

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

Flávio Augusto Dias de Oliveira

SIMULAÇÃO DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA DE
FORMA DE PLACA PLANA INFINITA E PARA REAÇÕES QUÍMICAS DE ORDENS
ZERO E UM EM REGIME ISOTÉRMICO E TRANSIENTE

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

Flávio Augusto Dias de Oliveira

SIMULAÇÃO DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA DE
FORMA DE PLACA PLANA INFINITA E PARA REAÇÕES QUÍMICAS DE ORDENS
ZERO E UM EM REGIME ISOTÉRMICO E TRANSIENTE

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Flávio Augusto Dias de Oliveira

SIMULAÇÃO DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA DE
FORMA DE PLACA PLANA INFINITA E PARA REAÇÕES QUÍMICAS DE ORDENS
ZERO E UM EM REGIME ISOTÉRMICO E TRANSIENTE

Lorena, 28 de abril de 2006.

Banca examinadora:

Dr. Luiz Carlos de Queiroz – Presidente da Banca/ FAENQUIL

Dr. Messias Borges da Silva/ FAENQUIL

Dr. Reinaldo Giudici / USP

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã, que foram meus
incentivadores, apoiando-me nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre iluminar meu caminho.

Agradeço a minha família que sempre me apoiou.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz por me orientar e confiar em minha capacidade.

Agradeço a minha grande amiga e parceira Emiliana Bastos de Amorim que desde o início caminhou comigo enfrentando as mesmas adversidades.

Agradeço a Ana Paula Vitorino Rosa por toda ajuda dada.

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

Agradeço ao meus amigos que sempre me ajudaram, em especial a Bruno Maciel e Luiz Fernando.

Agradeço o apoio financeiro dado pelo Programa de Bolsa Mestrado da CAPES.

“Estudante, eis um título que apenas abandonamos no túmulo”

(Jean Guitton)

OLIVEIRA, F. A. D. SIMULAÇÃO DO NÚCLEO MORTO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA DE FORMA DE PLACA PLANA INFINITA E PARA REAÇÕES QUÍMICAS DE ORDENS ZERO E UM EM REGIME ISOTÉRMICO E TRANSIENTE. 2006. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena/SP.

RESUMO

Neste trabalho é feita uma abordagem do núcleo morto em uma partícula catalisadora porosa de forma de placa plana infinita para uma reação química, única, irreversível e de ordem zero e um, em regime isotérmico e transiente. O regime transiente é caracterizado por situações físicas nas quais a concentração do reagente, em um determinado ponto no elemento de volume, varia ao longo do tempo. Tal comportamento leva à uma distribuição da concentração do reagente tanto no espaço quanto no tempo, acarretando para cada distribuição espacial de concentração uma concentração média variável com o tempo. O modelo matemático que descreve o fenômeno do núcleo morto foi tratado pelo método de Boltzmann, no qual as variáveis adimensionais posição e tempo são reduzidas a uma única variável, dependente das anteriores. Através deste método foi possível resolver o problema a partir do software “Mathematica versão 5.2”, obtendo-se a distribuição da concentração adimensional do reagente em função da posição e do tempo adimensionais. Obtendo-se famílias de curvas para um determinado tempo adimensional onde cada curva descreve a distribuição da concentração adimensional do reagente para um valor do módulo de Thiele. A partir destes resultados foi possível analisar a evolução do processo de difusão e reação no transcorrer do tempo até atingir o regime transiente. Os resultados obtidos para reação química de ordem um mostraram a não ocorrência do núcleo morto. A análise comparativa dos comportamentos obtidos nos regimes transiente e permanente mostrou a aplicabilidade do método empregado.

PALAVRAS-CHAVE: Núcleo Morto, Difusão e Reação, Módulo de Thiele, Regime Transiente, Método de Boltzmann.

OLIVEIRA, F. A D. SIMULATION OF THE DEAD CORE IN A POROUS CATALYTIC PARTICLE OF FORM OF INFINITE PLANE SHEET AND FOR CHEMICAL REACTIONS OF ZERO AND ONE ORDERS IN ISOTHERMAL AND UNSTEADY STATE. 2006. 79f. Dissertation (Master in Chemical Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena/SP.

ABSTRACT

In this work a boarding of the dead core in a porous catalytic particle of form of infinite sheet for a chemical reaction, only, irreversible is made for zero and one orders, in isothermal and unsteady state. The unsteady state is characterized by physical situations in which the concentration of reagent, in one determined point in the volume element, varies to the long one of the time. Such behavior in such a way takes to the one distribution of the concentration of reagent in the space as in the time, causing for each space distribution of concentration a time variable average concentration. The mathematical model that describes the phenomenon of the dead core was treated by the method of Boltzmann, in which the adimensional variables of position and time is reduced to an only variable, dependent of the previous ones. Through this method it was possible to resolve the problem with the software "Mathematica version 5.2", getting the distribution of the adimensional concentration of the reagent in function of the adimensionals position and time. Getting families of curves for a determined adimensional time where each curve describes the distribution of the adimensional concentration of the reagent for a value of Thiele modulus. From these results it was possible to analyze the evolution of the diffusion and reaction process throught the time until reaching the unsteady state. The results gotten for one order chemical reaction had shown no occurrence of the dead core. The comparative analisys of the behaviors gotten in unsteady and steady states showed the applicability of the employed method.

KEYWORDS: Dead Core, Diffusion, Thiele Modulus, Unsteady State, Boltzmann Method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes caminhos de reação, FOGLER (2002).....	pág.18
Figura 2 - Passos individuais de uma reação heterogênea catalisada, HAGEN (1999).....	pág.28
Figura 3 - Curvas da concentração x posição na região de difusão do filme (a), na região de difusão do poro (b), e na região cinética (c), HAGEN(1999).....	pág.29
Figura 4 - Dependência da taxa de reação efetiva com a temperatura, HAGEN(1999).....	pág.30
Figura 5 - Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, HAGEN(1999).....	pág.32
Figura 6 - Mecanismo de Eley-Rideal, HAGEN(1999).....	pág.34
Figura 7 - Reação bimolecular em fase gasosa com o mecanismo Eley-Rideal, HAGEN(1999).....	pág.34
Figura 8 - Posições do núcleo morto para diversos valores de ϕ , GRANATO (2003).....	pág.37
Figura 9 - Perfis de concentração para valores de $\phi \leq \sqrt{2}$, GRANATO (2003)....	pág.38
Figura 10 - Perfis de concentração para uma reação de primeira ordem em um catalisador em forma de placa plana infinita, GRANATO (2003).....	pág.40
Figura 11 - Distribuições de concentração para a placa plana, FROMENT e KENNETH (1990).....	pág.41
Figura 12 - Módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação, ROSA (2005)	pág.43
Figura 13 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 0,01$	pág.52
Figura 14 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 0,1$	pág.53
Figura 15 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 1$	pág.54
Figura 16 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 3$	pág.56
Figura 17 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 4$	pág.57
Figura 18 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 5$	pág.58
Figura 19 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 15$	pág.59
Figura 20 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 50$	pág.61
Figura 21 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 100$	pág.62

Figura 22 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 150$	pág.63
Figura 23 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 200$	pág.64
Figura 24 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 300$ e $\phi = 1,4142$	pág.65
Figura 25 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 10000$ e $\phi = 1,4142$	pág.66
Figura 26 - Comparação das curvas para $T = 300$ e $T = 10000$	pág.66
Figura 27 - Comportamento da concentração adimensional para o $\phi = 1,4142$ em regime permanente.....	pág.67
Figura 28 Comparação entre o regime permanente e o regime transiente em $T = 300$ para $\phi = 1,4142$	pág.67
Figura 29 - Evolução da curva no tempo para módulo de Thiele de valor 1,4241..	pág.67
Figura 30 - Comportamento da concentração adimensional para reação de ordem um e $T = 0,01$	pág.70
Figura 31 - Comportamento da concentração para reação de ordem um e $T = 0,1$	pág.71
Figura 32 – Zoom dos perfis de concentração adimensional para $T = 0,1$	pág.71
Figura 33 - Comportamento da concentração para reação de ordem um e $T = 1$	pág.72
Figura 34 – Ampliação do gráfico da Figura 33.....	pág.72
Figura 35 - Comportamento da concentração para reação de ordem um e $T = 3$	pág.73
Figura 36 - Comportamento da concentração para reação de ordem um e $T = 9$	pág.74
Figura 37. Comportamento da concentração para reação de ordem um e $T = 15$	pág.74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Definição dos fatores geométricos e dos comprimentos característicos, GRANATO (2003) e PENEIREIRO (1994).....	pág.35
Tabela 2 – Módulo de Thiele crítico em função da geometria, GRANATO (2003) e ROSA (2005).....	pág.44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	-	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
C.C.	-	Condição de contorno
C.I.	-	Condição Inicial
EDP	-	Equação Diferencial Parcial
EDO	-	Equação Diferencial Ordinária
EEL	-	Escola de Engenharia de Lorena
E.U.A.	-	Estados Unidos da América
f	-	Folha
FAENQUIL	-	Faculdade de Engenharia Química de Lorena
FEG	-	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
pág	-	Página
SP	-	São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

A, B	-	Substâncias químicas
C	-	
Bi_M	-	Número de Biot mássico
c	-	Concentração
C	-	Concentração adimensional da variável s
C_1, C_2	-	Constantes arbitrárias
C_A	-	Concentração do componente A
C_{AS}	-	Concentração do componente A na superfície do catalisador
C_{A0}	-	Concentração do componente A inicial
C_A^*	-	Concentração do componente A para $t > 0$
C_S	-	Concentração do reagente constante na superfície da partícula catalítica
D	-	Coefficiente de difusão
D_{AB}	-	Coefficiente de difusão mássica da espécie A em B
$D_{1,2}$	-	Difusividade molecular da espécie 1 em 2
D_e	-	Difusividade efetiva para uma mistura binária de gases
D_{ef}	-	Difusividade efetiva
$D_{K_{ef}}$	-	Difusividade efetiva de Knudsen
$D_{1,2ef}$	-	Difusividade efetiva molecular
D_K	-	Coefficiente de difusão de Knudsen
D_P	-	Coefficiente de difusão para corrente forçada
E	-	Energia de ativação
J_1	-	Fluxo difusivo molar
k	-	Constante de Boltzmann
k_1	-	Constante de velocidade de reação
K_A	-	Reatividade da molécula A em fase gasosa com a superfície catalítica
K_B	-	Reatividade da molécula B em fase gasosa com a superfície catalítica
λ	-	Semi-espessura da placa plana
M	-	Massa Molecular
n	-	Ordem da reação
N_A	-	Fluxo molar do componente A

N_B	-	Fluxo molar do componente B
\vec{N}_A	-	Componente vetorial do fluxo molar do componente A
\vec{N}_B	-	Componente vetorial do fluxo molar do componente B
$N_{A,x}$	-	Fluxo molar do componente A na direção x
$N_{B,x}$	-	Fluxo molar do componente B na direção x
P	-	Pressão do gás
p_A	-	Pressão parcial do gás A
p_B	-	Pressão parcial do gás B
r	-	Raio da partícula
R	-	Constante dos gases
R_A''	-	Taxa de reação de A
r_{eff}	-	Taxa de reação efetiva
s	-	Variável dependente de X e T
S	-	Área do catalisador
t	-	Tempo
T	-	Tempo adimensional
T_s	-	Temperatura na superfície catalítica
u, C	-	Concentração adimensional do reagente
x	-	Coordenada dimensional de posição
X	-	Coordenada adimensional de posição
x_A	-	Fração molar de A
y	-	Coordenada dimensional de posição
y_A	-	Fração molar de A na fase gasosa
y_B	-	Fração molar de B na fase gasosa
z	-	Coordenada dimensional de posição
Z	-	Taxa de impacto

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

ε	-	Porosidade do grão catalítico
δ	-	Espessura do filme
ΔP	-	Diferença de pressão total
ϕ	-	Módulo de Thiele
ϕ_c	-	Módulo de Thiele crítico
γ	-	Número de Arrhenius
λ	-	Constante arbitrária
μ	-	Expoente na equação 23
θ	-	Concentração adimensional para a semente oleaginosa
θ_A	-	Grau de cobertura do reagente A
θ_B	-	Grau de cobertura do reagente B
ρ_p	-	Densidade da partícula
ρ_A	-	Concentração mássica
ρ_{Ai}	-	Concentração mássica inicial
ρ_{AS}	-	Concentração mássica na superfície
τ	-	Tortuosidade do poro
ψ	-	Temperatura
ζ	-	Viscosidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	pág.17
1.1 CATALISADORES.....	pág.17
1.1.1 Definições	pág.17
1.2 O NÚCLEO MORTO.....	pág.21
1.3 OBJETIVOS.....	pág.22
1.4 JUSTIFICATIVA.....	pág.22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	pág.23
2.1 A DIFUSÃO.....	pág.23
2.1.1 Difusão molecular ou difusão mássica	pág.24
2.1.2 Difusão de Knudsen	pág.24
2.1.3 A região de transição de difusão	pág.26
2.1.4 Escoamento forçado em poros	pág.26
2.2 A REAÇÃO.....	pág.27
2.2.1 Cinética e mecanismo das reações catalíticas heterogêneas	pág.30
2.2.2 A importância da adsorção na catálise heterogênea	pág.30
2.2.3 Mecanismo das reações na catálise heterogênea	pág.31
2.2.3.1 Mecanismo de Langmuir – Hinshelwood (1921)	pág.31
2.2.3.2 Mecanismo de Eley – Rideal (1943)	pág.33
2.3 MODELAGEM DO NÚCLEO MORTO EM REGIME PERMANENTE.....	pág.35
2.3. Simulação do núcleo morto para geometria de placa plana infinita em regime permanente	pág.35
2.3.2 Placa plana infinita e reação de ordem zero	pág.36
2.3.3 Placa plana infinita e reação de primeira ordem	pág.40
2.4 ANÁLISE DO MÓDULO DE THIELE CRÍTICO.....	pág.41
2.5 A DIFUSÃO EM REGIME TRANSIENTE.....	pág.44
2.5.1 Métodos de solução para o regime transiente	pág.45
2.6 A CONDIÇÃO DE CONTORNO MÓVEL.....	pág.47
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	pág.48

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO PARA REAÇÃO DE ORDEM ZERO.....	pág.48
3.2 O MÉTODO DE BOLTZMANN.....	pág.50
3.3 RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE ORDEM ZERO ATRAVÉS DO PROGRAMA MATHEMATICA.....	pág.51
3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO PARA REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM.....	pág.69
3.5 RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE PRIMEIRA ORDEM ATRAVÉS DO PROGRAMA MATHEMATICA.....	pág.69
4 CONCLUSÕES.....	pág.76
REFERÊNCIAS.....	pág.77
ANEXO A – LISTA DE TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS.....	pág.79

1 INTRODUÇÃO

1.1 CATALISADORES

Os catalisadores são utilizados pelo homem por mais de 2000 anos. Os primeiros usos de catalisadores foram na produção de vinho, queijo e pão.

