:

1) Numa mistura binária a difusão térmica se dá quando as moléculas de um componente se dirigem para a região quente, ao passo que as moléculas do outro componente tendem a se mover no sentido da região fria.

2) A difusão sob pressão ocorre quando existe um gradiente de pressão em uma mistura fluida. Os componentes mais leves tendem a ser mover para as regiões de mais baixas pressões.

3) A difusão forçada resulta da ação de uma força externa não gravitacional que atua de maneira diferente sobre os diversos componentes da mistura.

Segundo Fogler (2002), na difusão equimolar contracorrente, para cada mol de A que se difunde em uma dada direção, um mol de B difunde-se na direção oposta.

A difusão de um soluto A através de um gás estagnado B frequentemente ocorre em sistemas nos quais duas fases estão presentes. Evaporação e adsorção de gás são processos típicos nos quais este tipo de difusão pode ser encontrado.

2.4 DIFUSÃO EM REGIME PERMANENTE

2.4.1 Difusão em Regime Permanente com Reação Química Heterogênea

Consideremos a reação química heterogênea ocorrendo somente na superfície externa de uma partícula não-porosa ou quando o soluto difunde dentro de uma partícula indo reagir nos seus sítios ativos. Na primeira situação, a reação química estabelece um contorno para a região difusiva, ou seja, a difusão dar-se-á externamente a esse sólido. Isso é possível na medida que consideramos que o transporte do soluto ocorra em regime permanente através de um filme estagnado e que seu fluxo venha a ser balanceado pelo seu consumo na superfície da partícula. Na segunda situação, supõe-se a difusão intraparticular, na qual o efeito da reação química será considerado segundo um modelo pseudo-homogêneo no qual é suposta reação em todos os pontos no volume de controle mediante a uma correção que considera a área efetiva dos poros. (CREMASCO, 1998).

Consideramos em ambos os casos o meio onde ocorre a difusão como sendo um filme gasoso estagnado que envolve a partícula. Admite-se como outra hipótese: regime permanente com fluxo unidimensional do soluto. Por se tratar de uma reação heterogênea em uma partícula catalítica de área interna desprezível se comparada à superficial, a equação da continuidade rege a difusão de A no filme é dada por (5). (CREMASCO, 1998).

$$\frac{d}{dz}(N_{A,z}) = 0 \quad (5)$$

onde: $N_{A,z}$ representa o fluxo molar de A na direção z.

A Equação (5) é dada em coordenadas cartesianas para um catalisador na forma de uma placa plana.

2.4.2 Difusão em Regime Permanente com Reação Química Homogênea

A equação da continuidade molar da espécie A para uma reação química homogênea em regime permanente e com fluxo unidimensional é dado por (6):

$$\frac{dN_{A,z}}{dz} = R_A^m \quad (6)$$

onde: $N_{A,z}$ representa o fluxo molar de A na direção z e R_A^m é o termo reacional molar de consumo da espécie A

Consideremos o fenômeno da absorção química, esquematizado na Figura 14:

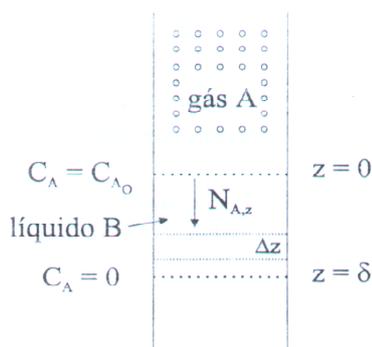


Figura 14 – Difusão com reação química homogênea de primeira ordem. (CREMASCO, 1998).

Esse fenômeno trata do transporte de um soluto A da fase gasosa à líquida, acompanhado de reação química na fase líquida. Supondo que o gás A se dissolve ao atingir a interface gás/líquido e difunde em um líquido reacional estagnado. Ao tempo de difundir-se, a espécie A sofre reação química irreversível na forma de (7). (CREMASCO, 1998).



Para modelar o fenômeno admitem-se as seguintes hipóteses: (CREMASCO, 1998).

- A espécie A difunde desde a interface gás/líquido até o seu desaparecimento total ao atingir a profundidade $z = \delta$ na fase líquida.
- A concentração do gás A dissolvido é pequena quando comparada ao líquido B.
- Pelo fato de se tratar de uma solução líquida diluída e estagnada, admite-se a contribuição convectiva desprezível em face a difusiva.
- O produto da reação M é altamente solúvel no líquido, o que o leva a não influenciar o curso do processo difusivo.

Com estas hipóteses e considerando a temperatura e pressão constante no sistema, encontra-se a seguinte equação diferencial do modelo dada pela Equação (8):

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k_v}{D_{AB}} C_A = 0 \quad (8)$$

Com as seguintes condições de contorno dado em (9) e (10):

$$\text{C.C.1.: em } z = 0; C_A = C_{A_0} \quad (9)$$

$$\text{C.C.2.: em } z = \delta; C_A = C_{A_\delta} = 0 \quad (10)$$

Na qual após alguns algebrismos encontra-se a Equação (11) para distribuição do soluto. (CREMASCO, 1998).

$$\frac{C_A(z)}{C_{A_0}} = \frac{\sinh[\phi(\delta - z)]}{\sinh(\phi\delta)} \quad (11)$$

3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO

Na catálise heterogênea o catalisador pode ter a forma de um grão poroso e os reagentes precisam difundir-se em seu interior, segundo Granato (2003) e Wallas (1991). Na Figura 15, pode-se observar o esquema de um catalisador na forma de um grão poroso.

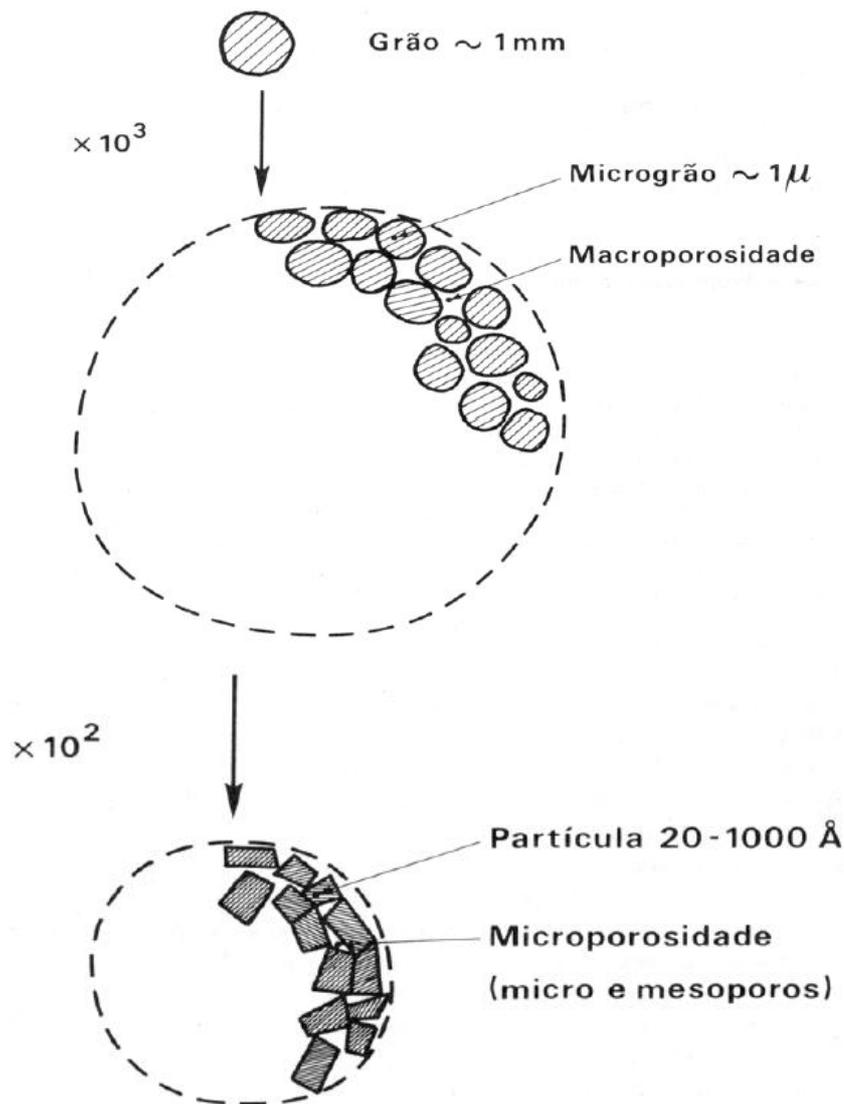


Figura 15 – Porosidade de um catalisador. (LOPES, 2005).

Em casos importantes da catálise heterogênea, devido à relação entre a taxa de reação, a taxa de transferência do reagente por difusão, e o tamanho da partícula catalítica, o sistema pode entrar em equilíbrio sem que todo o catalisador seja utilizado. Quando não se utiliza todo o catalisador é definida uma região na partícula onde a concentração de reagente é nula.

E essa região é denominada de núcleo morto, segundo Peneireiro (1994), Aris (1975), e Garcia-Ochoa e Romero (1988), conforme ilustra a Figura 16:

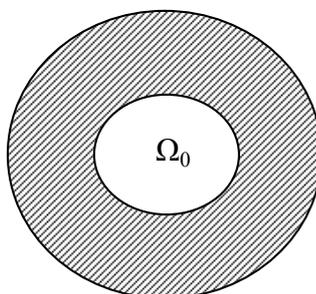


Figura 16 – O núcleo morto Ω_0 .

O núcleo morto pode ocorrer quando a taxa de reação permanece alta, enquanto a concentração do reagente diminui. Desse modo, pode ser que através da difusão não seja possível trazer reagente do exterior da partícula catalítica de modo suficientemente rápido para que atinja a parte central do catalisador. (GRANATO, 2003).

Seja uma reação química irreversível e em regime isotérmico e permanente do tipo: $A \rightarrow B$, ocorrendo em uma partícula catalítica porosa envolta por um fluido contendo o reagente.

Partindo-se da equação da continuidade molar encontra-se o modelo matemático do fenômeno de reação-difusão para análise do núcleo morto em catalisadores porosos, dado pela Equação (12). (CREMASCO, 1998).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A \quad (12)$$

onde: C_A é a Concentração molar de A, \vec{N}_A é o fluxo molar global, vetorial de A, R_A é a taxa de reação.

Admitindo-se as seguintes hipóteses:

1) Regime permanente, dado pela Equação (13):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (13)$$

2) Fluxo unidimensional em uma placa plana infinita, Equação (14):

$$\vec{\nabla} \circ \vec{N}_A = \frac{dN_{Ax}}{dx} \quad (14)$$

Obtém-se assim a Equação (15):

$$\frac{dN_{Ax}}{dx} = R_A \quad (15)$$

A Equação (16) descreve o fluxo molar do reagente A no interior de uma partícula catalítica porosa. (CREMASCO, 1998).

$$N_{Ax} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dx} \quad (16)$$

onde: D_{ef} é o fator de Difusividade Efetiva.