Descobriu-se que era sempre necessário adicionar uma pequena quantidade da batelada anterior para fazer a nova batelada. Todavia, foi somente em 1835 que Berzelius começou a reunir as observações de antigos químicos sugerindo que pequenas quantidades de uma origem externa poderiam afetar grandemente o curso de reações químicas. Esta força misteriosa atribuída à substância foi chamada de catalítica. Em 1894, Oswald expandiu a explicação de Berzelius ao afirmar que catalisadores eram substâncias que aceleravam a velocidade de reações químicas sem serem consumidas. Em mais de 170 anos, desde o trabalho de Berzelius, os catalisadores têm desempenhado um importante papel econômico no mercado mundial. Apenas nos EUA, as vendas de catalisadores de processos em 1996 chegaram a 1 bilhão de dólares, sendo usado principalmente no refino de petróleo e na fabricação de produtos químicos, segundo FOGLER (2002).

1.1.1 Definições

Um catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação química, mas emerge do processo inalterada. Um catalisador normalmente muda a velocidade de reação, promovendo um caminho molecular diferente (mecanismo) para a reação química. Por exemplo, hidrogênio e oxigênio gasosos são virtualmente inertes à temperatura ambiente, mas reagem rapidamente quando expostos à platina. O progresso da reação mostrada na Figura 1 é uma medida do progresso ao longo do caminho da reação à medida que H_2 e O_2 se aproximam um do outro e passam pela barreira de energia de ativação para formar H_2O .

A catálise é a ocorrência, estudo e uso de catalisadores e processos catalíticos. Os catalisadores químicos comerciais são extremamente importantes. Aproximadamente um terço de todo o material do produto nacional bruto dos EUA envolve um processo catalítico em alguma etapa entre a matéria prima e os produtos acabados. O desenvolvimento e o uso de catalisadores são partes importantes da constante busca por novas formas de aumentar o rendimento e a seletividade de produtos a partir de reações químicas. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente (por exemplo, uma barreira de energia mais baixa), ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade.

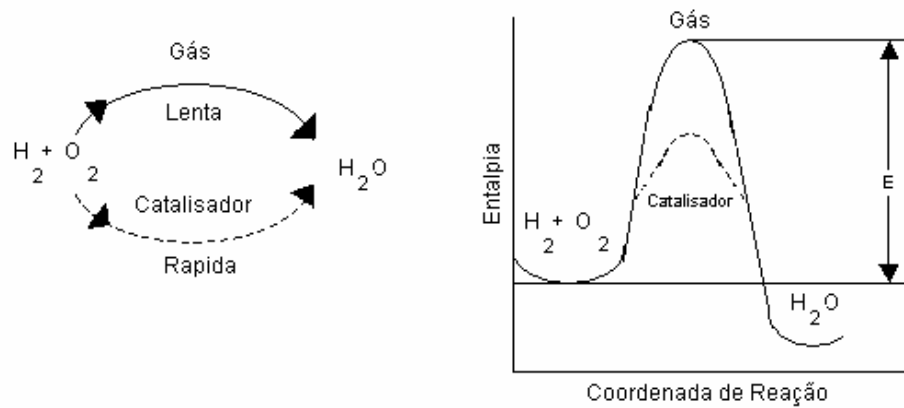


Figura 1 - Diferentes caminhos de reação, FOGLER (2002).

Normalmente quando se fala a respeito de um catalisador, quer-se referir àquele que aumenta a velocidade de reação, embora, estritamente falando, um catalisador pode tanto acelerar quanto desacelerar a formação de uma espécie de produto em particular. Um catalisador muda apenas a velocidade da reação, ele não afeta o equilíbrio, segundo FOGLER (2002).

A catálise homogênea diz respeito a processos nos quais um catalisador está em solução (ou mistura) com pelo menos um dos reagentes. Um processo catalítico heterogêneo envolve mais de uma fase, normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Destes dois tipos de processos, a catálise heterogênea é o tipo mais comum. A separação simples e completa da mistura de produtos fluidos do catalisador sólido torna a catálise heterogênea economicamente atrativa, especialmente porque muitos catalisadores são muito valiosos e sua reutilização é necessária.

Uma reação catalítica heterogênea ocorre na interface fluido-sólido ou muito próximo a dela. Os princípios que governam as reações catalíticas heterogêneas podem ser aplicados tanto a reações fluido-sólido catalíticas quanto não catalíticas. Estes dois outros tipos de reação heterogênea envolvem sistemas gás-líquido e gás-líquido-sólido. Reações entre gases e líquidos são normalmente limitadas por mecanismo de transferência de massa, de acordo com FOGLER (2002).

Como uma reação catalítica ocorre na interface fluido-sólido, uma grande área interfacial pode ser útil ou mesmo essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é fornecida por uma estrutura porosa, o sólido contém muitos poros de pequeno diâmetro e a superfície desses poros fornece a área necessária à alta velocidade de reação. A área de alguns materiais porosos é surpreendentemente grande. Um catalisador de craqueamento típico de sílica-alumina possui

um volume de poros de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ e um raio médio de 4nm . A área superficial correspondente é de $300\text{m}^2/\text{g}$, neste caso.

Um catalisador que tem uma grande área resultante de poros é chamado de catalisador poroso. Exemplos destes incluem o níquel Raney, utilizado na hidrogenação de óleos vegetais e animais, a platina sobre a alumina utilizada na reforma de naftas de petróleo para se obter altas octanagens e o catalisador de ferro promovido, utilizado na síntese da amônia. Alguns poros são tão pequenos que admitirão moléculas pequenas, mas evitarão que grandes moléculas entrem. Materiais com este tipo de poros são chamados de peneiras moleculares, e podem ser derivados de substâncias naturais, tais como certas argilas e zeólitas, ou podem ser totalmente sintéticos, tais como alguns alumino-silicatos cristalinos.

Estas peneiras moleculares podem formar a base de catalisadores muito seletivos, os poros podem controlar o tempo de residência de várias moléculas próximo à superfície cataliticamente ativa, até um grau que essencialmente permita que apenas moléculas desejadas reajam. Por exemplo, uma vez no interior da zeólita, a configuração de moléculas reagentes pode ser capaz de ser controlada colocando-se átomos de catalisador em sítios específicos na zeólita, segundo FOGLER (2002).

Em alguns casos, um catalisador consiste em minúsculas partículas de um material ativo disperso sobre uma substância menos ativa chamada suporte. O material ativo é freqüentemente um metal puro ou uma liga metálica. Tais catalisadores são chamados de catalisadores suportados, para distingui-los dos catalisadores não-suportados, cujos ingredientes ativos são usados em grande proporção além de outras substâncias chamadas promotores, usadas em pequenas quantidades que aumentam a atividade. Exemplos de catalisadores suportados são os catalisadores de escapamento de automóveis, o catalisador de platina sobre alumina utilizado na reforma de petróleo, e o pentóxido de vanádio sobre a sílica para oxidar dióxido de enxofre na fabricação de ácido sulfúrico. Por outro lado, a tela de platina para a oxidação da amônia, o ferro promovido para a síntese de amônia e o catalisador de desidrogenação de sílica-alumina utilizado na fabricação de butadieno são exemplos típicos dos catalisadores não suportados, de acordo com FOGLER (2002).

A maioria dos catalisadores não mantém suas atividades nos mesmos níveis por períodos indefinidos. Eles estão sujeitos à desativação, que se refere ao declínio na atividade do catalisador à medida que o tempo passa. A desativação catalítica pode ser causada por um fenômeno de envelhecimento, tal como a mudança gradual na estrutura da superfície do catalisador, ou pelo depósito de um material estranho sobre as porções ativas da superfície do catalisador.

Algumas observações gerais a respeito dos catalisadores, de acordo com LEVENSPIEL (1974):

1) A seleção do catalisador para promover uma determinada reação química não é bem compreendida, conseqüentemente uma prática extensiva de prova e erro pode ser necessária para produzir uma seleção satisfatória.

2) A duplicação da constituição química de um bom catalisador não garante que o sólido produzido terá alguma atividade catalítica.

3) Esta observação sugere que sua estrutura física ou cristalina de alguma forma atribui atividade catalítica ao material. Esta visão é reforçada pelo fato de que aquecendo um catalisador acima de certa temperatura crítica pode causar sua perda de atividade, muitas vezes permanentemente.

4) Para explicar a ação do catalisador é necessário observar que moléculas de reagente são de alguma forma mudadas, energizadas, ou afetadas para formar intermediários nas regiões próximas à superfície. Várias teorias foram propostas para explicar os detalhes desta ação. Na primeira teoria, o intermediário é visto como uma associação de moléculas de reagente na região da superfície, em outras palavras as moléculas são de alguma forma fixadas na superfície. Numa segunda teoria moléculas são idealizadas movendo-se para baixo dentro da atmosfera próxima à superfície e abaixo da influência das forças de superfície. Nesta visão as moléculas ainda são móveis porém modificadas.

Em uma terceira teoria é proposta a existência de um complexo ativo, um radical livre, que é formado na superfície do catalisador. Este radical livre então se move para dentro da corrente de gás principal, disparando uma reação em cadeia com as moléculas antes de ser destruído. Em contraste com as duas primeiras teorias, que consideram a reação química ocorrendo nas vizinhanças da superfície, esta teoria vê a superfície do catalisador como uma simples geradora de radicais livres, com a reação química ocorrendo no próprio gás.

5) Em termos de transição de estado o catalisador reduz a barreira de energia potencial a qual os reagentes necessitam passar para formar os produtos.

6) Considerando que um catalisador pode acelerar a reação química, ele nunca determinará o equilíbrio ou o ponto final da reação. Isto é governado pela termodinâmica apenas. Deste modo com ou sem um catalisador a constante de equilíbrio para a reação química é sempre a mesma.

7) Desde que a superfície sólida é responsável pela atividade catalítica, uma grande superfície prontamente acessível feita de materiais facilmente manuseáveis é desejada. Por uma variedade de métodos, áreas de superfícies ativas do tamanho de campos de futebol

podem ser obtidas por centímetro cúbico de catalisador, de acordo com LEVENSPIEL (1974).

1.2 O NÚCLEO MORTO

Em catálise heterogênea, quando o catalisador tem a forma de uma partícula porosa, os reagentes precisam difundir-se no seu interior para que a reação ocorra. Segundo GRANATO e QUEIROZ (2002a) e PENEREIRO (1994), “se a taxa de reação química for pequena comparada com a taxa de difusão, o tamanho do grão não representará problema para que a concentração do reagente em pontos mais interiores do grão seja pouco diferente da concentração nos pontos da superfície da partícula”.

“E caso a reação ocorra muito mais rapidamente que a difusão, o sistema poderá entrar em equilíbrio antes mesmo que os reagentes tenham-se difundido por toda a partícula do catalisador. Neste caso aparecerá uma região no interior do grão do catalisador onde nunca ocorrerá a reação”, sendo esta denominada de núcleo morto. Dependendo das dimensões do grão, nem todo catalisador é reacionalmente ativo e seu rendimento é baixo (ARIS, 1975).

Portanto o núcleo morto pode ser descrito como uma região de concentração zero, ou ainda de uma sub-região caracterizada como um problema de condição de contorno cuja solução é zero, segundo VERNIER-PIRO e MEE (2001).

ZELDOWITSCH *apud* ARIS (1975) reconheceu em seu artigo, “A Teoria das Reações Sobre Pós e Substâncias Porosas”, de 1939, por meio de estudos sobre adsorção e catálise heterogênea, que um catalisador poroso apresentaria uma região intermediária com limitação de difusão interna entre as condições de pequenas taxas de reação, quando os processos de transferência de massa não seriam importantes, e as condições que seriam controladas pela transferência de massa para a superfície externa. Zeldowitsch, sem realmente resolver a equação diferencial, propôs que a profundidade de penetração seria proporcional a $(D_{1,2}/k_1 S)^{1/2}$, na qual $D_{1,2}$ é o coeficiente de difusão, k_1 é a constante de taxa de reação por unidade de área e S é a área da superfície do catalisador por unidade de massa e, então, a taxa real de reação seria proporcional à $(D_{1,2}k_1S)^{1/2}$.

THIELE (1939), *apud* ARIS (1975), considerou um poro liso de catalisador de 2λ de espessura, exposto a uma concentração c de reagente de cada lado. A concentração $c(x)$ a uma distância x do centro deve satisfazer a Equação 1 para uma reação de n -ésima ordem em uma lâmina, em regime isotérmico e permanente,

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = k_1 S c^n \quad (1)$$

ou a Equação 2 no caso da reação ocorrer numa partícula esférica.

$$\frac{D}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{dc}{dx} \right) = k_1 S c^n \quad (2)$$

Foram obtidas as soluções para a reação de primeira ordem na lâmina e na esfera, onde as soluções e as taxas médias de reação são funções do parâmetro $\lambda(k_1 S/D_{1,2})^{1/2}$, onde λ é a semi-espessura do catalisador. Este parâmetro é a relação de λ para a profundidade de penetração de Zeldowitsch. O nome “módulo de Thiele” ganhou circulação. Ele é a relação entre a velocidade de reação e a taxa de difusão do reagente.

Thiele apresentou a solução através de gráficos do fator de efetividade (razão entre a taxa de reação observada e a taxa que seria obtida se a difusão fosse infinitamente rápida, sem limitações difusionais) em função do “módulo de Thiele”, conforme GRANATO e QUEIROZ (2002) e PENEREIRO (1994). Por definição, o fator de efetividade tem valor unitário quando o módulo de Thiele é zero.

Thiele supôs que a concentração do reagente na abertura do poro seria conhecida, enquanto que Zeldowitsch, embora não obtendo nenhuma solução da equação diferencial, reconheceu que esta concentração poderia ser governada por limitações da transferência de massa.

Quando o módulo de Thiele, representado por ϕ , ultrapassa um valor crítico para reações de ordem zero, há a ocorrência do núcleo morto.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar o fenômeno do núcleo morto para placa plana infinita em regime isotérmico e transiente, para ordens de reação um e zero, simulando os perfis de concentração do reagente em função da posição e do tempo. O núcleo morto se caracteriza por uma região onde não há reação química, e é gerado quando a taxa de difusão é inferior a taxa de reação. Com isto o reagente é consumido antes que possa penetrar totalmente no catalisador, havendo desta forma um mau aproveitamento do mesmo.

1.4 JUSTIFICATIVA

Esta análise é feita com o intuito de analisar o aparecimento do núcleo morto em processos catalíticos de ordem zero. Em trabalhos anteriores foi abordado apenas o regime permanente, portanto houve a necessidade de se fazer o estudo em regime transiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A DIFUSÃO

A difusão molecular pode ser entendida como um movimento das moléculas de uma região onde estas se encontram com uma alta concentração para uma região de baixa concentração, ou seja, haverá um fluxo molecular quando houver um gradiente de concentração destas moléculas. Tal fenômeno pode ser entendido em termos de movimento cinético caótico das moléculas no sistema com e sem paredes. Tomando por exemplo um sistema com catalisador, em um nível molecular, a superfície das partículas catalíticas é rugosa. Durante o fluxo de moléculas, causado pelo gradiente de concentração, ao longo destas superfícies rugosas, moléculas preferencialmente colidem com a face da superfície oposta a direção do fluxo. Assumindo colisões elásticas, onde o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, depois de tais colisões uma fração de moléculas próximas às paredes tem um momento cinético oposto ao momento cinético ao longo da direção do fluxo e deste modo, pelas colisões adicionais, a velocidade média das moléculas próximas à partícula catalisadora diminuirá e uma camada limite é formada ao redor do sólido.

Em sistemas reativos, ocorrem gradientes de concentração de reagentes e produtos nesta camada limite, causando os fluxos difusivos que podem ser descritos pela lei de Fick, de acordo com CHRISTOFFEL (1989):

$$J_1 = -D_{1,2} \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

onde J_1 é o fluxo difusivo molar e $D_{1,2}$ a difusividade molecular da espécie 1 em 2.

A difusão de gases através de canais estreitos e tortuosos de um sólido poroso geralmente ocorre por um ou mais de três mecanismos. Quando o caminho livre de moléculas de gás é consideravelmente maior que o diâmetro do poro, colisões entre moléculas são muito menos numerosas que aquelas entre moléculas e paredes de poros. Sob estas condições o modo de transporte é a difusão de Knudsen. Quando o caminho livre médio do gás é muito menor que o diâmetro do poro, colisões entre as moléculas serão mais freqüentes do que colisões de moléculas com paredes de poro, neste caso temos a difusão molecular dada pela equação (3). Um terceiro mecanismo de transporte que é possível quando um gás ou líquido adsorvido na superfície de um sólido poroso é a difusão superficial. O transporte então ocorre pelo movimento de moléculas acima da superfície na direção de diminuir a concentração de superfície, moléculas que são adsorvidas nas paredes e se difundem ao longo da superfície são transportadas via este processo. Finalmente, deve-se supor que quando uma diferença de

pressão total for mantida através de um poro, quando for considerado ser o caso para algumas reações catalíticas de quebra, é desejado que o fluxo forçado nos poros ocorra, sendo o transporte gerado devido a um gradiente de concentração total, CHRISTOFFEL (1989).

2.1.1 Difusão molecular ou difusão mássica

Uma expressão teórica obtida para o coeficiente de difusão molecular para dois gases interdifusionais foi obtida pela modificação da teoria cinética dos gases e levando em conta a natureza das forças de atração e repulsão entre as moléculas de gás.

A expressão resultante para o coeficiente de difusão foi bem aplicada para muitas misturas binária de gases e representa um dos melhores métodos para estimativa de valores dos coeficientes.

Para calcular a difusividade efetiva na região de corrente molecular, o valor estimado de D deve ser multiplicado pelo fator geométrico ε/τ , onde ε é a porosidade das partículas e τ é um fator de tortuosidade. A porosidade ε é incluída no fator geométrico pelo fato que o fluxo por unidade total da seção transversal é ε vezes o fluxo se não houver presença de sólido.

A tortuosidade τ também está incluída no fator geométrico para justificar a natureza tortuosa dos poros. Esta é a proporção do comprimento da trilha que deve ser percorrida pela difusão de moléculas entre dois pontos dentro de um grão para a separação linear direta entre estes pontos. Prognósticos teóricos de τ confiam modelos um tanto inadequados da estrutura porosa, mas, valores experimentais podem ser obtidos de medidas de D_e , D e ε , de acordo com THOMAS e THOMAS (1997).

2.1.2 Difusão de Knudsen

Na região da difusão onde colisões de moléculas com as paredes do recipiente são mais freqüentes do que colisões gasosas intermoleculares, Knudsen em uma monografia clássica publicada em 1934 demonstrou que o fluxo de moléculas na direção da corrente de gás é proporcional ao gradiente do fluxo molecular. Das considerações geométricas pode ser mostrado que, para o caso de um capilar de uma seção transversal circular e raio r , o fator de proporcionalidade é $8\pi r^3/3$. Isto resulta em um coeficiente de difusão Knudsen dado pela Equação (4):

$$D_k = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8R\psi}{\pi M}} \quad (4)$$

onde M é a massa molecular do gás de difusão. Esta equação, entretanto, não pode ser diretamente aplicada para a maioria dos sólidos porosos porque eles são geralmente mal representados por uma coleção de capilares cilíndricos diretos. Neste caso pode-se utilizar a seguinte equação (5).

$$D_k = \frac{16}{3} \frac{\tau}{\rho_p S} \sqrt{\frac{R\psi}{\pi M}} \quad (5)$$

Segundo THOMAS e THOMAS (1997), uma massa porosa de sólido geralmente contém poros de seção transversal não uniforme que segue um caminho muito tortuoso através da partícula e que pode interseccionar com muitos outros poros. Assim o fluxo predito por uma equação para difusão de massa (ou para a difusão de Knudsen) seria multiplicado por um fator geométrico que leva em consideração a tortuosidade e o fato que a partícula catalítica possui uma densidade de poros presentes, de acordo com a Equação (6).

$$D_{1,2ef} = \frac{D_{1,2}}{\tau} \quad (6)$$

Isto é entretanto um expediente para definir uma difusividade efetiva D_{ef} de modo tal que o fluxo de material pode ser pensado como uma corrente através de um meio homogêneo equivalente. Trata-se da equação (4) onde $D_{1,2ef}$ é o coeficiente de difusão normal (ou Maxwelliana ou de Knudsen quando apropriado).

Assim é sugerido que o fator de difusão efetivo seja calculado na base de um resultado de fluxo de um gradiente de concentração e invocando o fator geométrico ε/τ . Técnicas experimentais para estimar a difusividade efetiva inclui difusão e fluxo através de partículas granuladas.

Assumindo que a difusão molecular e a difusão de Knudsen são somente fluxos de massa no poro e ambos os processos são em série, a difusividade efetiva, D_{ef} , pode ser relacionada com a difusividade molecular e a difusividade de Knudsen efetiva pela Equação de Bosanquet, de acordo com CHRISTOFFEL (1989):

$$\frac{1}{D_{ef}} = \frac{1}{D_{1,2ef}} + \frac{1}{D_{Kef}} \quad (7)$$

Há ainda um passo do processo de adsorção que pode ser considerado que envolve a colisão de uma molécula gasosa com a superfície. A Equação de Hertz-Knudsen

$$Z = P/(2.\pi.M.k.\psi)^{1/2} \quad (8)$$

que relaciona a taxa de impacto das moléculas, Z , geralmente expressa como moléculas/s cm², pela pressão do gás, P , com a constante k de Boltzmann, ψ , a temperatura do gás e, M , a massa da molécula gasosa.

Para reações heterogêneas de gás-sólido e líquido-sólido, o tamanho da partícula e o diâmetro médio do poro influenciará a taxa de reação por unidade de massa de sólido. O atual modo de transporte dentro da estrutura porosa dependerá grandemente do raio médio do poro e das condições de pressão dentro do reator.

2.1.3 A região de transição de difusão

Sob condições onde a difusão de Knudsen ou a difusão molecular não predominam, uma relação para a difusividade efetiva de uma mistura binária de gás é dado na Equação (9):

$$D_e = \frac{1}{\frac{1}{D_{1,2ef}} + \frac{1}{D_{Kef}} - \frac{x_A(1+N_B/N_A)}{D_{1,2ef}}} \quad (9)$$

onde $D_{1,2ef}$ e D_{Kef} são as difusividades efetivas na regiões de difusão molecular e de Knudsen, N_A e N_B são os fluxos molares dos componentes A e B da mistura binária e x_A é a fração molar de A. Esta fórmula pode ser estendida para representar uma mistura multicomponente de gases.

2.1.4 Escoamento forçado em poros

Muitas reações heterogêneas dão impulso a um aumento ou diminuição no número total de moles presente no sólido poroso devido à estequiometria. Em tais casos haverá uma diferença de pressão entre o interior e o exterior da partícula e o escoamento forçado ocorre. Quando o caminho livre médio das moléculas do reagente é maior comparado com o diâmetro do poro, o escoamento forçado não é distinguido da corrente de Knudsen e não é afetado pelos diferenciais de pressão. Quando, entretanto, o caminho livre médio for menor comparado com o diâmetro do poro e uma diferença de pressão existir através do poro, um escoamento forçado (escoamento de Poiseuille) resultante desta diferença de pressão será superposta na corrente molecular. O coeficiente de difusão D_p para o escoamento forçado depende do quadrado do raio do poro e da diferença de pressão total ΔP , dado pela equação (10):

$$D_p = \frac{r^2 \Delta P}{8\zeta} \quad (10)$$

A viscosidade ζ da maioria dos gases de cerca de 1 bar pressão é da ordem de

$10^{-7} \text{N.s.m}^{-2}$, então para os poros com raio de cerca 10^{-6}m o D_p é aproximadamente $10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Os coeficientes de difusão molecular são de magnitude similar, então as correntes forçadas em poros pequenos competirá com a difusão molecular. Para reações rápidas acompanhadas por um aumento no número de moles presentes, uma pressão excessiva é desenvolvida nos nichos interiores da partícula porosa; isto resulta na corrente forçada de produto excessivo e moléculas reagentes com a partícula exterior. Ao contrário, para poros com raio maior de cerca de 10^{-4}m , D_p é tão alto quanto $10^{-3} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e o coeficiente de difusão que determinará a taxa de transporte intraparticular será o coeficiente de difusão molecular.

Exceto no caso de reações a alta pressão, a queda de pressão que deve ser mantida para causar corrente através de um leito de partículas aglomeradas é geralmente insuficiente para produzir corrente forçada nos capilares do sólido, e a corrente de gás é desviada pela periferia exterior dos grãos. Os reagentes então alcançam o interior do sólido poroso pela difusão de Knudsen ou molecular.

2.2 A REAÇÃO

Reações catalíticas heterogêneas são compostas puramente de passos químicos e físicos. Para o processo catalítico começar, os materiais devem primeiramente serem transportados para o catalisador. Portanto, fora a reação química, os processos de difusão, adsorção e desorção são importantes para o progresso da reação global.

Será considerado agora o caso mais simples de reação catalítica de gás no poro catalítico. Os seguintes passos da reação são mostrados a seguir, de acordo com CHRISTOFFEL (1989):

1. Difusão dos reagentes da massa de fluido para a superfície externa da partícula catalítica.
2. Difusão dos reagentes dentro dos poros.
3. Adsorção dos reagentes na superfície dos poros do catalisador sólido.
4. Reação na superfície.
5. Desorção dos produtos.
6. Difusão dos produtos no interior dos poros para superfície.
7. Difusão dos produtos da superfície externa do partícula catalisadora para a massa fluída.

A Figura 2 exemplifica os sete passos:

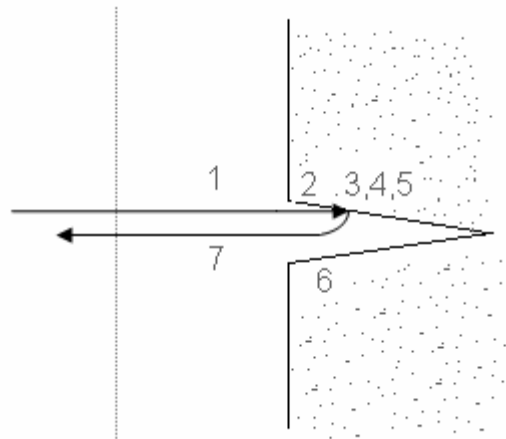


Figura 2 - Passos individuais de uma reação heterogênea catalisada, HAGEN (1999).

Na catálise heterogênea a adsorção química dos reagentes e produtos na superfície catalítica é de grande importância, tanto que o passo 4 não pode ser considerado independente do passo 3 e 5. Entretanto, estes passos devem ser incluídos na micro - cinética da reação.

A medida da taxa de reação, conhecida como taxa de reação efetiva, é descrita por ser a mais fortemente inibida e conseqüentemente é o passo mais lento da seqüência da reação. O passo que determina a taxa também determina a ordem da reação.

A taxa de reação efetiva r_{eff} é influenciada por diversos parâmetros, incluindo a natureza da camada limite de massa fluida, a densidade da massa do catalisador, a estrutura do poro e a taxa de transporte da difusão na camada limite.

Se for desejado determinar o mecanismo e descrevê-lo exatamente em termos de equações, então deve-se assegurar que somente os passos 3 – 5 são determinados.

Por exemplo, o filme que oferece resistência a difusão pode ser superado pelo aumento da velocidade do gás no reator. Se a difusão no poro tem grande influência, então a razão das áreas das superfícies exterior e interior é muito pequena. Neste caso, diminuindo o tamanho da partícula do catalisador encurta o caminho da difusão, e a taxa de reação aumenta até não mais depender da difusão do poro.