A taxa de reação é dada pela Equação (17):

$$R_A = -k_s C_A^n \quad (17)$$

onde: K_s é a constante de velocidade da reação química heterogênea e n é a ordem da reação química.

Substituindo as Equações (16) e (17) em (15), obtém-se a Equação (18):

$$\frac{d\left(-D_{ef} \frac{dC_A}{dx}\right)}{dx} = -k_s C_A^n \quad (18)$$

Que desenvolvendo, obtém-se a Equação (19):

$$\frac{d^2C_A}{dx^2} = \frac{k_s C_A^n}{D_{ef}} \quad (19)$$

Utilizando as grandezas de concentração e de posição adimensionais, dadas por (20) e (21), e fazendo as substituições em (19):

$$u = \frac{C_A}{C_s} \quad (20)$$

$$X = \frac{x}{L} \quad (21)$$

onde: C_s é a concentração molar de A na superfície, L é o comprimento característico da partícula catalítica.

Encontra-se a Equação (22):

$$\frac{d^2u}{dX^2} = \frac{k_s L^2 u^n C_s^n}{C_s D_{ef}} \quad (22)$$

Simplificando tem-se a Equação (23):

$$\frac{d^2u}{dX^2} = \frac{k_s L^2 u^n}{C_s^{1-n} D_{ef}} \quad (23)$$

onde em (24) é definido o Módulo de Thiele:

$$\phi = \sqrt{\frac{k_s L^2}{C_s^{1-n} D_{ef}}} \quad (24)$$

Então a Equação (23) pode ser reescrita em (25):

$$\frac{d^2u}{dX^2} = \phi^2 u^n \quad (25)$$

Para reações químicas de ordem zero é possível a existência do núcleo morto desde que ϕ^2 seja suficientemente grande, como ver-se-á adiante o que significa processos com reações químicas muito rápidas ou catalisadores com difusividade baixa. (ROSA, 2005).

A Equação (25) representa o modelo matemático do núcleo morto em regime permanente, isotérmico, para uma placa plana infinita e para reação química de ordem n. Porém, generalizando para que se possa trabalhar com qualquer geometria clássica, tem-se a Equação (26), de acordo com Peneireiro (1994), Granato (2003) e Rosa (2005):

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left(X^{\alpha-1} \frac{du}{dX} \right) = \phi^2 u^n \quad (26)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$X=1 \Rightarrow u = 1 \quad (27)$$

$$X = a \Rightarrow du / dX = 0 \quad (28)$$

E a condição de existência do núcleo morto:

$$X = a \Rightarrow u = 0 \quad (29)$$

Onde: a representa a posição do núcleo morto, com $0 < a < 1$, X é a coordenada de posição adimensional, u é a concentração adimensional do reagente, α é o fator geométrico definido na Tabela 1.

Tabela 1 – Fatores geométricos (GRANATO, 2003).

Forma Geométrica da Partícula	α
Lâmina plana infinita	1
Cilindro infinito	2
Esfera	3

3.1 MÓDULO DE THIELE

A quantidade ϕ^2 , o quadrado do módulo de Thiele, é uma medida da razão entre “uma” velocidade de reação na superfície e “uma” velocidade de difusão através da partícula do catalisador. (FOGLER, 2002).

$$\phi^2 = \frac{\text{velocidade de reação}}{\text{velocidade de difusão}}$$

Quando o módulo de Thiele é grande, a difusão interna normalmente limita a velocidade global de reação; quando ϕ é pequeno, a reação na superfície normalmente é a etapa limitante da velocidade. (FOGLER, 2002).

Na Figura 17, pode-se observar o gráfico do Módulo de Thiele Crítico variando com a ordem da reação para diferentes geometrias do catalisador. (ROSA, 2005).

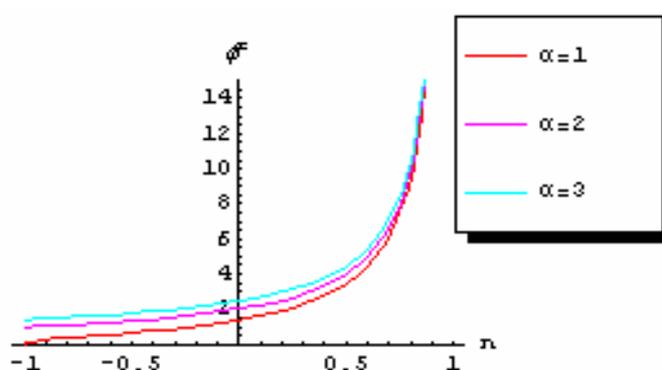


Figura 17 – Gráfico do Módulo de Thiele crítico para as três formas geométricas clássicas. (ROSA, 2005).

Os valores críticos calculados para ordem zero são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Módulo de Thiele crítico para reação química de ordem zero em função da forma geométrica da partícula (GRANATO, 2003)

Forma Geométrica da Partícula	Módulo de Thiele Crítico
Placa plana infinita	$\sqrt{2}$
Cilindro infinito	2
Esfera	$\sqrt{6}$

Quando a ordem de reação tende a um ($n \rightarrow 1$), os valores críticos do módulo de Thiele tendem a infinito independentemente da geometria do catalisador. (ROSA, 2005).

4 PRINCÍPIO DO MÁXIMO

4.1 PRINCÍPIO DO MÁXIMO

De acordo com Peneireiro (1994), Protter (1967) e Pucci (2004) têm-se a seguinte definição de Princípio do Máximo:

Definição 1 – Se $\frac{d^2u}{dX^2} \geq 0$ em Ω e u sendo contínua em $\bar{\Omega}$, então o valor máximo de u ocorre em $\partial\Omega$.

Para funções u contínuas em $\bar{\Omega}$, satisfazendo a desigualdade $\frac{d^2u}{dX^2} \leq 0$ em Ω , é válido o Princípio do Mínimo, ou seja, o valor mínimo de u ocorre em $\partial\Omega$.

4.2 PROVA DA EXISTÊNCIA DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO DO NÚCLEO MORTO PARA PLACA PLANA INFINITA E REAÇÃO QUÍMICA DE ORDEM ZERO

A Equação (25) descreve o problema de determinação do núcleo morto no interior da partícula catalítica:

$$\frac{d^2u}{dX^2} = \phi^2 u^n \quad (25)$$

Com as seguintes condições:

$$C1: u = 1 \text{ em } \partial\Omega \quad (30)$$

$$C2: u \geq 0 \text{ em } \bar{\Omega} \quad (31)$$

Como o caso estudado é para reações isotérmicas de ordem zero, então $u^n = 1$ (constante positiva). Então a Equação (25) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{d^2u}{dX^2} = \phi^2 \quad (32)$$

Usar-se-á a definição do Princípio do Máximo, segundo Peneireiro (1994), para provar a seguinte hipótese: desde que ϕ^2 seja suficientemente grande sempre será possível a existência do núcleo morto.

Definindo $w = 1-u$, que satisfaz a Equação (32), encontra-se a Equação (33) para a descrição do núcleo morto no interior da partícula catalítica:

$$-\frac{d^2 w}{dX^2} = \phi^2 \quad (33)$$

E as seguintes condições:

$$C1: w = 0 \text{ em } \partial\Omega \quad (34)$$

$$C2: w \geq 0 \text{ em } \bar{\Omega} \quad (35)$$

Na Figura 18 tem-se a representação esquemática da variação de \underline{u} e \underline{w} na partícula catalítica:

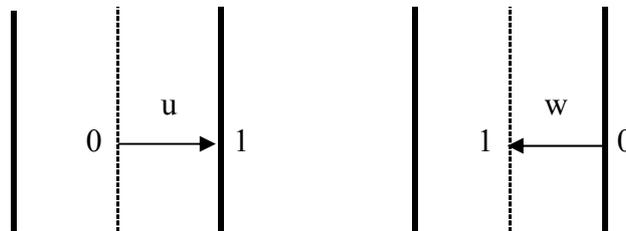


Figura 18 – Representação esquemática da variação de \underline{u} e \underline{w} na partícula catalítica.

Como ϕ^2 , sempre será positivo, tem-se que: $-\frac{d^2 w}{dX^2} \geq 0$

Logo: $\frac{d^2 w}{dX^2} \leq 0$

Então pelo Princípio do Mínimo temos que o mín (w) ocorre em $\partial\Omega$.

Assim mín $w = 0$.

Logo $w > 0$ em Ω .

Solucionando o problema dado pela Equação (33) pelo software Mathematica tem-se:

$$\text{DSolve}[\{w''[X] == -\phi^2\}, w, X]$$

$$\left\{ \left\{ w \rightarrow \text{Function}\left[\{X\}, -\frac{1}{2} X^2 \phi^2 + C[1] + X C[2] \right] \right\} \right\}$$

Substituindo as condições:

$$w(1) = 0 \text{ e } w(0) = 1 \quad (36)$$

Encontra-se a Equação (37):

$$\text{DSolve}[\{w''[X] == -\phi^2, w[1] == 0, w[0] == 1\}, w, X]$$

$$\left\{ \left\{ w \rightarrow \text{Function}\left[\{X\}, \frac{1}{2} (2 - 2X + X\phi^2 - X^2\phi^2) \right] \right\} \right\} \quad (37)$$

Se ϕ^2 for suficientemente grande, pode ocorrer $\max(w) > 1$ em Ω .

Como $u = 1 - w$ e podendo ocorrer $w > 1$, tem-se que para algum $X \in \Omega$, podemos ter $u(X) < 0$.

Assim, não é válida a condição:

$$u(X) \geq 0 \text{ em } \Omega.$$

Pode-se então concluir que para ϕ^2 suficientemente grande, a única possibilidade para uma solução do problema descrito pela Equação (33) é aquela em que ocorre o núcleo morto.

4.3 PROVA DA UNICIDADE DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO DO NÚCLEO MORTO PARA PLACA PLANA INFINITA E REAÇÃO QUÍMICA DE ORDEM ZERO

De acordo com Bourchtein (2004), tem-se a seguinte definição para funções harmônicas:

Definição 2: Uma função $z(x)$ que possui as derivadas parciais contínuas de segunda ordem em Ω é chamada harmônica em Ω se em qualquer ponto dessa região ela satisfaz à equação de Laplace:

$$\nabla^2 z = \frac{\partial^2 z}{\partial X^2} = 0$$

Pelo Princípio do Máximo tem-se que o máximo ou o mínimo de uma função harmônica em Ω e contínua em $\bar{\Omega}$ só podem ser atingidos na fronteira $\partial\Omega$, desde que Ω seja limitado.

Dado o seguinte modelo matemático do núcleo morto, e suas condições expressas pelas equações abaixo:

$$\frac{d^2 u}{dX^2} = \phi^2 u^n \quad (25)$$

$$C1: u = 1 \text{ em } \partial\Omega \quad (30)$$

$$C2: u \geq 0 \text{ em } \bar{\Omega} \quad (31)$$

Para reações de ordem zero, obtém-se:

$$\frac{d^2 u}{dX^2} = \phi^2 \quad (38)$$

Supõe-se que o problema descrito pela Equação (38) tenha duas soluções distintas: $u(X)$ e $v(X)$. Pelo princípio da linearidade define-se então a função:

$$u(X) = f(X) - g(X) \quad (39)$$

Calcula-se o Laplaciano desta função e encontra-se a Equação (40):

$$\nabla^2 z = \nabla^2 u - \nabla^2 v = \phi^2 - \phi^2 = 0 \quad (40)$$

Ou seja, a função $z(X)$ dada pela Equação (39) é considerada harmônica. Logo o máximo ou o mínimo de $z(X)$, pelo princípio do máximo, tem que estar na fronteira.

A função z , quando calculada num ponto X da fronteira, vale:

$$u(X) - v(X) = 1 - 1 = 0 \quad (41)$$

Teorema 1: Se z é harmônica em $\bar{\Omega}$ e nula em $\partial\Omega$. Então z é nula em $\bar{\Omega}$. (FLEMING, 2002).

Logo o valor de z em Ω tem que ser igual a zero:

$$z(X) = u(X) - v(X) = 0 \quad (42)$$

Logo:

$$u(X) = v(X) \quad (43)$$

ou seja, existe apenas uma única solução, baseado em Kreyszig (1969) e Bronson (1977).

5 SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL

5.1 EXISTÊNCIA DO NÚCLEO MORTO

Através do software *Mathematica*, pode-se verificar se realmente ocorre $\max(w) > 1$ em Ω . Quando varia-se ϕ^2 de 0 a 0,49, obtém-se:

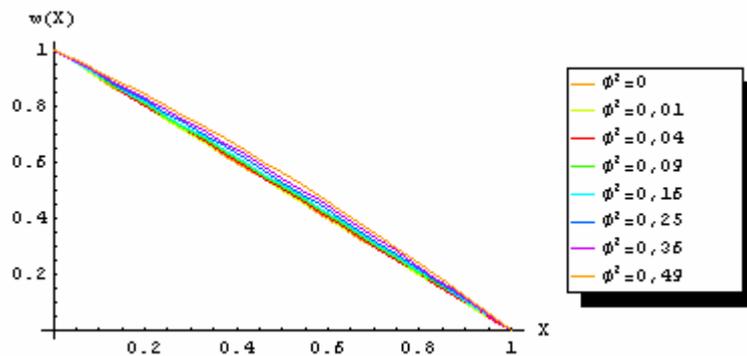


Figura 19 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 0,49.

Neste caso não há o aparecimento do núcleo morto, pois para qualquer valor de $X \in [0,1]$, não ocorre $\max(w) > 1$.

Para ϕ^2 variando de 0 a 4,9, obtém-se:

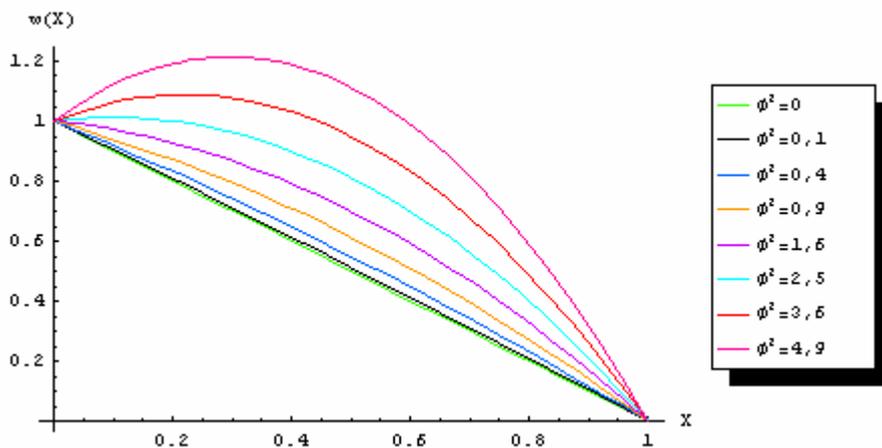


Figura 20 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 4,9.

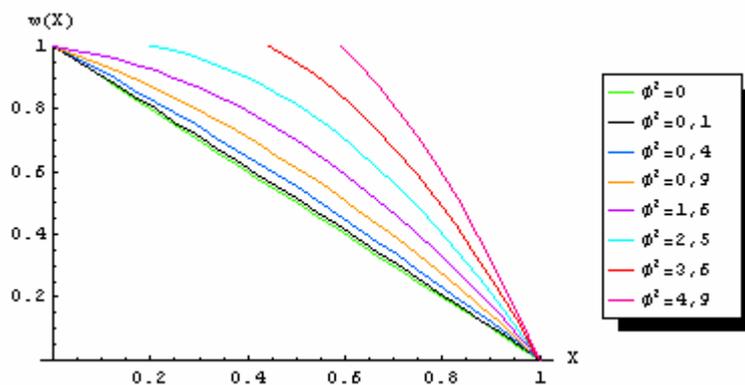


Figura 21 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 4,9, limitando-se o eixo das ordenadas.

Observa-se que para valores de ϕ^2 maiores que 1,6 há o aparecimento do núcleo morto e se encontra um valor máximo igual a 1,2145.

Para ϕ^2 variando de 0 a 24,5, obtém-se:

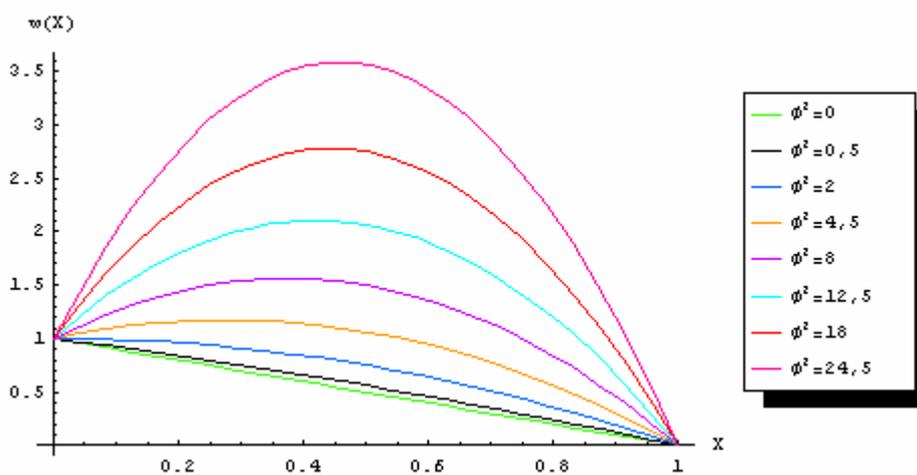


Figura 22 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 24,5.

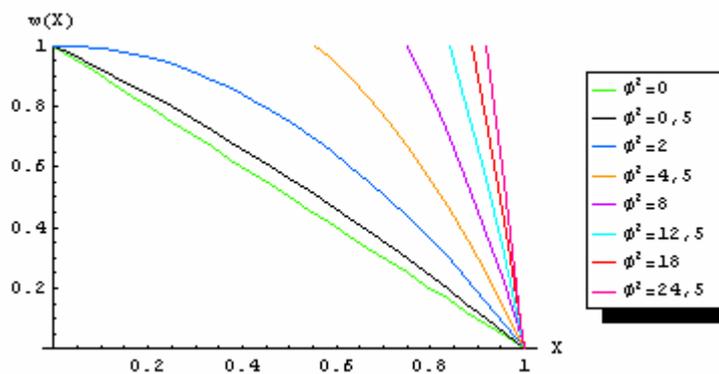


Figura 23 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 24,5, limitando-se o eixo das ordenadas.

Observa-se que para valores de ϕ^2 maiores que 2 há o aparecimento do núcleo morto e se encontra um valor máximo igual a 3,5625.

Para ϕ^2 variando de 0 a 49, obtém-se:

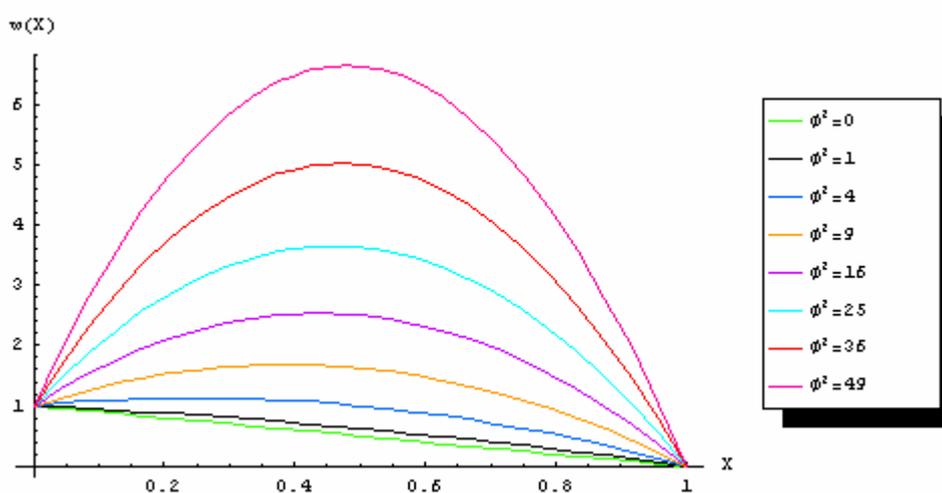


Figura 24 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 49.

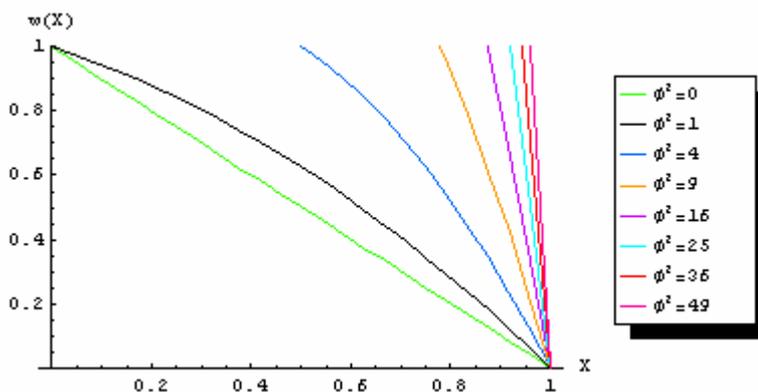


Figura 25 – Gráfico da Equação (37) para ϕ^2 variando de 0 a 49, limitando-se o eixo das ordenadas.

Observa-se que para valores de ϕ^2 maiores que 1 há o aparecimento do núcleo morto e se encontra um valor máximo igual a 6,625.

Então nestes três últimos casos pode-se concluir que ocorre o núcleo morto, pois para determinados valores de X, obtém-se $\max(w) > 1$.

Resolvendo então a Equação (37) para $w = 1$, encontra-se a Equação (44)

$$\text{DSolve}[\{w'[X] == -\phi^2, w[1] == 0, w[0] == 1\}, w, X]$$

$$\left\{ \left\{ w \rightarrow \text{Function}\left[\{X\}, \frac{1}{2} (2 - 2X + X\phi^2 - X^2\phi^2) \right] \right\} \right\} \quad (37)$$

$$\text{Solve}\left[\left[\frac{1}{2} (2 - 2X + kX\phi^2 - kX^2\phi^2)\right] == 1, X\right]$$

$$\left\{ \{X \rightarrow 0\}, \left\{ X \rightarrow \frac{-2 + k\phi^2}{k\phi^2} \right\} \right\} \quad (44)$$

Assim tem-se que para: $\phi^2 \leq 2$ não há a existência do núcleo morto e para $\phi^2 > 2$ há a existência do núcleo morto.