Plotando a concentração contra a posição nos poros tem-se a informação sobre a razão da taxa de reação para a taxa de transporte. Assim tem-se Figura 3:

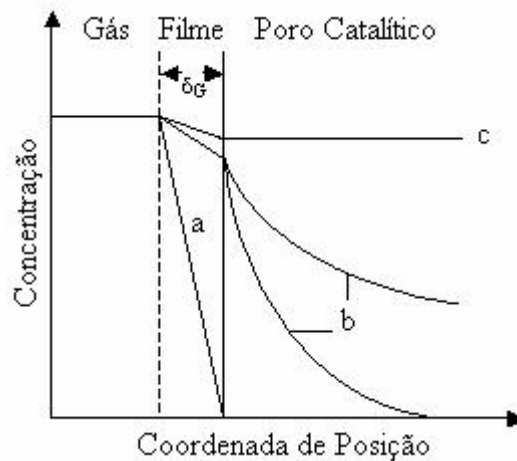


Figura 3 – Curvas da concentração x posição na região de difusão do filme (a), na região de difusão do poro (b), e na região cinética (c), HAGEN (1999).

onde:

- a) Região de difusão no filme (massa fluida para o catalisador): a reação é rápida quando comparada com a difusão na camada de filme e com a difusão nos poros.
- b) Região de difusão no poro: a reação é rápida quando comparada com a difusão nos poros, mas lenta comparada a difusão no filme.
- c) Região cinética: a reação é lenta comparada a difusão nos poros e através do filme de gás.

Mudando a temperatura há também a mudança da razão da taxa de reação para a taxa de transporte. Na região cinética, a taxa de reação aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, como uma reação homogênea obedecendo a lei de Arrhenius. Na região de difusão de poro, a taxa de reação também aumenta de acordo com a lei de Arrhenius, mas ao mesmo tempo o perfil da concentração se torna extremo, tanto que toda a diminuição da fração do catalisador é ativada. Isto resulta em um aumento menos rápido da taxa de reação quando comparado com a região cinética.

Na região de difusão no filme, r_{eff} aumenta lentamente com o aumento da temperatura porque a difusão tem somente uma leve dependência com a temperatura, o que pode ser acompanhado na Figura 4.

Praticamente não há resistência a reação, e o gás passa por uma completa conversão na superfície do catalisador, segundo HAGEN (1999).

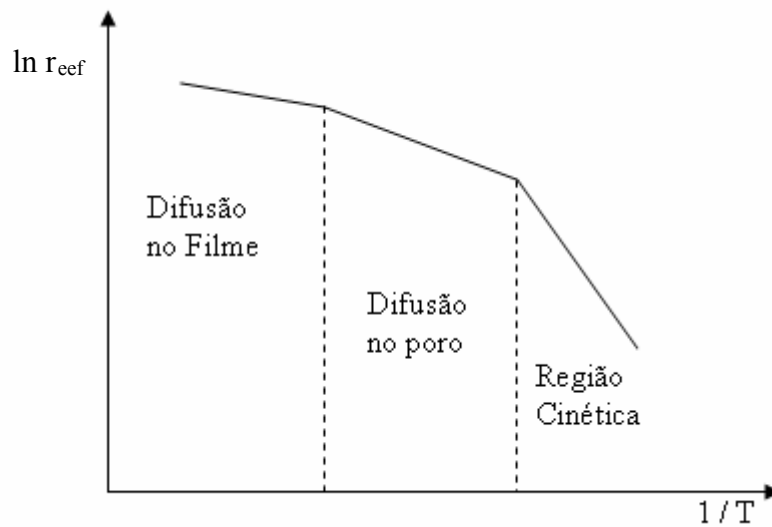


Figura 4 - Dependência da taxa de reação efetiva com a temperatura, HAGEN (1999).

2.2.1 Cinética e mecanismo das reações catalíticas heterogêneas

O conhecimento dos parâmetros das reações catalíticas é de grande importância:

- 1) O conhecimento da ordem da reação relacionado com os reagentes e os produtos é um pré-requisito para o estudo do mecanismo da reação. Um mecanismo preciso permite a otimização do catalisador por base científica.
- 2) O desenho do reator, incluindo tamanho e forma das partículas catalíticas, depende diretamente da ordem da reação e das condições termodinâmicas.
- 3) A influência da temperatura na taxa de reação pode dar informações úteis como qual é o passo mais lento de todo o processo catalítico.

2.2.2 A importância da adsorção na catálise heterogênea

Primeiramente será discutida a diferença entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção física é o resultado das forças de Van der Waals, enquanto que a adsorção química, amarras são formadas entre o catalisador e o reagente.

Atualmente é sabido que a adsorção é um pré-requisito necessário mas não suficiente para as moléculas reagirem umas com as outras sob a influência de uma superfície sólida. Além do mais, é importante que a distinção seja feita entre soma das substâncias adsorvidas e a taxa de adsorção.

Desde que ambos os tipos de adsorção são exotérmicos, o aumento da temperatura geralmente decresce o equilíbrio da adsorvidade.

A adsorção física é rápida, e o equilíbrio é rapidamente alcançado, mesmo a baixas temperaturas. A adsorção química geralmente requer altas energias de ativação. A taxa de adsorção é baixa a baixas temperaturas, mas o processo pode ser rápido a altas temperaturas.

A taxa de ambos os tipos de adsorção são fortemente dependente da pressão.

A superfície também tem uma grande influência na adsorção. Onde há adsorção física, somente o tamanho da área da superfície é importante, já a adsorção química é altamente específica. Por exemplo, o hidrogênio é quimicamente adsorvido pelo níquel, mas não pela alumina, e oxigênio pelo carbono, mas não por MgO .

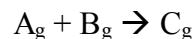
O tipo de superfície também tem considerável influência na adsorção química, com superfícies irregulares como cantos, bordas, átomos com valências livres, entre outros.

Assim pode ser resumido quais são os fatores mais importantes que influenciam a cinética química.

- 1) Adsorção é um passo necessário que antecede a reação química na superfície de catalisadores sólidos.
- 2) A catálise heterogênea envolve adsorção química, que tem características de uma reação química entre as moléculas de reagente que reagem com os átomos da superfície do catalisador.
- 3) A superfície catalítica tem estruturas heterogêneas, e a adsorção química ocorrerá preferencialmente nos sítios ativos na superfície, de acordo com HAGEN (1999).

2.2.3 Mecanismo das reações na catálise heterogênea

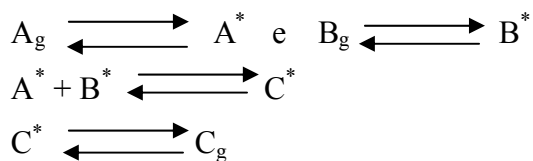
Será demonstrado agora um mecanismo de uma reação onde os reagentes se encontram na fase gasosa que ocorre em um catalisador. Então têm-se:



2.2.3.1 Mecanismo de Langmuir – Hinshelwood (1921)

O mecanismo é baseado nas seguintes suposições: ambos os componentes da reação são adsorvidos sem dissociação em diferentes sítios livres na superfície catalítica.

Isto então é seguido por uma reação na superfície entre as moléculas vizinhas adsorvidas quimicamente para dar o produto C, adsorvido na superfície. No passo final o produto é desorvido. A seqüência da reação é então:



onde $*$ são moléculas adsorvidas

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood pode ser ilustrado na Figura 5.

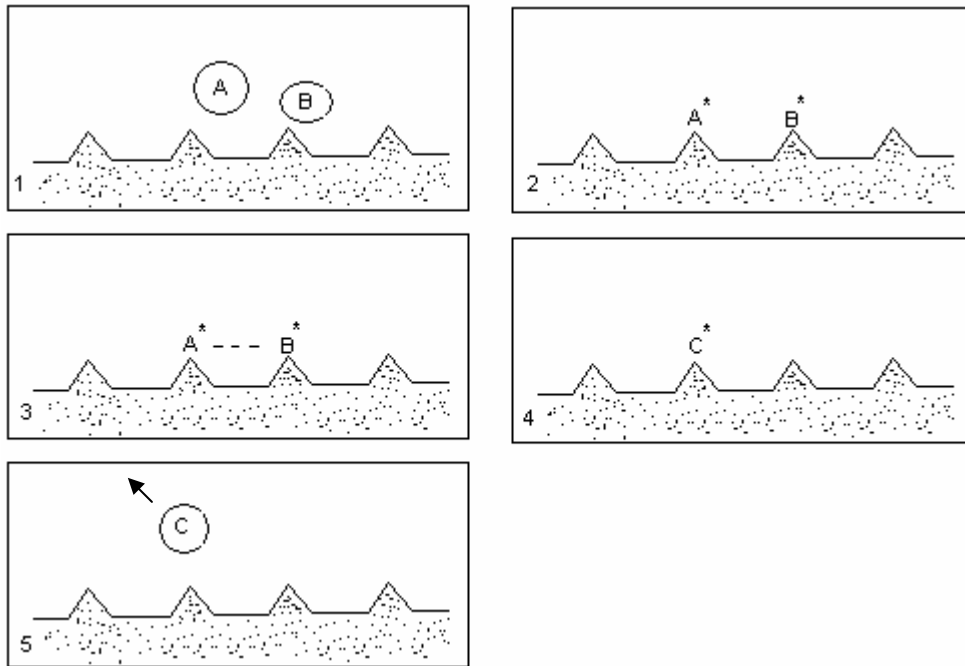


Figura 5 - Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, HAGEN (1999).

Com base na relação das moléculas misturadas, uma equação pode ser formulada.

$$r_{eff} = k_1 \theta_A \theta_B = \frac{k_1 K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (11)$$

equação que supõe que a reação de superfície seja a etapa mais lenta, portanto um caso particular.

Das inúmeras condições de contorno que são possíveis, serão consideradas 2 com mais detalhes:

1) Quando ambos os reagentes são fracamente adsorvidos, tanto K_A e $K_B \ll 1$ e a equação se torna $r_{eff} = k' p_A p_B$ e $k' = k_1 K_A K_B$.

2) Quando A é fracamente adsorvido e B é fortemente adsorvido, $K_A \ll 1 \ll K_B$ e a equação é reduzida a:

$$r_{eff} = \frac{k'' p_A}{p_B} \quad \text{onde} \quad k'' = \frac{k_1 K_A}{K_B} \quad (12)$$

onde a ordem da reação é um em relação a A e menos um em relação a B.

Considerando a taxa de reação como uma função da pressão parcial do componente A, que é, para uma de pressão parcial p_B constante:

1) Para baixas pressões parciais p_A , o produto $K_A p_A$ no denominador da Equação 11 é desprezível comparado ao $(1 + K_B p_B)$ e segue-se que:

$$r_{eff} \approx k K_A p_A \frac{k_1 K_B p_B}{1 + K_B p_B} \approx k' p_A \quad (13)$$

Portanto a reação neste caso é proporcional a p_A .

2) A taxa de reação atinge seu máximo quando $\theta_A = \theta_B$ ou $K_A p_A = K_B p_B$.

3) A altas pressões parciais p_A , o termo $(1 + K_B p_B)$ no denominador da Equação 11 é desprezível comparado a $K_A p_A$ e segue-se:

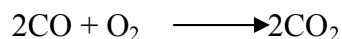
$$r_{eff} \approx \frac{k''}{K_A p_A} \approx \frac{1}{p_A} \quad (14)$$

Portanto a ordem da reação com relação ao componente A é -1 .

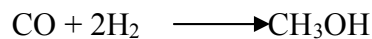
Para baixas pressões parciais do componente A, o grau de cobertura θ_A é baixo, e todas as moléculas quimicamente adsorvidas podem reagir com o componente B. A taxa de reação aumenta para o máximo onde a superfície é coberta com uma quantidade igual de A e B ($\theta_A = \theta_B$). Com o aumento da pressão parcial do componente A, a superfície se torna gradativamente ocupada por A, e a probabilidade de reação com a molécula de B adsorvida decresce. Portanto pode ser dito que a superfície é bloqueada por A.

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood foi provado para muitas reações, incluindo algumas usadas em escala industrial, segundo HAGEN (1999). Por exemplo:

1) Oxidação de CO em catalisador de platina.

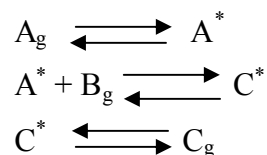


2) Síntese do metanol em catalisador de zinco.



2.2.3.2 Mecanismo de Eley – Rideal (1943)

Neste mecanismo somente um dos componentes gasosos da reação (A) é quimicamente adsorvido. O componente A então reage neste estado ativado com o reagente B na fase gasosa para dar o produto adsorvido C. No passo final o produto é desorvido da superfície catalítica. A seqüência da reação é:



Neste caso o somente grau de cobertura do gás A é decisivo para a cinética da reação, e com base em Langmuir-Hinshelwood, (Equação 11), a seguinte equação (15) da taxa pode ser formulada. O mecanismo é ilustrado na Figura 6.

$$r_{eff} = k_1 \theta_A p_B = k_1 \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B \quad (15)$$

a equação (15) para a segunda etapa do mecanismo é etapa mais lenta, portanto um caso particular.

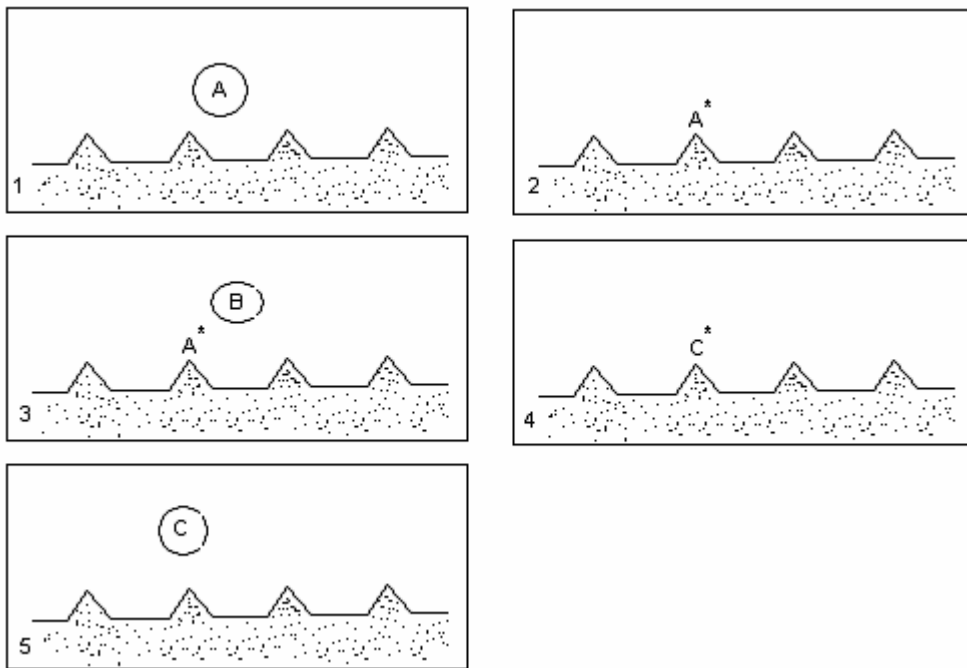


Figura 6 - Mecanismo de Eley-Rideal, HAGEN (1999).