5.2 ANÁLISE DA EXISTÊNCIA E UNICIDADE DO NÚCLEO MORTO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES PARA DIVERSOS CASOS

Caso 1: Partícula catalítica porosa na forma de uma placa plana infinita e reação química de ordem zero

Considerando o problema de valor de contorno para determinação do núcleo dado pelas Equações (26), (27) e (28):

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left(X^{\alpha-1} \frac{du}{dX} \right) = \phi^2 u^n$$

Desenvolvendo a derivação, obtém-se:

$$u'' + (\alpha - 1)X^{-1}u' - \phi^2 u^n = 0 \quad (45)$$

Considerando o valor do fator geométrico, da Tabela 1, para o caso proposto e o valor da ordem da reação química:

$$\alpha = 1 \text{ e } n = 0 \quad (46)$$

Encontra-se assim:

$$u'' - \phi^2 = 0 \quad (47)$$

Resolvendo o problema através do software *Mathematica*:

```
DSolve[{u''[X] == -(1 - 1) X^-1 u'[X] + phi^2 u[X]^0, u[1] == 1, u'[0] == 0}, u, X]
{{u -> Function[{X}, 1/2 (2 - phi^2 + X^2 phi^2)]}}
```

Tabelando para valores de ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ igual ao ϕ^c , encontra-se:

Table $\left[\frac{1}{2} (2 - \phi^2 + X^2 \phi^2), \{\phi, 0, 7, 1\}\right]$

$\left\{1, \frac{1}{2} (1 + X^2), \frac{1}{2} (-2 + 4X^2), \frac{1}{2} (-7 + 9X^2), \frac{1}{2} (-14 + 16X^2), \frac{1}{2} (-23 + 25X^2), \frac{1}{2} (-34 + 36X^2), \frac{1}{2} (-47 + 49X^2)\right\}$

Table $\left[\frac{1}{2} (2 - \phi^2 + X^2 \phi^2), \{\phi = \sqrt{2}\}\right]$

$\{X^2\}$

Plotando o gráfico para as equações acima se encontra a Figura 26:

Plot $\left[\left\{1, \frac{1}{2} (1 + X^2), X^2, \frac{1}{2} (-2 + 4X^2), \frac{1}{2} (-7 + 9X^2), \frac{1}{2} (-14 + 16X^2), \frac{1}{2} (-23 + 25X^2), \frac{1}{2} (-34 + 36X^2), \frac{1}{2} (-47 + 49X^2)\right\}, \{X, 0, 1\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \text{PlotStyle} \rightarrow \{\text{Hue}[.1], \text{Hue} [.9], \text{Hue}[0.6], \text{Hue} [.3], \text{Hue} [.5], \text{Hue} [.0], \text{Hue} [.8], \text{Hue} [.2], \text{GrayLevel}[0]\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{X, "u(X)" \}, \text{PlotLegend} \rightarrow \{"\phi=0", "\phi=1", "\phi=\sqrt{2}", "\phi=2", "\phi=3", "\phi=4", "\phi=5", "\phi=6", "\phi=7"\}, \text{LegendPosition} \rightarrow \{1.1, -.4\}, \text{LegendTextSpace} \rightarrow 3.5\right]$

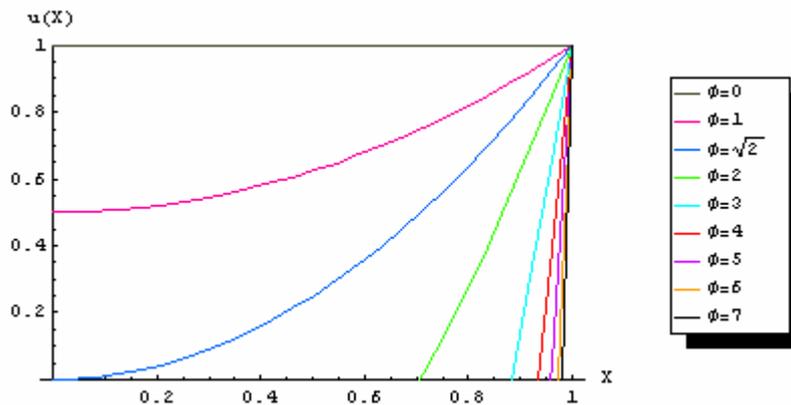


Figura 26 – Distribuição da concentração adimensional no interior da partícula catalítica para o Caso 1 e para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c .

Observando-se a Figura 26 pode-se concluir que existe núcleo morto e que ele é único para cada valor de ϕ desde que $\phi > \phi^c$.

Caso 2: Partícula catalítica porosa na forma de uma placa plana infinita e reação química de ordem um

Considerando o modelo matemático dado pela Equação (45), suas condições de contorno, o valor do fator geométrico, da Tabela 1, para o caso proposto e o valor da ordem da reação química:

$$\alpha = 1 \text{ e } n = 1 \quad (48)$$

Encontra-se assim:

$$u'' - \phi^2 u = 0 \quad (49)$$

Resolvendo o problema pelo software *Mathematica*:

```
DSolve[{u'[X] == -(1 - 1) X^-1 u[X] + phi^2 u[X], u[1] == 1, u'[0] == 0}, u, X]
{{u -> Function[{X}, (e^phi - X phi (1 + e^2 X phi)) / (1 + e^2 phi)]}}
```

Tabelando para valores de ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ igual ao ϕ^c , encontra-se:

```
Table[(e^phi - X phi (1 + e^2 X phi)) / (1 + e^2 phi), {phi, 0, 7, 1}]
{1, (e^1 - X (1 + e^2 X)) / (1 + e^2), (e^2 - 2 X (1 + e^4 X)) / (1 + e^4), (e^3 - 3 X (1 + e^6 X)) / (1 + e^6),
(e^4 - 4 X (1 + e^8 X)) / (1 + e^8), (e^5 - 5 X (1 + e^10 X)) / (1 + e^10), (e^6 - 6 X (1 + e^12 X)) / (1 + e^12), (e^7 - 7 X (1 + e^14 X)) / (1 + e^14)}
```

```
Table[(e^phi - X phi (1 + e^2 X phi)) / (1 + e^2 phi), {phi = sqrt(2)}]
{(e^sqrt(2) - sqrt(2) X (1 + e^2 sqrt(2) X)) / (1 + e^2 sqrt(2))}
```

Plotando o gráfico para as equações acima se encontra a Figura 27:

```

Plot[{1,  $\frac{e^{1-X}(1+e^{2X})}{1+e^2}$ ,  $\frac{e^{\sqrt{2}-\sqrt{2}X}(1+e^{2\sqrt{2}X})}{1+e^{2\sqrt{2}}}$ ,  $\frac{e^{2-2X}(1+e^{4X})}{1+e^4}$ ,  $\frac{e^{3-3X}(1+e^{6X})}{1+e^6}$ ,
 $\frac{e^{4-4X}(1+e^{8X})}{1+e^8}$ ,  $\frac{e^{5-5X}(1+e^{10X})}{1+e^{10}}$ ,  $\frac{e^{6-6X}(1+e^{12X})}{1+e^{12}}$ ,  $\frac{e^{7-7X}(1+e^{14X})}{1+e^{14}}$ }, {X, 0, 1},
PlotRange -> {0, 1},
PlotStyle -> {Hue[.1], Hue[.9], Hue[0.6], Hue[.3], Hue[.5], Hue[.0], Hue[.8],
GrayLevel[0], Hue[.2]}, AxesLabel -> {X, "u(X)"},
PlotLegend -> {" $\phi=0$ ", " $\phi=1$ ", " $\phi=\sqrt{2}$ ", " $\phi=2$ ", " $\phi=3$ ", " $\phi=4$ ", " $\phi=5$ ", " $\phi=6$ ", " $\phi=7$ "},
LegendPosition -> {1.1, -.4}, LegendTextSpace -> 3.5]

```

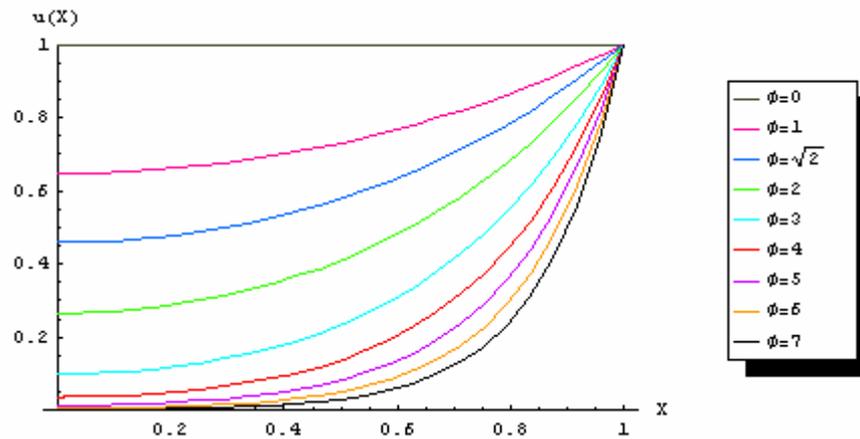


Figura 27 – Perfis de concentração adimensional para o Caso 2, para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c .

Na Figura 28 para melhor visualização do comportamento da distribuição de concentração de reagente se tem uma ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico anterior:

```
Show[%, PlotRange -> {{.05, .2}, {0, .4}}, AxesOrigin -> {.05, 0}]
```

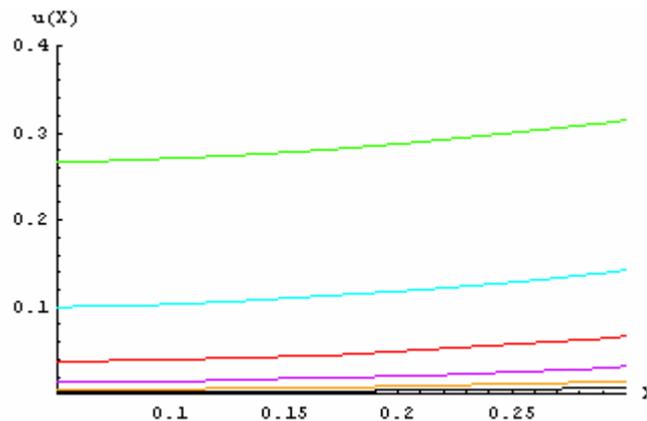


Figura 28 – Ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico da Figura 27.

Observando-se as Figuras 27 e 28 pode-se concluir que não há a existência do núcleo morto para uma partícula na forma de uma placa plana infinita e reação química de ordem um.