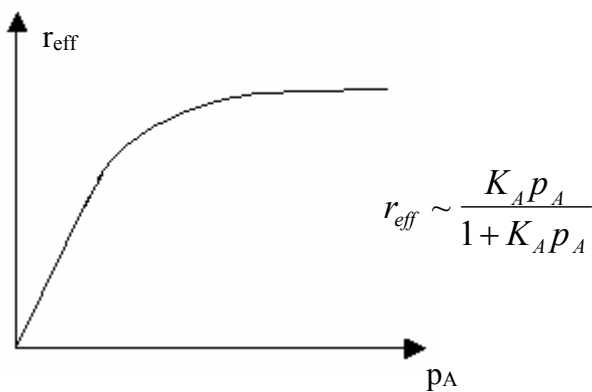
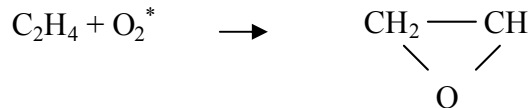


Figura 7 - Reação bimolecular em fase gasosa com o mecanismo Eley-Rideal. HAGEN (1999).

Se for observada a taxa de reação como uma função da pressão parcial do componente A para a constante p_B , será visto que ela segue uma isoterma para p_A que alcança um valor final constante (Figura 7).

Vários exemplos deste mecanismo podem ser dados:

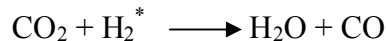
- 1) Oxidação do etileno para óxido de etileno.



Esta reação é importante para a indústria é conhecido que nos estágios iniciais a molécula de oxigênio adsorvida reage com o etileno gasoso e gera o óxido de etileno.

Entretanto, ao mesmo tempo o oxigênio é desorvido a medida que aumenta sua atividade atômica, gerando uma reação paralela indesejável que dá origem a CO e H₂O.

- 2) Redução do CO₂ com H₂.



2.3 MODELAGEM DO NÚCLEO MORTO EM REGIME PERMANENTE

2.3.1 Simulação do núcleo morto para geometria de placa plana infinita em regime permanente

Agora serão abordados os procedimentos utilizados por GRANATO (2003), com o auxílio do programa Mathematica, para a solução da Equação (16) que descreve o núcleo morto para as geometrias clássicas no regime isotérmico e permanente.

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left(X^{1-\alpha} \frac{du}{dX} \right) = \phi^2 u^n \quad (16)$$

para cada geometria, α e X devem ser obtidos da Tabela 1.

Tabela 1 – Definição dos fatores geométricos e dos comprimentos característicos, GRANATO (2003) e PENEIREIRO (1994).

Geometria	α	Comprimento característico	X
Lâmina plana infinita de espessura 2L	1	L	$X = x/L$ $-1 \leq X \leq 1$
Cilindro infinito de raio R	2	R	$X = x/R$ $0 \leq X \leq 1$
Esfera de raio R	3	R	$X = x/R$ $0 \leq X \leq 1$

2.3.2 Placa plana infinita e reação de ordem zero

$$\alpha = 1$$

$$1$$

$$n = 0$$

$$0$$

Primeiramente são atribuídos os valores correspondentes à geometria plana (placa plana infinita, $\alpha = 1$) e à ordem da reação ($n = 0$);

Assim a Equação (16) se torna:

$$\begin{aligned} \text{eqn} = & (X^{1-\alpha}) * \partial_X ((X^{1-\alpha}) * u' [X]) - \phi^2 u[X]^n \\ & - \phi^2 + u'' [X] \end{aligned} \quad (17)$$

Resolvendo a Equação (17) com as seguintes condições de contorno:

$$\text{Para } X = 1, u = 1$$

$$\text{Para } X = a, u' = 0$$

$$\mathbf{DSolve}\{\{\text{eqn} == 0, u[1] == 1, u'[a] == 0\}, u[X], X\}$$

$$\left\{ \left\{ u[X] \rightarrow \frac{1}{2} (2 - \phi^2 + 2 a \phi^2 - 2 a X \phi^2 + X^2 \phi^2) \right\} \right\} \quad (18)$$

Simplificando a Equação (18):

$$\mathbf{Apart}\{, X == a\}$$

$$\left\{ \left\{ u[X] \rightarrow \frac{1}{2} (2 - \phi^2 + 2 a \phi^2 - 2 a X \phi^2 + X^2 \phi^2) \right\} \right\} \quad (19)$$

A posição do núcleo morto agora pode ser calculada e selecionada, dada pela raiz $a < 1$ de $u = 0$:

$$\mathbf{Solve}\left[\frac{1}{2} (2 - \phi^2 + 2 a \phi^2 - 2 a X \phi^2 + X^2 \phi^2) == 0, X = a\right]$$

$$\left\{ \left\{ a \rightarrow \frac{-\sqrt{2} + \phi}{\phi} \right\}, \left\{ a \rightarrow \frac{\sqrt{2} + \phi}{\phi} \right\} \right\}$$

$$\mathbf{Apart}\left[\frac{-\sqrt{2} + \phi}{\phi}\right]$$

$$1 - \frac{\sqrt{2}}{\phi}$$

Simplificando a expressão da concentração e estabelecendo o valor de “a” para o qual o concentração é igual a zero, têm-se:

$$\mathbf{FullSimplify}\left[u[X] \rightarrow \frac{1}{2} (2 - \phi^2 + (2 * a * \phi^2) - (2 * a * X \phi^2) + X^2 \phi^2), a = 1 - \frac{\sqrt{2}}{\phi}\right]$$

$$u[X] \rightarrow \frac{1}{2} (2 + (-1 + X) \phi (2 \sqrt{2} + (-1 + X) \phi)) \quad (20)$$

Agora a posição do núcleo morto pode ser calculada graficamente para diversos valores de ϕ .

A Figura 8 mostra as posições do núcleo morto para diversos valores do módulo de Thiele, de acordo com GRANATO (2003).

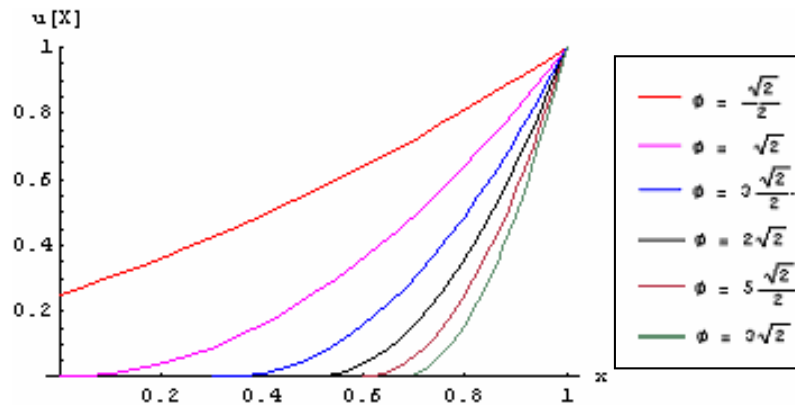


Figura 8 – Posições do núcleo morto para diversos valores de ϕ , GRANATO (2003).

Neste gráfico pode-se ver que a linha vermelha, correspondente ao valor de $\phi = \sqrt{2}/2$ não obedece à condição de contorno $u'(a) = 0$, pois a derivada não se anula no ponto $X = a = 0$. Como neste caso o perfil da concentração é representado por uma parábola, o ponto de mínimo da curva é aquele onde a derivada é zero, segundo GRANATO (2003).

Para os demais valores do módulo de Thiele, maiores $\phi = \sqrt{2}$, as raízes correspondem ao ponto onde a derivada é zero, satisfazendo, assim à condição de contorno do problema.

Adaptando o modelo dado por FROMENT e BISCHOFF (1990) para o problema de uma reação de ordem zero, tem-se que o perfil de concentração é dado:

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

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

$$\text{Table} \left[\frac{1}{2} (2 - \phi^2 + X^2 \phi^2), \{\phi, 0, \sqrt{2}, \frac{\sqrt{2}}{4}\} \right]$$

$$\left\{ 1, \frac{1}{2} \left(\frac{15}{8} + \frac{X^2}{8} \right), \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} + \frac{X^2}{2} \right), \frac{1}{2} \left(\frac{7}{8} + \frac{9X^2}{8} \right), X^2 \right\}$$

A Figura 9 mostra os perfis de concentração para diversos valores de ϕ , menores que $\sqrt{2}$.

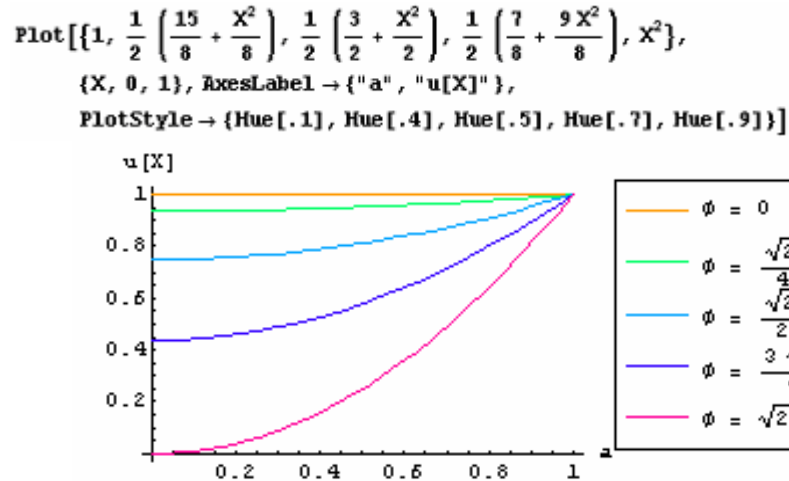


Figura 9 – Perfis de concentração para valores de $\phi \leq \sqrt{2}$, GRANATO (2003).

De acordo com GRANATO (2003) ”as curvas geradas possuem o ponto de mínimo localizado no eixo da coordenada “u(X)”, apresentando valores finitos maiores ou iguais a zero para a concentração em $X = 0$. Fisicamente, isto significa que a reação ocorre em toda a partícula, embora os efeitos difusionais provocados pelo aumento do módulo de Thiele diminuam progressivamente o valor da concentração até que esta seja nula no centro da partícula”.

Então, a partir deste limite, o comportamento da concentração com o aumento do módulo de Thiele é tal que existirá uma posição entre o centro e a superfície da partícula onde a concentração se torna igual a zero, originado desta forma o núcleo morto, e a condição de contorno que estabelece o valor zero para a derivada da concentração é obedecida no intervalo de $0 \leq a \leq 1$.

A linha púrpura nas figuras 7 e 8 representam o valor de $\phi = 1,4142$, ou seja, raiz quadrada de dois. Observa-se que, para esse valor do módulo de Thiele a concentração é zero exatamente no centro da partícula ($a = 0$). Quando o módulo de Thiele for igual a 1,4142 o perfil da concentração resultante satisfaz tanto a condição de contorno $u'(0) = 0$ quanto a $u'(a) = 0$.

A partir deste valor, à medida que o módulo de Thiele aumenta, pode ser notado que o núcleo morto passa a ocorrer em posições próximas a superfície da partícula, ou seja, $a \rightarrow 1$ para $\phi \rightarrow \infty$. Portanto para $\phi \rightarrow \infty$ o núcleo morto passaria a ocupar toda a partícula catalítica, de acordo com GRANATO (2003).

2.3.3 Placa plana infinita e reação de primeira ordem

Utilizando a Equação (16), agora para $n = 1$, é possível obter a solução para o caso de reação de ordem um.

$$\alpha = 1$$

$$n = 1$$

$$\text{eqn} = (X^{1-\alpha}) * \partial_X ((X^{1-\alpha}) * u' [X]) - \phi^2 u[X]^n \\ - \phi^2 u[X] + u'' [X]$$

Resolvendo a equação diferencial:

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

$$\left\{ \left\{ u[X] \rightarrow \frac{e^{\phi-X\phi} (e^{2a\phi} + e^{2X\phi})}{e^{2\phi} + e^{2a\phi}} \right\} \right\}$$

(21)

Obtenção da solução de $u(a) = 0$:

$$\text{Solve}\left[\frac{e^{\phi-X\phi} (e^{2a\phi} + e^{2X\phi})}{e^{2\phi} + e^{2a\phi}} == 0, X = a\right]$$

$$\left\{ \left\{ a \rightarrow \frac{-\infty}{\phi} \right\} \right\}$$

Segundo GRANATO (2003), não existem raízes da função $u(a) = 0$ para o caso de uma reação de primeira ordem para um catalisador de geometria de placa plana. Não há núcleo morto para este caso.

Gerando a Figura 10:

```
group = Table[(Sech[phi - (a + phi)]), {phi, 0, 10, 1}];
p1 = Plot[group[[2]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.5]];
p2 = Plot[group[[3]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[2]];
p3 = Plot[group[[4]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.4]];
p4 = Plot[group[[5]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle ->
  RGBColor[0, 0, 0];
p5 = Plot[group[[6]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.7]];
p6 = Plot[group[[7]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.2]];
p7 = Plot[group[[8]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.9]];
p8 = Plot[group[[9]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.6]];
p9 = Plot[group[[10]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.4]];
p10 = Plot[group[[11]], {a, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"x", "u[X]"}, PlotStyle -> Hue[0.1]];
Show[p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10]
```

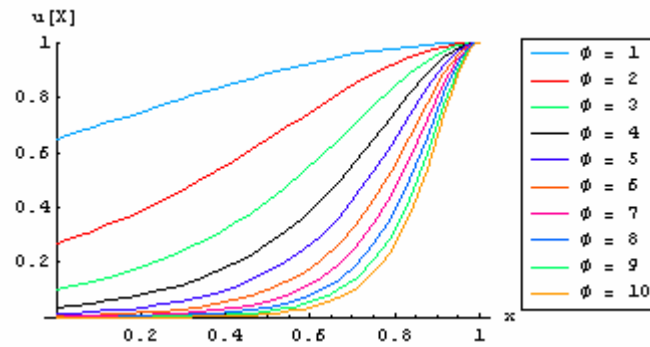



Figura 10 – Perfis de concentração para uma reação de primeira ordem em um catalisador em forma de placa plana infinita, GRANATO (2003).

Observa-se também neste caso que as curvas não obedecem à condição de contorno $u'(a) = 0$ em $a = 0$. É necessário, portanto, aplicar a condição de contorno em $a = 0$ onde $u'(a) = u'(0) = 0$. Gerando a Figura 11:

```

DSolve[{-phi^2 u[X] + u''[X] == 0, u[1] == 1, u'[0] == 0}, u[X], X]
{{u[X] -> (Exp[-X phi] (1 + Exp[2 X phi])) / (1 + Exp[2 phi])}}
FullSimplify[ExpToTrig[(Exp[-X phi] (1 + Exp[2 X phi])) / (1 + Exp[2 phi])]
Cosh[X phi] Sech[phi]
Table[Cosh[X phi] Sech[phi], {phi, 1, 8, 1}]
{Cosh[X] Sech[1], Cosh[2 X] Sech[2], Cosh[3 X] Sech[3], Cosh[4 X] Sech[4],
 Cosh[5 X] Sech[5], Cosh[6 X] Sech[6], Cosh[7 X] Sech[7], Cosh[8 X] Sech[8]}
Plot[{Cosh[X] Sech[1], Cosh[2 X] Sech[2], Cosh[3 X] Sech[3], Cosh[4 X] Sech[4],
 Cosh[5 X] Sech[5], Cosh[6 X] Sech[6], Cosh[7 X] Sech[7], Cosh[8 X] Sech[8]},
 {X, 0, 1}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X]"},
 PlotStyle -> {Hue[.1], Hue[.2], Hue[.3], Hue[0],
 Hue[.5], Hue[.6], Hue[.7], Hue[.8]}]
Plot[{Cosh[X] Sech[1], Cosh[2 X] Sech[2], Cosh[3 X] Sech[3],
 Cosh[4 X] Sech[4], Cosh[5 X] Sech[5], Cosh[6 X] Sech[6],
 Cosh[7 X] Sech[7], Cosh[8 X] Sech[8]}, {X, 0, 1}
, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X]"}
, PlotStyle -> {Hue[.1], Hue[.2], Hue[.3],
 Hue[0], Hue[.5], Hue[.6], Hue[.7], Hue[.8]}]

```

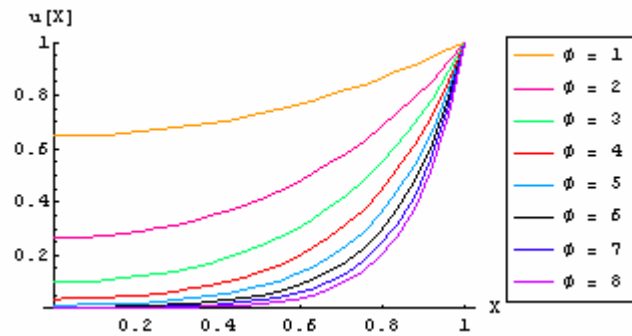


Figura 11 – Distribuições de concentração para a placa plana conforme FROMENT e BISCHOFF (1990).

O gráfico mostra que, para a placa plana, a concentração nunca alcança o valor zero quando a ordem de reação é igual a um. Estes resultados estão de acordo com FROMENT e BISCHOFF (1990).

2.4 ANÁLISE DO MÓDULO DE THIELE CRÍTICO

Como já foi dito, para uma partícula com geometria clássica caracterizada pelo fator geométrico e uma reação química de ordem n , o modelo matemático para análise do núcleo morto é dado pela Equação (16), que pode ser modificada considerando-se a possível diferença de temperaturas entre a superfície da partícula e o fluido, e usando-se o módulo de Thiele referente às condições do fluido, obtendo-se então a equação (22):

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left(X^{\alpha-1} \frac{dC}{dX} \right) = \phi^2 \exp \left(\gamma - \frac{\gamma}{T_s} \right) C^n \quad (22)$$

Com as condições de contorno:

$$\text{c.c.1: } x = 0 \quad dc/dX = 0$$

$$\text{c.c.2: } x = 1 \quad dc/dX = B_{iM} (1 - c_s)$$

A equação (22) é uma forma especial da equação de Emden-Fowler, sendo resolvida analiticamente para reações de ordens zero e um. Segundo ROSA (2005) existe uma solução particular para a equação (22), dada pela equação (23):

$$C = C_s X^\mu \quad (23)$$

A Equação (23) só será solução da Equação (22), se considerar o módulo de Thiele como sendo o crítico ($\phi = \phi^c$). Utilizando a solução da equação de Emden-Fowler chega-se à equação que descreve o comportamento do módulo de Thiele crítico.

Partindo da solução da equação (22) e derivando-a, teremos as Equações (24) e (25), respectivamente:

$$\frac{dC}{dX} = \mu C_s X^{\mu-1} \quad (24)$$

$$\frac{d^2C}{dX^2} = \mu(\mu-1)C_s X^{\mu-2} \quad (25)$$

Igualando a condição de contorno 2 e a Equação (24):

$$C_s = \frac{1}{1 + \frac{\mu}{Bi_M}} \quad (26)$$

Substituindo as Equações (23), (24) e (25) em (16), chega-se à Equação (27):

$$\phi^c = \sqrt{\frac{\mu(\alpha-2+\mu)}{C_s^{n-1} \exp\left(\gamma - \frac{\gamma}{T_s}\right)}} \quad (27)$$

Substituindo a Equação (26) na Equação (27), obtém-se:

$$\phi^c = \sqrt{\frac{\mu(\mu+\alpha-2) \left(1 + \frac{\mu}{Bi_M}\right)^{n-1}}{\exp\left(\gamma - \frac{\gamma}{T_s}\right)}} \quad (28)$$

Como $\mu = \frac{2}{1-n}$, substituindo em (28) tem-se:

$$\phi^c = \sqrt{\frac{2(\alpha - \alpha n + 2n) \left(1 + \frac{2}{(1-n)Bi_M}\right)^{n-1}}{(1-n)^2 \exp\left(\gamma - \frac{\gamma}{T_s}\right)}} \quad (29)$$

A Equação (29) pode ser simplificada ao considerar que a temperatura do fluido é igual à da partícula catalítica, ou seja, quando $T_s \rightarrow 1$ e $B_{IM} \rightarrow \infty$:

$$\phi^c = \sqrt{\frac{2(\alpha - \alpha n + 2n)}{(1-n)^2}} \quad (30)$$

A Equação (30) possibilita o cálculo do valor do módulo de Thiele crítico para reações de qualquer geometria clássica, sendo válida somente quando a ordem de reação se encontrar no intervalo $-1 < n < 1$, pois fora deste as equações são indeterminadas, de acordo com GARCÍA – OCHOA e ROMERO (1988) e ROSA (2005).

A simulação dos valores críticos do módulo de Thiele foi feita empregando-se o software Mathematica. Na Figura 12 é mostrado o comportamento do módulo de Thiele crítico para cada geometria em função da ordem de reação, segundo ROSA (2005).

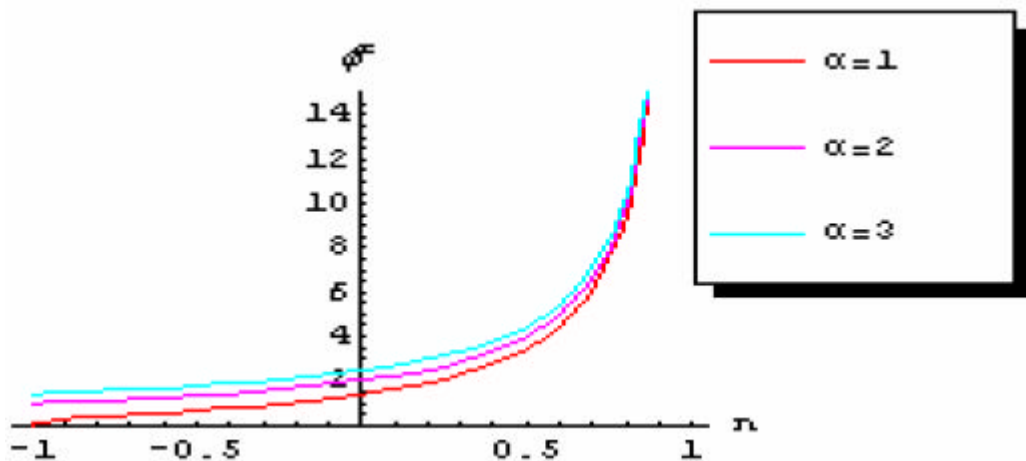


Figura 12 – Módulo de Thiele crítico em função da ordem de reação, ROSA (2005).

Analisando os resultados obtidos pode-se observar que no intervalo de ordem de reação estudado, os valores críticos do módulo de Thiele foram crescentes para as diferentes geometrias analisadas. Para ordens de reação negativas, o reagente comporta-se como um inibidor da reação sendo esta inibição maior na superfície da partícula e gradativamente menor nos pontos mais interiores. Desta forma, a velocidade de reação aumenta à medida em que o reagente difunde-se no interior da partícula catalítica.

Assim os valores críticos do módulo de Thiele tornam-se cada vez menores com o aumento da ordem de reação, em módulo, no intervalo de valores negativos considerado, segundo ROSA (2005).

Os valores críticos calculados para ordem zero foram coincidentes com aqueles publicados na literatura e são apresentados abaixo.

Tabela 2 – Módulo de Thiele crítico em função da geometria, GRANATO (2003) e ROSA (2005).

Forma geométrica da partícula catalítica porosa	Módulo de Thiele crítico (ϕ^c)
Lâmina 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. Este resultado está de acordo com dados da literatura segundo os quais não existe núcleo morto para reações de primeira ordem ocorrendo em catalisadores com geometrias clássicas, de acordo com GRANATO (2003) e ROSA (2005).

2.5 A DIFUSÃO EM REGIME TRANSIENTE

Na seções precedentes foram considerados somente processos estacionários, contudo, segundo LEIGHTON e DONALD (1988), antes que atinja o estado estacionário, deve decorrer um lapso de tempo do início do processo de transferência de massa antes que o transiente desapareça, como por exemplo, deixando-se um torrão de açúcar cair numa xícara de café, forma-se um gradiente de concentração que varia com o tempo desde o início.

O caso mais simples de difusão de massa transiente que é suscetível a uma solução analítica é o da transferência de massa unidimensional num meio semi-infinito com uma concentração de massa especificada na superfície.

Muitos processos existentes são descritos durante o período transiente através da equação resultante. Tem-se:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} \quad (31)$$

que necessita de duas condições de contorno e de uma condição inicial, ou seja,

$$\text{Condição de contorno 1: } \rho_A(0, t) = \rho_{As}$$

$$\text{Condição de contorno 2: } \rho_A(\infty, t) = \rho_{Ai} \quad (32)$$

$$\text{Condição de inicial: } \rho_A(x, 0) = \rho_{Ai}$$

A primeira condição de contorno impõe que a concentração mássica ρ_A permaneça constante na superfície; a segunda impõe que a concentração do núcleo do corpo, a uma grande distancia da superfície, permaneça com sua concentração mássica inicial ρ_{Ai} . A condição inicial afirma que, em qualquer ponto do meio no instante zero, a concentração mássica é constante, ρ_{Ai} .

Neste ponto observa-se que a Equação que descreve o fenômeno e as condições, Equações (31) e (32) são diretamente análogas ao caso térmico transiente, ou seja:

$$\alpha \sim D_{AB} \qquad T \sim \rho_A$$

Isto é, quando α e T forem análogos a D_{AB} e ρ_A , respectivamente. Assim temos as soluções, de acordo com CRANCK (1975):

$$\frac{\rho_A - \rho_{As}}{\rho_{Ai} - \rho_{As}} = \text{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_{AB} \cdot t}} \quad (33)$$

$$N_{As} = \frac{D_{AB}(\rho_{As} - \rho_{Ai})}{\sqrt{\pi D_{AB} \cdot t}} \quad (34)$$

2.5.1 Métodos de solução para o regime transiente

As soluções para a equação de difusão podem ser obtidas para uma variedade de condições iniciais e de contorno. Tais soluções geralmente têm uma das seguintes formas padrão. Ou ela está incluída numa série de funções erro ou relacionada a integrais, caso no qual a solução é às vezes mais interessante de ser obtida por métodos numéricos, como por exemplo, nos primeiros estágios da difusão, ou está na forma de uma série trigonométrica que converge mais satisfatoriamente para grandes valores de tempo. Quando a difusão ocorre em um cilindro a série trigonométrica é substituída por uma série de funções de Bessel. Há ainda a transformação de Boltzmann, na qual a EDP se torna uma EDO por meio de substituição de variáveis, sendo usado apenas para equações diferenciais parciais parabólicas, como as equações de difusão e condução de calor. Tal método utilizado por CRANK (1975) é empregado neste trabalho, sendo discutido posteriormente. O quarto método emprega a

transformada de Laplace, no qual ambos os tipos de solução podem ser obtidos. Ele é particularmente empregado para problemas mais complicados.

Um método padrão para a obtenção da solução de uma equação diferencial parcial é assumir que as variáveis são separáveis. Através dele é possível chegar a uma série do tipo trigonométrica que converge satisfatoriamente para valores médios e grandes de tempo.

A transformação de Laplace é um método matemático muito útil para a solução de vários problemas. A sua aplicação em equações de difusão remove a variável tempo, deixando apenas uma equação diferencial ordinária na qual a transformada da concentração é uma função de x , y , z . Isto pode então ser interpretado, de acordo com certas regras, a uma expressão da concentração em termos de x , y , z e tempo, satisfazendo as condições iniciais e de contorno.

Como exemplo, supondo um reator tubular plug flow onde uma mudança na sua operação acaba de ocorrer, como uma mudança na concentração de A na alimentação. A concentração de A no reator para uma dada posição e para qualquer tempo t depende das condições iniciais e da natureza da reação química, onde, neste caso a reação é de ordem zero. Utilizando-se transformada de Laplace, HOLLAND e ANTHONY (1979) chegaram a conclusão onde a operação atinge o estado estacionário de forma satisfatória, transcorrido o tempo necessário para tal, o que mostra a aplicabilidade do método da transformada de Laplace para o caso.

Outro exemplo que segue agora foi descrito por FROMENT e BISCHOFF (1990), que consiste em um processo de oxidação de hidrocarbonetos; supondo que o reator está a uma temperatura de 362°C e que o gás entra a mesma temperatura. O problema foi resolvido numericamente e com isto foi concluído que a temperatura da fase fluido aproxima-se do estado estacionário em 1°C e 2°C depois de 11 horas, atingindo-o realmente transcorridas 20 horas. Tais dados correspondem com a realidade, o que prova a utilidade dos métodos numéricos na resolução de EDPs.