Caso 3: Partícula catalítica porosa na forma de um cilindro infinito e reação química de ordem zero

Considerando o modelo matemático dado pela Equação (45), suas condições de contorno, o valor do fator geométrico, da Tabela 1, para o caso proposto e o valor da ordem da reação química:

$$\alpha = 2 \text{ e } n = 0 \quad (50)$$

Encontra-se assim:

$$u'' + X^{-1}u' - \phi^2 = 0 \quad (51)$$

Resolvendo o problema pelo software *Mathematica*:

```
DSolve[[{u''[X] == -(2 - 1) X-1 u'[X] + φ2, u[1] == 1, u'[0] == 0}, u, X]
```

```
{ {u → Function[{X},  $\frac{1}{4} (4 - \phi^2 + X^2 \phi^2)$  ] } }
```

Tabelando para valores de ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ igual ao ϕ^c , encontra-se:

```
Table[ $\frac{1}{4} (4 - \phi^2 + X^2 \phi^2)$ , {φ, 0, 7, 1}]
```

```
{ 1,  $\frac{1}{4} (3 + X^2)$ , X2,  $\frac{1}{4} (-5 + 9 X^2)$ ,  $\frac{1}{4} (-12 + 16 X^2)$ ,  
 $\frac{1}{4} (-21 + 25 X^2)$ ,  $\frac{1}{4} (-32 + 36 X^2)$ ,  $\frac{1}{4} (-45 + 49 X^2)$  }
```

Plotando o gráfico para as equações acima se encontra a Figura 29:

```

Plot[{1,  $\frac{1}{4}(3+X^2)$ ,  $X^2$ ,  $\frac{1}{4}(-5+9X^2)$ ,  $\frac{1}{4}(-12+16X^2)$ ,  $\frac{1}{4}(-21+25X^2)$ ,  $\frac{1}{4}(-32+36X^2)$ ,
 $\frac{1}{4}(-45+49X^2)$ }, {X, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, PlotRange -> {0, 1},
PlotStyle -> {Hue[.1], Hue[.9], Hue[0.6], Hue[.3], Hue[.5], Hue[.0], Hue[.8], Hue[.2]},
AxesLabel -> {X, "u(X)"}, AxesLabel -> {x, "u(x)"},
PlotLegend -> {" $\phi=0$ ", " $\phi=1$ ", " $\phi=2$ ", " $\phi=3$ ", " $\phi=4$ ", " $\phi=5$ ", " $\phi=6$ ", " $\phi=7$ "},
LegendPosition -> {1.1, -.4}, LegendTextSpace -> 3.5]

```

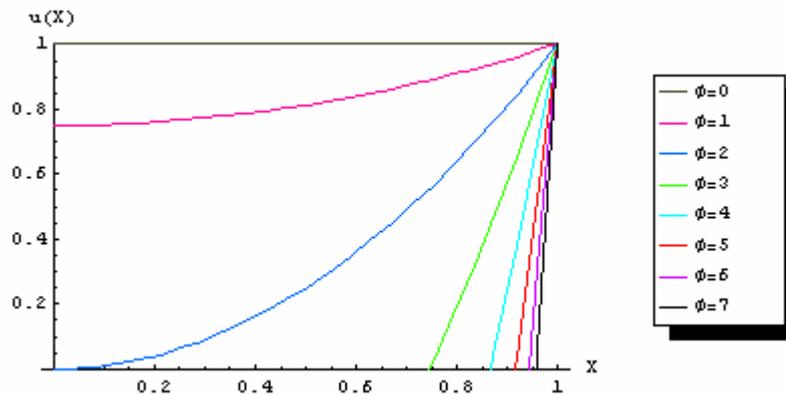


Figura 29 – Distribuição da concentração adimensional no interior da partícula catalítica para o Caso 3 e para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c .

Observando-se a Figura 29 pode-se concluir que existe o núcleo morto desde que $\phi > \phi^c$ e que ele é único para cada valor de $\phi > \phi^c$ utilizado.

Caso 4: Partícula catalítica porosa na forma de um cilindro infinito e reação química de ordem um

Considerando o modelo matemático dado pela Equação (45), suas condições de contorno, o valor do fator geométrico, da Tabela 1, para o caso proposto e o valor da ordem da reação química:

$$\alpha = 2 \text{ e } n = 1 \quad (52)$$

Encontra-se assim:

$$u'' + X^{-1}u' - \phi^2 u = 0 \quad (53)$$

Resolvendo o problema pelo software *Mathematica*:

```
DSolve[{u'[X] == -(2 - 1) X^-1 u'[X] + phi^2 u[X], u[1] == 1, u'[0] == 0}, u, X]
{{u -> Function[{X},  $\frac{\text{BesselJ}[0, \text{i} X \phi]}{\text{BesselJ}[0, \text{i} \phi]}$  ]}}
```

Tabelando para valores de ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ igual ao ϕ^c , encontra-se:

```
Table[ $\frac{\text{BesselJ}[0, \text{i} X \phi]}{\text{BesselJ}[0, \text{i} \phi]}$ , {phi, 0, 7, 1}]
{1,  $\frac{\text{BesselJ}[0, \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 2 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 2 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 3 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 3 \text{i}]}$ ,
 $\frac{\text{BesselJ}[0, 4 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 4 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 5 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 5 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 6 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 6 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 7 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 7 \text{i}]}$ }
```

Plotando o gráfico para as equações acima se encontra a Figura 30:

```
Plot[{1,  $\frac{\text{BesselJ}[0, \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 2 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 2 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 3 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 3 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 4 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 4 \text{i}]}$ ,
 $\frac{\text{BesselJ}[0, 5 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 5 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 6 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 6 \text{i}]}$ ,  $\frac{\text{BesselJ}[0, 7 \text{i} X]}{\text{BesselJ}[0, 7 \text{i}]}$ }, {X, 0, 1},
PlotRange -> {0, 1},
PlotStyle -> {Hue[.1], Hue[.9], Hue[0.6], Hue[.3], Hue[.5], Hue[.0], Hue[.2],
GrayLevel[0], Hue[.2]}, AxesLabel -> {X, "u(X)"}, AxesLabel -> {x, "u(x)"},
PlotLegend -> {"phi=0", "phi=1", "phi=2", "phi=3", "phi=4", "phi=5", "phi=6", "phi=7"},
LegendPosition -> {1.1, -.4}, LegendTextSpace -> 3.5]
```

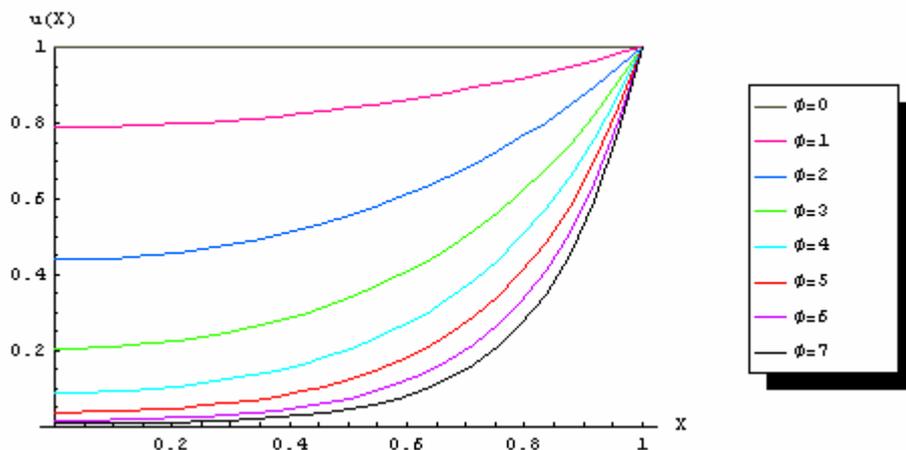


Figura 30 – Perfis de concentração adimensional para o Caso 4, para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c .

Na Figura 31 para melhor visualização do comportamento da distribuição de concentração de reagente se tem uma ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico anterior:

```
Show[%, PlotRange -> {{.05, .3}, {0, .4}}, AxesOrigin -> {.05, 0}]
```

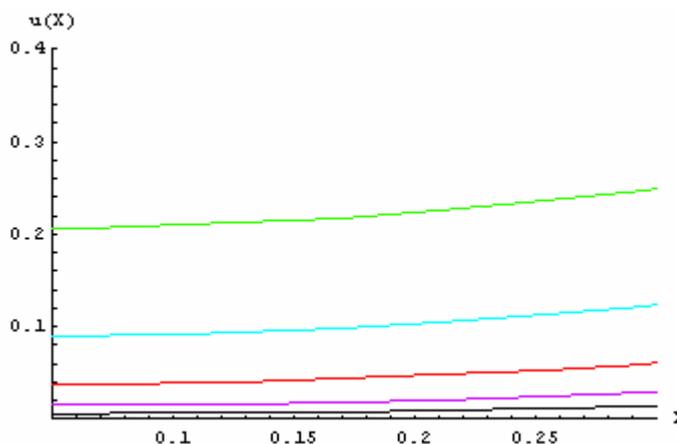


Figura 31 – Ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico da Figura 30.

Observando-se as Figuras 30 e 31 pode-se concluir que não há a existência do núcleo morto para uma partícula na forma de um cilindro infinito e reação química de ordem um.

Caso 5: Partícula catalítica porosa na forma de uma esfera e reação química de ordem zero

Considerando o modelo matemático dado pela Equação (45), suas condições de contorno, o valor do fator geométrico, da Tabela 1, para o caso proposto e o valor da ordem da reação química:

$$\alpha = 3 \text{ e } n = 0 \quad (54)$$

Encontra-se assim:

$$u'' + 2X^{-1}u' - \phi^2 = 0 \quad (55)$$

Resolvendo o problema pelo software *Mathematica*:

DSolve[[**u'** [X] == -(3 - 1) X⁻¹ u' [X] + ϕ^2 , **u**[1] == 1, **u'**[0] == 0], **u**, X]

{ {u → Function[{X}, $\frac{1}{6} (6 - \phi^2 + X^2 \phi^2)$]} }

Tabelando para valores de ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ igual ao ϕ^c , encontra-se:

Table[$\frac{1}{6} (6 - \phi^2 + X^2 \phi^2)$, { ϕ , 0, 7, 1}]

{1, $\frac{1}{6} (5 + X^2)$, $\frac{1}{6} (2 + 4X^2)$, $\frac{1}{6} (-3 + 9X^2)$,
 $\frac{1}{6} (-10 + 16X^2)$, $\frac{1}{6} (-19 + 25X^2)$, $\frac{1}{6} (-30 + 36X^2)$, $\frac{1}{6} (-43 + 49X^2)$ }

Table[$\frac{1}{6} (6 - \phi^2 + X^2 \phi^2)$, { $\phi = \sqrt{6}$ }]

{X², X²}

Plotando o gráfico para as equações acima se encontra a Figura 32:

Plot[[1, $\frac{1}{6} (5 + X^2)$, $\frac{1}{6} (2 + 4X^2)$, X², $\frac{1}{6} (-3 + 9X^2)$, $\frac{1}{6} (-10 + 16X^2)$, $\frac{1}{6} (-19 + 25X^2)$,
 $\frac{1}{6} (-30 + 36X^2)$, $\frac{1}{6} (-43 + 49X^2)$], {X, 0, 1}, **PlotRange** → {0, 1},

PlotStyle → {Hue[.1], Hue[.9], Hue[0.6], Hue[.3], Hue[.5], Hue[.0], Hue[.8], Hue[.2],
GrayLevel[0]}, **AxesLabel** → {X, "u(X)"},

PlotLegend → {" $\phi=0$ ", " $\phi=1$ ", " $\phi=2$ ", " $\phi=\sqrt{6}$ ", " $\phi=3$ ", " $\phi=4$ ", " $\phi=5$ ", " $\phi=6$ ", " $\phi=7$ "},
LegendPosition → {1.1, -.5}, **LegendTextSpace** → 5]

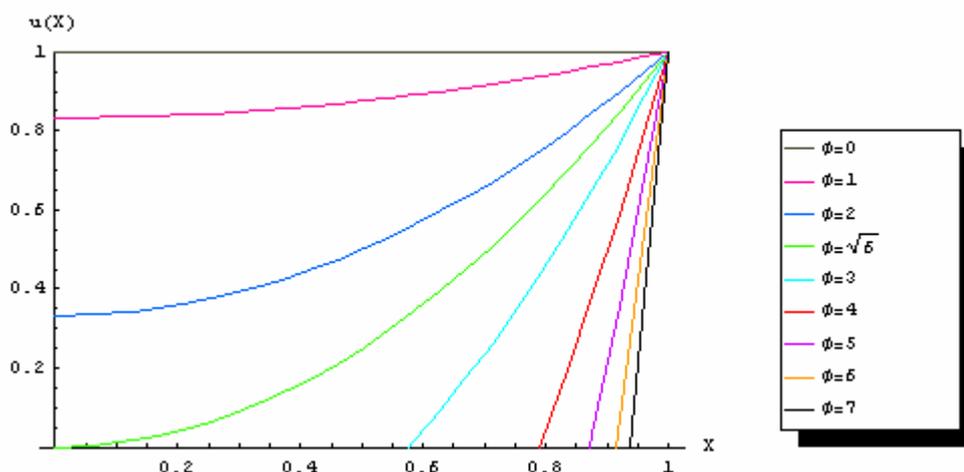


Figura 32 – Distribuição da concentração adimensional no interior da partícula catalítica para o Caso 5 e para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c .

Observando-se a Figura 32 pode-se concluir que existe o núcleo morto desde que $\phi > \phi^c$ e que ele é único para cada valor de $\phi > \phi^c$ utilizado.

Caso 6: Partícula catalítica porosa na forma de uma esfera e reação química de ordem um

Considerando o modelo matemático dado pela Equação (45), suas condições de contorno, o valor do fator geométrico, da Tabela 1, para o caso proposto e o valor da ordem da reação química:

$$\alpha = 3 \text{ e } n = 1 \quad (56)$$

Encontra-se assim:

$$u'' + 2X^{-1}u' - \phi^2 u = 0 \quad (57)$$

Resolvendo o problema pelo software *Mathematica*:

```
DSolve[{u''[X] == -(3 - 1) X^-1 u'[X] + phi^2 u[X], u[1] == 1, u'[0] == 0}, u, X]
```

$$\left\{ \left\{ u \rightarrow \text{Function}[X], \frac{e^{\sqrt{\phi^2} X} \sqrt{\phi^2} \left(-1 + e^{2X\sqrt{\phi^2}} \right)}{\left(-1 + e^{2\sqrt{\phi^2}} \right) X} \right\} \right\}$$

Tabelando para valores de ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ igual ao ϕ^c , encontra-se:

$$\text{Table}\left[\frac{e^{\sqrt{\phi^2} X} \sqrt{\phi^2} \left(-1 + e^{2X\sqrt{\phi^2}} \right)}{\left(-1 + e^{2\sqrt{\phi^2}} \right) X}, \{\phi, 0, 7, 1\}\right]$$

```
Power::infy : Infinite expression 1/0 encountered. More...
```

```
Indet::indet : Indeterminate expression 0 ComplexInfinity encountered. More...
```

$$\left\{ \text{Indeterminate}, \frac{e^{1-X} (-1 + e^{2X})}{(-1 + e^2) X}, \frac{e^{2-2X} (-1 + e^{4X})}{(-1 + e^4) X}, \frac{e^{3-3X} (-1 + e^{6X})}{(-1 + e^6) X}, \frac{e^{4-4X} (-1 + e^{8X})}{(-1 + e^8) X}, \frac{e^{5-5X} (-1 + e^{10X})}{(-1 + e^{10}) X}, \frac{e^{6-6X} (-1 + e^{12X})}{(-1 + e^{12}) X}, \frac{e^{7-7X} (-1 + e^{14X})}{(-1 + e^{14}) X} \right\}$$

$$\text{Table}\left[\frac{e^{\sqrt{\phi^2} X} (-1 + e^{2X \sqrt{\phi^2}})}{(-1 + e^{2 \sqrt{\phi^2} X}) X}, \{\phi = \sqrt{6}\}\right]$$

$$\left\{\frac{e^{\sqrt{6} X} (-1 + e^{2 \sqrt{6} X})}{(-1 + e^{2 \sqrt{6} X}) X}, \frac{e^{\sqrt{6} X} (-1 + e^{2 \sqrt{6} X})}{(-1 + e^{2 \sqrt{6} X}) X}\right\}$$

Plotando o gráfico para as equações acima se encontra a Figura 33:

```
Plot[{{ $\frac{e^{1-X} (-1 + e^{2X})}{(-1 + e^{2X}) X}$ ,  $\frac{e^{2-2X} (-1 + e^{4X})}{(-1 + e^{4X}) X}$ ,  $\frac{e^{\sqrt{6} X} (-1 + e^{2 \sqrt{6} X})}{(-1 + e^{2 \sqrt{6} X}) X}$ ,  $\frac{e^{3-3X} (-1 + e^{6X})}{(-1 + e^{6X}) X}$ ,
 $\frac{e^{4-4X} (-1 + e^{8X})}{(-1 + e^{8X}) X}$ ,  $\frac{e^{5-5X} (-1 + e^{10X})}{(-1 + e^{10X}) X}$ ,  $\frac{e^{6-6X} (-1 + e^{12X})}{(-1 + e^{12X}) X}$ ,  $\frac{e^{7-7X} (-1 + e^{14X})}{(-1 + e^{14X}) X}$ }}, {X, 0, 1},
PlotRange -> {0, 1},
PlotStyle -> {Hue[.1], Hue[.9], Hue[0.6], Hue[.3], Hue[.5], Hue[.0], Hue[.2],
GrayLevel[0], Hue[.2]}, AxesLabel -> {X, "u(X)"}, AxesLabel -> {x, "u(x)"},
PlotLegend -> {"φ=1", "φ=2", "√6", "φ=3", "φ=4", "φ=5", "φ=6", "φ=7"},
LegendPosition -> {1.1, -.4}, LegendTextSpace -> 3.5]
```

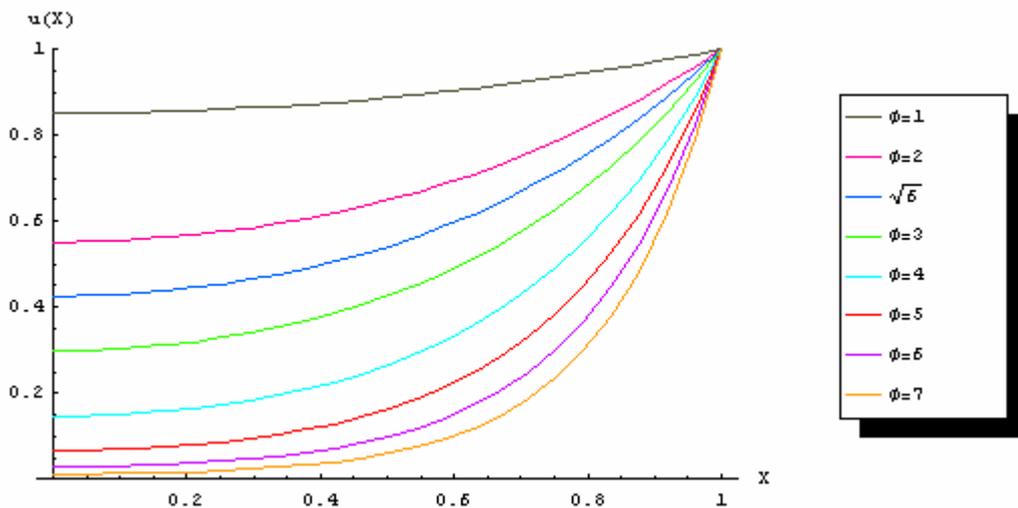


Figura 33 – Perfis de concentração adimensional para o caso 6, para ϕ variando de 0 a 7 e para ϕ^c .

Na Figura 34 para melhor visualização do comportamento da distribuição de concentração de reagente se tem uma ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico anterior:

```
Show[%, PlotRange -> {{.05, .3}, {0, .4}}, AxesOrigin -> {.05, 0}]
```

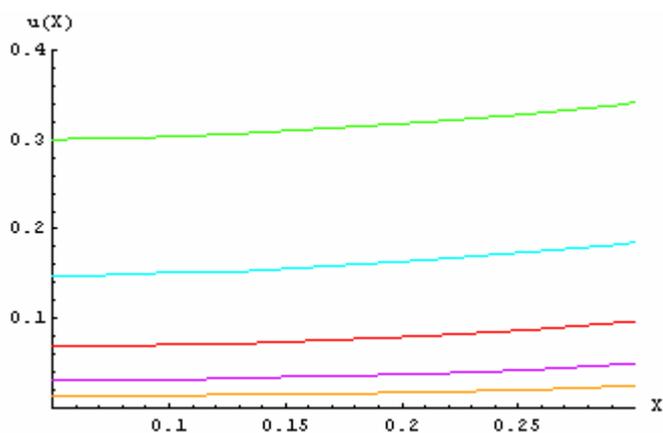


Figura 34 – Ampliação da região próxima ao eixo das abscissas do gráfico da Figura 33.

Observando-se as Figuras 33 e 34 pode-se concluir que neste caso também não há a existência do núcleo morto para reações de ordem um.

Nota-se então que independentemente da geometria clássica utilizada para a partícula catalítica só ocorrerá núcleo morto para reações de ordem zero.

E que o núcleo morto só existe, e é único, nas reações de ordem zero quando o ϕ (Módulo de Thiele) utilizado é maior que o ϕ^c (Módulo de Thiele crítico).

6 CONCLUSÕES

O núcleo morto ocorre quando o catalisador não é utilizado por completo formando-se uma região no interior da partícula catalítica onde a concentração de reagentes é nula.

Para ϕ^2 suficientemente grande, a única possibilidade de solução para o problema do núcleo morto para placa plana infinita e reação química de ordem zero, de acordo com o Princípio do Máximo, é aquela em que ocorre o núcleo morto.

Observou-se que quanto menores os valores utilizados para ϕ^2 , $w(x)$ tende a ser igual a 1 correspondente ao caso em que não ocorre núcleo morto.