2.6 A CONDIÇÃO DE CONTORNO MÓVEL

Problemas nos quais a solução de uma equação diferencial tem que satisfazer certas condições no limite de um domínio prescrito são chamados de problemas de condição de contorno. Em muitos casos importantes, entretanto, o limite do domínio não é conhecido mas tem que ser determinado como uma parte da solução. O termo “problema de contorno fixo” é comumente usado quando o limite é estacionário e existe um problema em estado estacionário. A condição de contorno móvel, por outro lado, é associada com problemas dependentes do tempo e a posição do limite tem que ser determinada como uma função do tempo e do espaço.

Em todos os casos, duas condições são necessárias na condição de contorno fixo e móvel, uma para determinar o contorno em si e a outra para completar a definição da solução da equação diferencial. Condições adequadas em limites determinados e, onde for apropriado, condições iniciais são também comumente prescritas.

Um problema de condição de contorno fixo requer a solução de uma equação diferencial parcial elíptica. Para um problema de condição de contorno móvel a equação é do tipo parabólica. As aplicações praticas são principalmente mas não exclusivamente relacionados com fluxo de fluidos em um meio poroso e com fluxos difusivos e de calor incorporados nas reações químicas, de acordo com CRANK (1984).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO PARA REAÇÃO DE ORDEM ZERO

Neste capítulo será apresentado o modelo matemático do núcleo morto para uma partícula porosa na forma de placa plana infinita em regime isotérmico e transiente para uma reação química de ordem zero: $A \rightarrow B$

Aplicando A Equação (35)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A''' \quad (35)$$

Como se trata de uma difusão unidimensional, tem-se:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = \frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} \quad (36)$$

Portanto, substituindo (36) em (35):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} = R_A''' \quad (37)$$

A equação para $N_{A,x}$ é dada:

$$N_{A,x} = -cD_{AB} \frac{dy_A}{dx} + y_A(N_{A,x} + N_{B,x}) \quad (38)$$

Como o fluxo dos produtos é contrário ao dos reagentes:

$$N_{A,x} = -N_{B,x} \quad (39)$$

A equação (38) fica:

$$N_{A,x} = -cD_{AB} \frac{dy_A}{dx} \quad (40)$$

Fazendo $C_A = y_A c$, a Equação (40) fica:

$$N_{A,x} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (41)$$

Substituindo a Equação (41) em (37) tem-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \right) = R_A''' \quad (42)$$

Como se trata de uma reação de ordem zero, tem-se que $R_A''' = -k_1$, portanto:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \right) = -k_1 \quad (43)$$

Fazendo: $u = C_A / C_{AS} \rightarrow C_A = uC_{AS}$ e $X = x / \lambda \rightarrow x = X\lambda$, onde C_{AS} é a concentração do reagente A na superfície da partícula catalisadora e λ é a semi-espessura da partícula na forma de placa plana infinita:

$$\frac{C_{AS} \partial u}{\partial t} + \frac{-D_{AB} C_{AS} \partial^2 u}{\lambda^2 \partial X^2} = -k_1 \quad (44)$$

$$\frac{-C_{AS} D_{AB}}{\lambda^2} \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} = -K_1 - C_{AS} \frac{\partial u}{\partial t} \quad (45)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} = + \frac{\lambda^2 K_1}{C_{AS} D_{AB}} + \frac{\lambda^2}{D_{AB}} \frac{\partial u}{\partial t} \quad (46)$$

Como o módulo de Thiele é dado por $\phi = \lambda \left(\frac{K_1}{C_{AS} D_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}}$ tem-se que:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} = \frac{L^2}{D_{AB}} \frac{\partial u}{\partial t} + \phi^2 \quad (47)$$

Para tornar o tempo adimensional, tem-se que $T = \frac{t D_{AB}}{\lambda^2}$, fazendo a substituição:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} = \frac{\partial u}{\partial T} + \phi^2 \quad (48)$$

Com a condição inicial (C.I.):

Para $T = 0$ e $X = 1$, $u = 1$

E as condições de contorno (C.C.):

Para $X = 0$, $T > 0$, $\left. \frac{\partial u}{\partial X} \right|_{X=0} = 0$

Para $X = 1$ e $T > 0$, $u = 1$

3.2 O MÉTODO DE BOLTZMANN

O método de Boltzmann descrito por WALAS (1991) e CRANK (1975) permite a transformação do modelo matemático do núcleo morto dado pela Equação (48) em um modelo modificado a partir da entrada de uma nova variável $s = -\frac{X}{\sqrt{T}}$, onde s varia em função das variáveis adimensionais de posição e tempo, X e T , e da substituição da variável adimensional de concentração $u(X, T)$ por $H(s)$, uma vez que $u(X, T) = H(s)$. Assim têm-se:

$$\frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{dC}{ds} \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{X}{2T\sqrt{T}} \frac{dC}{ds} \quad (49)$$

$$\frac{\partial u}{\partial X} = \frac{\partial C}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial X} = -\frac{1}{\sqrt{T}} \frac{dC}{ds} \quad (50)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X} \left(-\frac{1}{\sqrt{T}} \frac{dC}{ds} \right) = -\frac{1}{\sqrt{T}} \frac{\partial}{\partial X} \frac{dC}{ds} = -\frac{1}{\sqrt{T}} \frac{d^2 C}{ds^2} \frac{\partial s}{\partial X} = \frac{1}{T} \frac{d^2 C}{ds^2} \quad (51)$$

Substituindo as Equações (51) e (49) em (48) têm-se:

$$\frac{1}{T} \frac{d^2 C}{ds^2} = \frac{X}{2T\sqrt{T}} \frac{dC}{ds} + \phi^2 \quad (52)$$

$$\frac{d^2 C}{ds^2} - \frac{1}{2} \frac{X}{\sqrt{T}} \frac{dC}{ds} = T\phi^2 \quad (53)$$

$$\frac{d^2 C}{ds^2} - \frac{1}{2} s \frac{dC}{ds} = T\phi^2 \quad (54)$$

3.3 RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE ORDEM ZERO ATRAVÉS DO PROGRAMA MATHEMATICA

A partir de agora a Equação (54) será resolvida com o auxílio do programa Mathematica 5.2. A partir das modificações feitas pelo método de Boltzmann, novas condições de contorno devem ser especificadas, assim têm-se:

$$\text{Para } X = 0, T > 0, \left. \frac{\partial u}{\partial X} \right|_{X=0} = 0$$

$$\text{Para } X = 1 \text{ e } T > 0, u = 1$$

Que se tornam:

$$\text{Para } -\frac{0}{\sqrt{T}} = 0, T > 0, \left. \frac{\partial H}{\partial s} \right|_{s=0} = 0$$

$$\text{Para } -\frac{1}{\sqrt{T}} = 1, T > 0, H = 1.$$

Neste caso, tem-se a condição de contorno variando com o tempo.

Serão geradas várias famílias de curvas da concentração adimensional em função da posição adimensional, uma para cada valor do instante do tempo adimensional.

Dentro de cada família haverá nove curvas, cada uma representando um valor do módulo de Thiele, ϕ .

Seguem agora os comandos do Mathematica:

Resolução analítica da Equação (54) através do comando “DSolve”:

$$\text{DSolve}[\{H'[s] - \left(\frac{1}{2} * s * H'[s]\right) == T * \phi^2, H'[0] == 0, H[-\frac{1}{\sqrt{T}}] == 1\}, H[s], s]$$

$$\left\{ \left\{ H[s] \rightarrow \frac{1}{2} \left(2 + s^2 T \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{s^2}{4}] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4T}] \right) \right\} \right\}$$

Substituindo s por $-\frac{X}{\sqrt{T}}$ e $H(s)$ por $u(X, T)$:

$$u[X, T] \rightarrow \frac{1}{2} \left(2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{T}} \right)^2 T \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{T}}\right)^2}{4}] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4T}] \right)$$

Através do comando “Table” serão inseridos valores de ϕ de 0 a 7 para $T = 0,01$:

$$\text{Table}\left[\frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{0.01}}\right)^2 + 0.01 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{0.01}}\right)^2}{4}\right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 0.01}\right]\right], \{0, 0, 7, 1\}\right]$$

$$\left\{1, \frac{1}{2}\left(-5.21396 \times 10^8 + 1. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-2.08558 \times 10^9 + 4. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-4.69256 \times 10^9 + 9. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-8.34233 \times 10^9 + 16. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-1.30349 \times 10^{10} + 25. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-1.87703 \times 10^{10} + 36. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-2.55484 \times 10^{10} + 49. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right)\right\}$$

Agora com o comando “Plot” serão geradas as curvas mostradas na Figura 13:

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{1}{2}\left(-5.2139592311616975 \cdot 10^8 + 1. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{0.01}}\right)^2 + 0.01 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{0.01}}\right)^2}{4}\right] - (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 0.01}\right]\right], \frac{1}{2}\left(-2.085583698464679 \cdot 10^9 + 4. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-4.692563324045527 \cdot 10^9 + 9. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-8.342334799858716 \cdot 10^9 + 16. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-1.3034898125904243 \cdot 10^{10} + 25. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-1.877025330218211 \cdot 10^{10} + 36. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right), \frac{1}{2}\left(-2.5548400328692318 \cdot 10^{10} + 49. X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, 25. X^2\right]\right)\right\}, \{X, 0, 1, 1\}, \text{PlotStyle} \rightarrow \{\{\text{RGBColor}[0, 1, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.501961, 0, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0.501961, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.301961, 0.34902, 0.701961]\}, \{\text{RGBColor}[0.24458, 0.5999, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.980392, 0.0196078, 0.356863]\}, \{\text{RGBColor}[0.588235, 0.411765, 0.494118]\}\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{“X”, “u[X,T]”\}$$

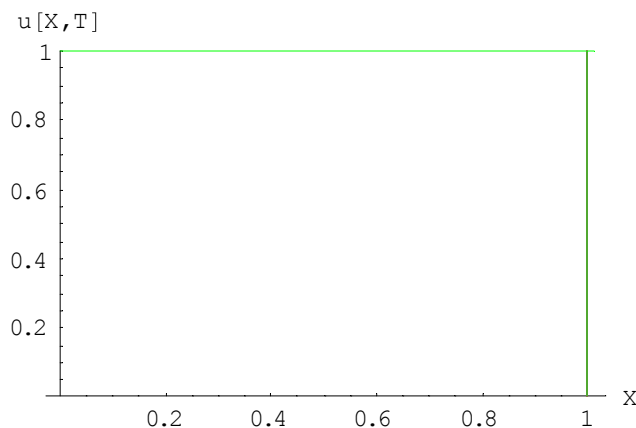


Figura 13 - Comportamento da concentração adimensional para T = 0,01.

Na Figura 13 pode ser visto que não há reação química para a curva onde $\phi = 0$. Para valores de ϕ maiores que zero para T = 0,01, todas as curvas são coincidentes, o reagente está

sendo consumido na superfície catalítica, ou seja, ainda não se difundiu para pontos mais interiores da partícula.

O mesmo procedimento será realizado para $T = 0,1$, gerando a Figura 14.

```
Table[ $\frac{1}{2} \left[ 2 + \left( -\frac{X}{\sqrt{0.1}} \right)^2 * 0.1 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left( -\frac{X}{\sqrt{0.1}} \right)^2}{4}] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 0.1}] \right], 1]$ ,
{ $\phi, 0, 7, 1$ }]
{1,  $\frac{1}{2} (-0.891861 + 1. X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.5 X^2])$ ,
 $\frac{1}{2} (-9.56744 + 4. X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.5 X^2])$ ,  $\frac{1}{2} (-24.0267 + 9. X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.5 X^2])$ ,
 $\frac{1}{2} (-44.2698 + 16. X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.5 X^2])$ ,  $\frac{1}{2} (-70.2965 + 25. X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.5 X^2])$ ,
 $\frac{1}{2} (-102.107 + 36. X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.5 X^2])$ ,  $\frac{1}{2} (-139.701 + 49. X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.5 X^2])$ }}
Plot[ $\left\{ 1, \frac{1}{2} (-0.8918610133099216 + 0.9999999999999999 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, 2.4999999999999996 X^2]) \right\}$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 + \left( -\frac{X}{\sqrt{0.1}} \right)^2 * 0.1 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left( -\frac{X}{\sqrt{0.1}} \right)^2}{4}] - \right.$ 
 $\left. (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 0.1}] \right]$ ,
{ $X, 0, 1.01$ },
PlotStyle -> {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
{RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
{RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X,T]"},
PlotLegend -> {" $\phi = 0$ ", " $\phi = 1$ ", " $\phi = \sqrt{2}$ ", " $\phi = 2$ ", " $\phi = 3$ ", " $\phi = 4$ ", " $\phi = 5$ ", " $\phi = 6$ ", " $\phi = 7$ "},
LegendPosition -> {0.94, -0.5}, LegendSize -> {0.5, 1}, LegendShadow -> {0, 0}]
```

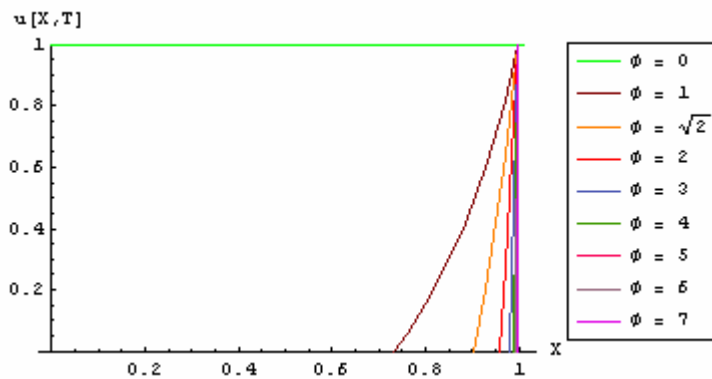


Figura 14 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 0,1$.

Para $T = 0,1$ os reagentes já começaram a se difundir dentro da partícula catalítica. À medida que o tempo avança, os reagentes penetram cada vez mais no interior da partícula.