Observou-se também que só ocorre o núcleo morto para reação química de ordem zero e que para reações de ordem um não há a ocorrência do núcleo morto independentemente da forma geométrica da partícula catalítica porosa que concorda com a bibliografia pesquisada.

Através de teoremas e do Princípio do Máximo foi possível provar a existência e a unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto para uma partícula catalítica porosa na forma de uma placa plana infinita e para uma reação química de ordem zero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARIS, R. *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts : The Theory os Steady State*. Oxford: Clarendon Press, 1975. 444p.

BENNETT, C.O.; MYERS J. E. *Fenômenos de Transporte*. São Paulo: McGraw-Hill, 1978. 812p.

BOURCHTEIN, L., BOURCHTEIN A. *Algumas propriedades de funções pluriharmônicas 1*, Bol. Soc. Paran. Mat. (3s.) v. 22, n. 2, p. 145–156, 2004.

BRONSON, R., *Moderna Introdução as Equações Diferenciais*. São Paulo: McGRALL-Hill do Brasil, 1977. 387p.

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, *Catalisadores, Catálise Heterogênea, Aplicações a Tecnologias Químicas e de Petróleo*, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~taft/LinhasPesq.html>> Acesso em 13 de março de 2005.

CREMASCO, M. A. *Fundamentos de Transferência de Massa*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1998. 741p.

DEGUSSA *Catalisadores à base de metais preciosos e Catalisadores a base de metais ativados*, São Paulo, 2001. Disponível em: <http://www.degussa.com.br/area_atuacao/industrial/tecatat.htm> Acesso em 13 de março de 2005.

EDUMAX, *Reatores*, SENAI, Bahia, 2000. Disponível em: <<http://www.edumax.com.br/titulos/reatores.htm#>> Acesso em 08 de outubro de 2005.

FLEMING, H. *Teorema de Unicidade*, Disponível em: <<http://www.fma.if.usp.br/~fleming/laplace/node3.html>> Acesso em 17 de abril de 2006

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, Rio de Janeiro: LTC, 2002. 892p.

GARCIA-OCHOA, F., ROMERO, A. *The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions* – AICHE Journal, vol. 34, n.11, p.1916-1918, 1988.

GRANATO, M. A. *Modelagem e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos com Geometrias Clássicas*. Lorena-SP. 2003. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – FAENQUIL.

KREYSZIG, E. *Matemática superior Volume 1*, Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos Editora LTDA, 1969. 490 p.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*, Brasil: Editora Edgard Blucher, 2000. 563p.

LOPES, J. M. *Engenharia de Reações II*, Portugal, 2005, Disponível em: <<http://dequim.ist.utl.pt/erii/#aulas>> Acesso em 13 de março de 2005

MAZZUCCO, M. M., *Introdução aos Sistemas Catalíticos*, 2005. Disponível em: <<http://www.orbita.starmedia.com/~poglitecki/materia/sistemascataliticos.pdf>> Acesso em 08 de outubro de 2005.

PENEIREIRO, J. B. *Reações catalíticas heterogêneas – existência do núcleo morto*. São Carlos. 1994. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos.

PROTTER, M. H.; WEINBERGER, H. F. *Maximum principles in differential equations*. Englewood Cliffs, N. Y.: Prentice-Hall, 1967. 261p.

PUCCI, P., SERRIN, J., PUCCI *The strong maximum principle revisited*, J. Differential Equations, v. 196, p. 1-66, 2004.

ROSA, A. P. V. *Modelagem matemática e simulação do núcleo morto em catalisadores porosos para reações de ordens fracionárias*. Lorena-SP. 2005. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – FAENQUIL. 2005.

SCHMAL, M. *Cinética Homogênea Aplicada e Cálculo de Reatores*, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982. 400p.

SISSOM, L. E., PITTS, D. R. *Fenômenos de Transporte*, Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1988. 765p.

WALLAS, S. M. *Modeling with Differential Equations in Chemical Engineering*, United State of America: Butterworth-Heinemann, 1991. 450p.

APÊNDICE A

PROVA DA EXISTÊNCIA E UNICIDADE DA SOLUÇÃO DO PROBLEMA DO NÚCLEO MORTO PARA TODAS AS GEOMETRIAS CLÁSSICAS E PARA REAÇÃO DE ORDEM 1.

Dada a equação diferencial (58) do modelo que descreve o fenômeno de reação difusão prova-se a unicidade de solução:

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dx} \left(X^{\alpha-1} \frac{du}{dx} \right) = \phi^2 u^n$$

$$X^{1-\alpha} [(\alpha-1)X^{\alpha-2}u' + X^{\alpha-1}u''] - \phi^2 u^n = 0 \quad (58)$$

$$u'' + (\alpha-1)X^{-1}u' - \phi^2 u^n = 0$$

Teorema 1: Seja a seguinte equação diferencial e suas condições de contorno: $y''(x) + f(x)y' + g(x)y = 0$ e $y(x_0) = k_1$, $y'(x_0) = k_2$. Se $f(x)$ e $g(x)$ são funções contínuas em um intervalo aberto (a,b) e seja I um subintervalo fechado e x_0 se encontra em I , a equação diferencial de valor inicial acima possui uma solução única $y(x)$ em I , segundo Kreyszig (1969) e Protter (1967).

Considerando reações de ordem 1 ($n=1$), tem-se (59):

$$u'' + (\alpha-1)X^{-1}u' - \phi^2 u = 0 \quad (59)$$

Dada a função $z(X)$ e suas seguintes condições iniciais em (60):

$$\begin{aligned} z &= u^2 + u'^2 \\ u(X_0) &= 0 \quad \text{e} \quad u'(X_0) = 0 \end{aligned} \quad (60)$$

Derivando a função z e isolando u'' em (59) tem-se:

$$z' = 2uu' + 2u'u'' \quad (61)$$

$$u'' = \phi^2 u - (\alpha - 1)X^{-1} u' \quad (62)$$

Substituindo (62) em (61) encontra-se a Equação (63):

$$\begin{aligned} z' &= 2uu' + 2u'(\phi^2 u - (\alpha - 1)X^{-1} u') \\ z' &= 2uu' + 2\phi^2 uu' - 2(\alpha - 1)X^{-1} u'^2 \end{aligned} \quad (63)$$

Como:

$$(u \pm u')^2 = u^2 \pm 2uu' + u'^2 \geq 0$$

$$1) 2uu' \geq -u^2 - u'^2$$

$$\therefore 2uu' \geq -(u^2 + u'^2)$$

$$\therefore 2uu' \geq -z$$

$$\therefore z \geq -2uu'$$

$$2) -2uu' \geq -u^2 - u'^2$$

$$\therefore -2uu' \geq -(u^2 + u'^2)$$

$$\therefore 2uu' \leq z$$

Então:

$$2\phi^2 uu' \leq |\phi^2| |2uu'| \leq |\phi^2| z$$

$$-2(\alpha - 1)X^{-1} u'^2 \leq |(\alpha - 1)X^{-1}| |-2u'^2| \leq 2 |(\alpha - 1)X^{-1}| u'^2$$

Substituindo na equação (63):

$$z' = z + |\phi^2| z + 2 |(\alpha - 1)X^{-1}| u'^2 \quad (64)$$

Como:

$$u'^2 \leq u^2 + u'^2$$

$$\therefore u'^2 \leq z$$

Substituindo em (64) encontra-se (65):

$$\begin{aligned}
z' &\leq z + |\phi^2| z + 2 |(\alpha - 1)X^{-1}|z \\
z' &\leq (1 + |\phi^2| + 2 |(\alpha - 1)X^{-1}|)z \\
z' &\leq hz \\
z' - hz &\leq 0 \quad (65)
\end{aligned}$$

Semelhantemente encontra-se (66):

$$\begin{aligned}
-z' &= -2uu' - 2\phi^2 uu' + 2(\alpha - 1)X^{-1} u'^2 \\
-z' &\leq z + |\phi^2| z + 2 |(\alpha - 1)X^{-1}|z \\
-z' &\leq (1 + |\phi^2| + 2 |(\alpha - 1)X^{-1}|)z \\
-z' &\leq hz \\
z' + hz &\geq 0 \quad (66)
\end{aligned}$$

Como as inequações diferenciais (65) e (66) não são exatas os fatores integrantes são dados por:

$$F_1 = e^{-\int h(x) \otimes x} \quad e \quad F_2 = e^{\int h(x) \otimes x}$$

Como a função $h(x)$ é contínua, então existe a integral. Logo F_1 e F_2 serão sempre positivas. Obtemos então de (65) e (66):

$$F_1(z' - hz) = (F_1 z)' \leq 0 \quad e \quad F_2(z' - hz) = (F_2 z)' \geq 0$$

O que significa que $F_1 z$ não é crescente e $F_2 z$ não é decrescente em I . Dadas as condições iniciais (60) obtemos quando $X \leq X_0$

$$F_1 z \geq 0 \quad e \quad F_2 z \leq 0$$

Semelhantemente quando $X \geq X_0$

$$F_1 z \leq 0 \quad e \quad F_2 z \geq 0$$

Dividindo por F_1 e F_2 , e lembrando que as funções são sempre positivas, temos que:

$$z \leq 0 \quad \text{e} \quad z \geq 0 \quad \text{para todo } X \text{ no intervalo } I.$$

Isto acarreta que:

$$z = u^2 + u'^2 \equiv 0 \quad \text{ou} \quad u \equiv 0 \quad \text{ou} \quad u_1 \equiv u_2$$

ou seja, existe apenas uma única solução que concorda com Kreyszig (1969).

ANEXO A

MATHEMATICA

No mercado de informática existem vários softwares (pacotes computacionais) que oferecem condições de cálculos numéricos, manipulações algébricas e simbólicas. Alguns destes softwares funcionam no sistema operacional DOS e/ou são feitos para Windows. Os softwares *Mathematica*, *Maple*, *Derive*, etc., são sistemas de computação algébrica muito eficiente como apoio ao ensino de Cálculo, e vêm sendo utilizados, por exemplo, nas fases iniciais dos cursos de Engenharia, Computação, Física e Matemática, em universidades estrangeiras, proporcionando aos alunos maior interesse e compreensão. Os dois primeiros pacotes são feitos para *Windows*, e o *Derive* funciona no sistema operacional DOS.

Os potentes pacotes computacionais *Mathematica* e *Maple* não são restritivos ao Cálculo Diferencial e Integral, pois também se aplicam em diversas áreas da Matemática, Física, Engenharia, etc. Outros tópicos básicos relacionados com Matemática que podem ser abordados facilmente são: Álgebra Linear, Equações Diferenciais, Séries Infinitas, etc, segundo texto disponível em:

<<http://www.mtm.ufsc.br/~taneja/MATREDE/Math1/Math1.html>>.

O software *Mathematica* é usado por milhões de engenheiros, analistas, cientistas, educadores e estudantes. O *Mathematica* combina uma capacidade computacional inigualada – incluindo as mais rápidas rotinas de álgebra linear do mercado – com uma interface avançada, conectividade com Java, NET, C/C++, XML e outras. Os recursos do *Mathematica* incluem computação simbólica (operações com literais) e numérica, otimização, programação linear, análises e visualização (gráficos 2-D e 3-D). Tem também recursos de uma linguagem de programação própria e possibilidade de criação de documentos Web. O formato de documentos no *Mathematica* (chamado notebook, ou “caderno” em português) possibilita a geração de arquivos customizáveis multiplataforma indicados para a produção de documentos de alta qualidade para publicação em mídia eletrônica ou impressa. Uma sempre crescente biblioteca de aplicações (application packages) provê soluções específicas para diversas áreas como engenharia, finanças, estatística, análise de dados, web, e multi-processamento, conforme texto disponível em: <<http://www.sia.com.br/mathematica.htm>>.

Abaixo pode-se notar a capacidade de gerar gráficos deste software

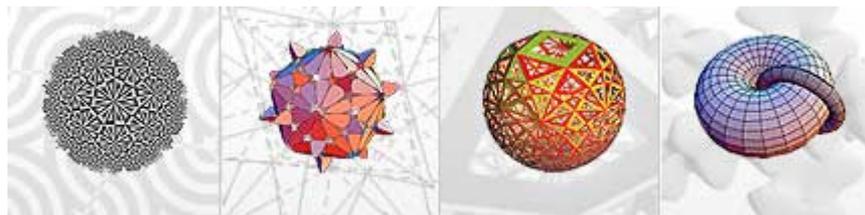


Figura 35 – Gráficos gerados pelo software Mathematica.

O Mathematica pode ser usado como:

- Uma calculadora numérica ou simbólica onde as questões são digitadas e o Mathematica apresenta as soluções.
- Um sistema de visualização para dados e funções.
- Uma linguagem de programação de alto nível.
- Uma plataforma computacional onde se podem executar pacotes construídos para aplicações específicas.
- Um meio para resolver equações, equações diferenciais, e problemas de minimização numericamente ou simbolicamente.
- Um modo de criar documentos interativos que mesclam textos, gráficos animados e som com fórmulas ativas.

Conforme texto e Figuras disponíveis em: <<http://www.wolfram.com>>

Neste trabalho foi utilizado o Mathematica 4.2 para Windows, que possui melhorias significativas com relação às versões anteriores, principalmente no que diz respeito à solução de equações diferenciais.

ANEXO B

ALGUNS COMANDOS DO MATHEMATICA

Aqui serão apresentados os principais comandos utilizados neste trabalho e foram extraídos do Help Browser do software Mathematica 4.2.

AxesLabel

AxesLabel é uma opção para funções gráficas que especifica legendas para eixos.

Exemplo:

```
Plot[Sin[x], {x, 0, 2 π}, AxesLabel → "This is a sine plot"];
```

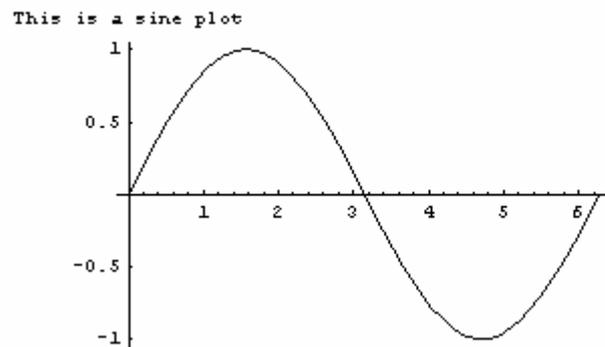


Figura 36 – Gráfico da Função Seno.

DSolve

DSolve[eqn,y,x] resolve uma equação diferencial para a função y, com a variável independente x, as equações diferenciais devem ser declaradas em termos das variáveis tais como $y'[x]$. DSolve gera as constantes de integração e as condições de contorno também podem ser especificadas.

Exemplo gerando as constantes de integração:

```
DSolve[y' ' [x] == a y ' [x] + y[x], y, x]
```

```
{ {y → Function[{x},  $e^{\frac{1}{2} (a - \sqrt{4 + a^2}) x} C[1] + e^{\frac{1}{2} (a + \sqrt{4 + a^2}) x} C[2]$ ] ] }
```

Exemplo com as condições de contorno:

DSolve[{ $y' [x] == a y' [x] + y[x]$, $y[0] == 1$, $y' [0] == 0$ }, y , x]

$$\left\{ \left\{ Y \rightarrow \text{Function} \left[\{x\}, \frac{1}{2 \sqrt{4+a^2}} \left(a e^{\frac{1}{2} (a-\sqrt{4+a^2}) x} + \sqrt{4+a^2} e^{\frac{1}{2} (a-\sqrt{4+a^2}) x} - a e^{\frac{1}{2} (a+\sqrt{4+a^2}) x} + \sqrt{4+a^2} e^{\frac{1}{2} (a+\sqrt{4+a^2}) x} \right) \right] \right\} \right\}$$

Plot

Plot [f , { x , x_{min} , x_{max} }] gera um gráfico de f como uma função de x , desde x_{min} até x_{max} .

Plot [$\{f_1, f_2, \dots\}$, { x , x_{min} , x_{max} }], plota várias funções de f_i .

Exemplo:

Plot [**BesselJ**[0, x^2], { x , 0, 5}];

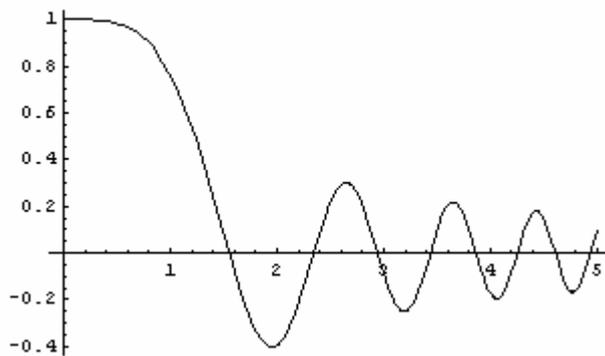


Figura 37 – Gráfico da Função Bessel

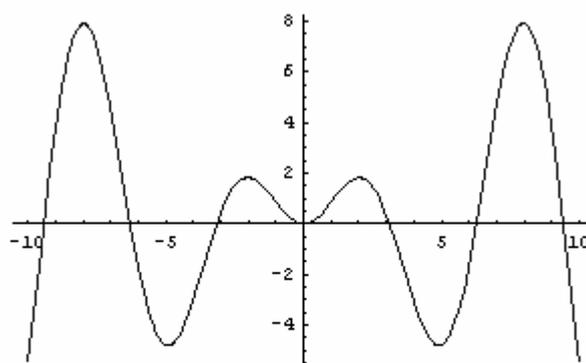
SHOW

Show[$graphics$, $options$] apresenta gráficos bi e tridimensionais, usando as opções especificadas.

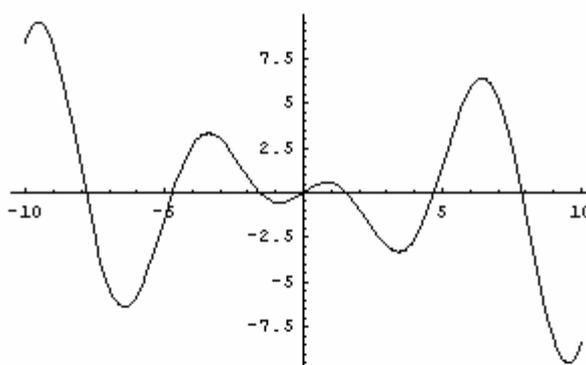
Show[g_1, g_2, \dots] mostra vários gráficos combinados.

Exemplo:

```
p1 = Plot[x Sin[x], {x, -10, 10}];
```



```
p2 = Plot[x Cos[x], {x, -10, 10}];
```



```
Show[{p1, p2}, Axes -> False];
```

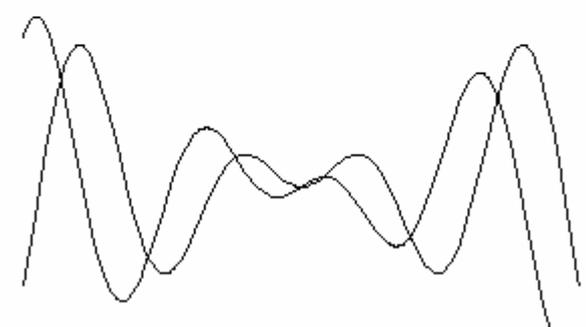


Figura 38 – Gráficos das Funções Seno e Cosseno.

TABLE

Table[*expr*, {*i*, *i_{min}*, *i_{max}*, *di*}] tabula a expressão *expr* de *i_{min}* até *i_{max}*, com passos *di*.

Exemplo:

```
Table[j3, {j, -3, 3, 1}]
```

```
{-27, -8, -1, 0, 1, 8, 27}
```

ANEXO C

TRABALHOS PUBLICADOS E/OU APRESENTADOS EM EVENTOS

AMORIM, E. B., PELEGRINE, W. L., QUEIROZ, L. C. *A função de Green aplicada ao modelo matemático do núcleo morto em catalisadores porosos*. Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação da FEG, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, SP, 2005.

AMORIM, E. B., PELEGRINE, W. L., QUEIROZ, L. C. *A função de Green aplicada ao problema de determinação do núcleo morto em catalisadores porosos*. IV EPG – Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Universidade do Vale do Paraíba / Univap, São José dos Campos, SP, 2005.

AMORIM, E. B., QUEIROZ, L. C. *Aplicação da função de Green na análise da existência e unicidade de solução do modelo matemático do núcleo morto em catalisadores porosos*. VI Mostra de Pós Graduação, Universidade de Taubaté/Unitau, Taubaté, SP, 2005.

AMORIM, E. B., QUEIROZ, L. C. *Aplicação da função de Green na análise do núcleo morto*. IV Mostra Científica, Centro Universitário Salesiano de São Paulo – UNISAL – Unidade de Ensino de São Paulo, Lorena, SP, 2005.

AMORIM, E. B., PELEGRINE, W. L., QUEIROZ, L. C. *Existência e unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto em catalisadores porosos*. Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação da FEG, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, SP, 2004.

AMORIM, E. B., QUEIROZ, L. C. *Existência e unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto em catalisadores porosos*. II Mostra de Iniciação Científica e Projetos de Estágios, Universitário Salesiano de São Paulo / UNISAL, Lorena, SP, 2004.

AMORIM, E. B., PELEGRINE, W. L., QUEIROZ, L. C. *Unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto*. IV EPG – Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Universidade do Vale do Paraíba / Univap, São José dos Campos, SP, 2004.

AMORIM, E. B., PELEGRINE, W. L., QUEIROZ, L. C. *Existência da solução do problema de determinação do núcleo morto*. IV Mostra Científica do Centro Universitário Salesiano de São Paulo / UNISAL – Campus Santa Teresinha, São Paulo, SP, 2004.

AMORIM, E. B., QUEIROZ, L. C. Existência e unicidade da solução do problema de determinação do núcleo morto em catalisadores porosos. *Revista Ciência & Tecnologia do Centro Universitário Salesiano de São Paulo / UNISAL*, 2005.