Para $T = 1$ foi gerada a Figura 15.

$$\text{Table}\left[\frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{1}}\right)^2\right] * 1 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 1}\right]\right],$$

$\{\phi, 0, 7, 1\}$

$$\left\{1, \frac{1}{2}\left[2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],\right.$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right]\}$$

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{1}{2}\left[2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],\right.$$

$$\frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{1}}\right)^2\right] * 1 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right] - (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 1}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right],$$

$$\frac{1}{2}\left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{4}\right]\right], \{X, 0, 1\},$$

$\text{PlotStyle} \rightarrow \{\{\text{RGBColor}[0, 1, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.501961, 0, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0.501961, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0, 0]\},$

$\{\text{RGBColor}[0.301961, 0.34902, 0.701961]\}, \{\text{RGBColor}[0.24458, 0.5999, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.980392, 0.0196078, 0.356863]\},$

$\{\text{RGBColor}[0.588235, 0.411765, 0.494118]\}\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{\"X\", \"u[X,T]\"},$

$\text{PlotLegend} \rightarrow \{\" \phi = 0\", \" \phi = 1\", \" \phi = \sqrt{2}\", \" \phi = 2\", \" \phi = 3\", \" \phi = 4\", \" \phi = 5\", \" \phi = 6\", \" \phi = 7\" \},$

$\text{LegendPosition} \rightarrow \{0.94, -0.5\}, \text{LegendSize} \rightarrow \{0.5, 1\}, \text{LegendShadow} \rightarrow \{0, 0\}$

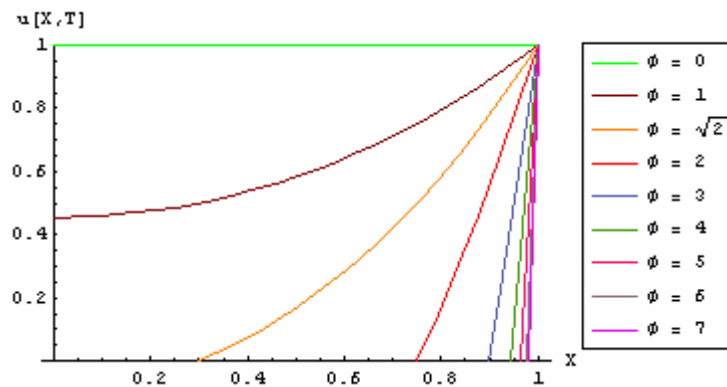


Figura 15 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 1$.

Aqui já pode ser observado umas das curvas atingindo o centro da partícula. Para esta curva onde ϕ assume o valor de 1, pode-se observar que a reação química ocorre sem que haja o aparecimento do núcleo morto. Já para as curvas onde ϕ assume os valores de 1,4142 a 7, têm-se o aparecimento no núcleo morto.

Para $T = 3$ foi gerada a Figura 16.

```
Table[ $\frac{1}{2} \left[ 2 + \left( -\frac{X}{\sqrt{3}} \right)^2 * 3 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 * 3}] \right]$ ,
{ $\phi$ , 0, 7, 1}]
{1,  $\frac{1}{2} \left( 2 - \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ }]
Plot[{1,  $\frac{1}{2} \left( 2 - \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ },
 $\frac{1}{2} \left[ 2 + \left( -\frac{X}{\sqrt{3}} \right)^2 * 3 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}] - (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 * 3}] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ,
 $\frac{1}{2} \left( 2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{12}] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{12}] \right)$ ], {X, 0, 1},
PlotStyle -> {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
{RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
{RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X,T]"},
PlotLegend -> {" $\phi = 0$ ", " $\phi = 1$ ", " $\phi = \sqrt{2}$ ", " $\phi = 2$ ", " $\phi = 3$ ", " $\phi = 4$ ", " $\phi = 5$ ", " $\phi = 6$ ", " $\phi = 7$ "},
LegendPosition -> {0.94, -0.5}, LegendSize -> {0.5, 1}, LegendShadow -> {0, 0}]
```

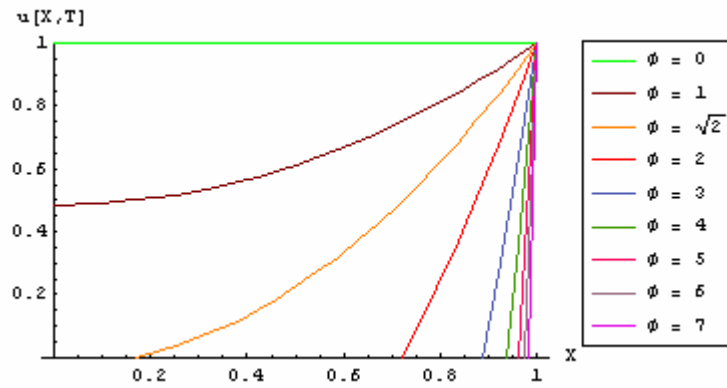



Figura 16- Comportamento da concentração adimensional para $T = 3$.

Houve uma evolução no processo entre $T = 1$ a $T = 3$, a curva para $\phi = 1$ teve um acréscimo no seu valor para a concentração adimensional no centro da partícula e as curvas para ϕ entre 1,4142 e 7 tiveram um deslocamento para a esquerda no eixo de posição adimensional. Isto porque com o passar do tempo o reagente vai penetrando em pontos mais interiores no catalisador, causando uma mudança no comportamento das curvas.

Para $T = 4$ foi gerada a Figura 17.

$$\text{Table}\left[\frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{4}}\right)^2 + 4 + \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{4}}\right)^2}{4}\right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + \phi^2}\right]\right], \{\phi, 0, 7, 1\}\right]$$

$$\left\{1, \frac{1}{2}\left[2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right]\right]\right\}$$

```

Plot[{{1,  $\frac{1}{2}$   $\left( 2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right] \right)$ ,
 $\frac{1}{2}$   $\left( 2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{4}}\right)^2 + 4 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{4}}\right)^2}{4}\right] - (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 * 4}\right] \right)$ ,
 $\frac{1}{2}$   $\left( 2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right] \right)$ ,
 $\frac{1}{2}$   $\left( 2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right] \right)$ ,
 $\frac{1}{2}$   $\left( 2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right] \right)$ ,
 $\frac{1}{2}$   $\left( 2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right] \right)$ ,
 $\frac{1}{2}$   $\left( 2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right] \right)$ ,
 $\frac{1}{2}$   $\left( 2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{16}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{16}\right] \right)$ }, {X, 0, 1},
PlotStyle -> {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
{RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
{RGBColor[0.568235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X,T]"},
PlotLegend -> {"phi = 0", "phi = 1", "phi = sqrt(2)", "phi = 2", "phi = 3", "phi = 4", "phi = 5", "phi = 6", "phi = 7"},
LegendPosition -> {0.94, -0.5}, LegendSize -> {0.5, 1}, LegendShadow -> {0, 0}]

```

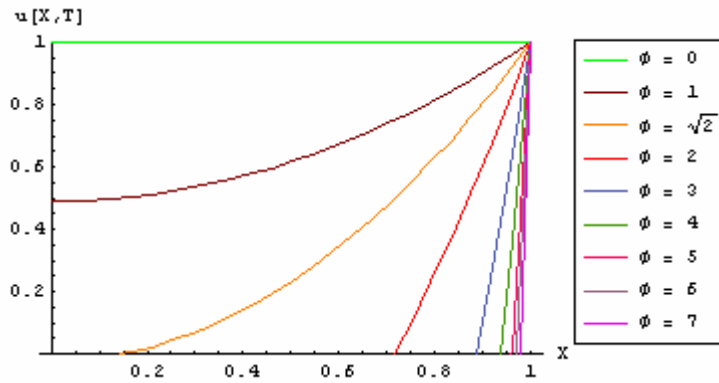


Figura 17 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 4$.

O que pode ser observado nas Figuras 16 e 17 é que a curva para $\phi = 1,4142$ está tendendo para o centro da partícula.

Fazendo a comparação entre $T = 3$ e $T = 4$, pode-se perceber que a evolução do processo ocorreu de forma menos intensa como foi entre $T = 1$ e $T = 3$.

Para $T = 5$ foi gerada a Figura 18.

Table $\left[\frac{1}{2} \left(2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{5}} \right)^2 \right) + 5 + \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{5}}\right)^2}{4}\right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 5}\right] \right]$,
 $(\phi, 0, 7, 1]$

$\left\{ 1, \frac{1}{2} \left(2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right), \right.$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\left. \frac{1}{2} \left(2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right) \right\}$

Plot $\left[\left\{ 1, \frac{1}{2} \left(2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right), \right. \right.$
 $\left. \frac{1}{2} \left(2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{5}} \right)^2 \right) + 5 + (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{5}}\right)^2}{4}\right] - (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 5}\right] \right\},$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right),$
 $\left. \frac{1}{2} \left(2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{20}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{20}\right] \right), \{X, 0, 1\}, \right.$
 PlotStyle $\rightarrow \{ \{ \text{RGBColor}[0, 1, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[0.501961, 0, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[1, 0.501961, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[1, 0, 0] \},$
 $\{ \text{RGBColor}[0.301961, 0.34902, 0.701961] \}, \{ \text{RGBColor}[0.24458, 0.5999, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[0.980392, 0.0196078, 0.356863] \},$
 $\{ \text{RGBColor}[0.588235, 0.411765, 0.494118] \} \}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{ "X", "u[X,T]" \},$
 PlotLegend $\rightarrow \{ " \phi = 0", " \phi = 1", " \phi = \sqrt{2}", " \phi = 2", " \phi = 3", " \phi = 4", " \phi = 5", " \phi = 6", " \phi = 7" \},$
 LegendPosition $\rightarrow \{0.94, -0.5\}, \text{LegendSize} \rightarrow \{0.5, 1\}, \text{LegendShadow} \rightarrow \{0, 0\}$

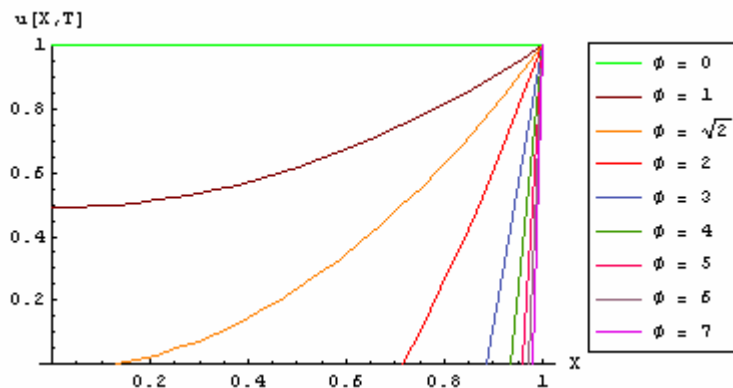


Figura 18 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 5$.

Para $T = 15$ foi gerada a Figura 19.

Table $\left[\frac{1}{2} \left(2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{15}} \right)^2 \right) * 15 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{15}} \right)^2}{4} \right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 15} \right] \right]$
 $\{\phi, 0, 7, 1\}$

$\left\{ 1, \frac{1}{2} \left(2 - \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right), \right.$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 4 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 9 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 16 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 25 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 36 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\left. \frac{1}{2} \left(2 - 49 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right) \right\}$

Plot $\left[\left\{ 1, \frac{1}{2} \left(2 - \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right) \right\}, \right.$
 $\frac{1}{2} \left(2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{15}} \right)^2 * 15 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{15}} \right)^2}{4} \right] - \right.$
 $\left. (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 15} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 4 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 9 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 16 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 25 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\frac{1}{2} \left(2 - 36 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right),$
 $\left. \frac{1}{2} \left(2 - 49 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{60} \right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{60} \right] \right) \right\}, \{X, 0, 1\},$
 PlotStyle $\rightarrow \{ \{ \text{RGBColor}[0, 1, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[0.501961, 0, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[1, 0.501961, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[1, 0, 0] \},$
 $\{ \text{RGBColor}[0.301961, 0.34902, 0.701961] \}, \{ \text{RGBColor}[0.24458, 0.5999, 0] \}, \{ \text{RGBColor}[0.980392, 0.0196078, 0.356863] \},$
 $\{ \text{RGBColor}[0.588235, 0.411765, 0.494118] \} \}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{ "X", "u[X, T]" \},$
 PlotLegend $\rightarrow \{ " \phi = 0", " \phi = 1", " \phi = \sqrt{2}", " \phi = 2", " \phi = 3", " \phi = 4", " \phi = 5", " \phi = 6", " \phi = 7" \},$
 LegendPosition $\rightarrow \{0.94, -0.5\}, \text{LegendSize} \rightarrow \{0.5, 1\}, \text{LegendShadow} \rightarrow \{0, 0\}$

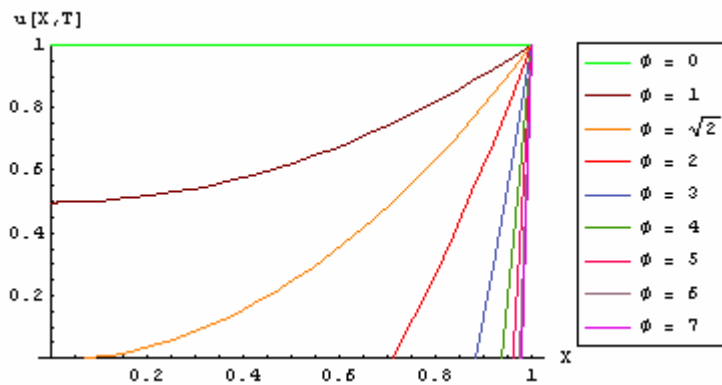


Figura 19 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 15$.

Como pode ser observado, a variação do comportamento das curvas perde a intensidade com o passar do tempo a medida que o sistema vai tendendo ao regime permanente.

Para $T = 50$ foi gerada a figura 20.

```

Table[ $\frac{1}{2} \left[ 2 + \left( -\frac{X}{\sqrt{50}} \right)^2 + 50 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left( -\frac{X}{\sqrt{50}} \right)^2}{4} \right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 50} \right] \right]$ ,
{ $\phi$ , 0, 7, 1}]

{1,  $\frac{1}{2} \left[ 2 - \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 4 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 9 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 16 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 25 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 36 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 49 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ 

Plot[ $\{1, \frac{1}{2} \left[ 2 - \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 + \left( -\frac{X}{\sqrt{50}} \right)^2 + 50 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left( -\frac{X}{\sqrt{50}} \right)^2}{4} \right] - \right.$ 
 $\left. (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 50} \right] \right]$ ,

 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 4 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 9 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 16 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 25 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 36 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ,
 $\frac{1}{2} \left[ 2 - 49 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{200} \right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[ \{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{200} \right] \right]$ ], {X, 0, 1},
PlotStyle -> {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
{RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
{RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X,T]"},
PlotLegend -> {" $\phi = 0$ ", " $\phi = 1$ ", " $\phi = \sqrt{2}$ ", " $\phi = 2$ ", " $\phi = 3$ ", " $\phi = 4$ ", " $\phi = 5$ ", " $\phi = 6$ ", " $\phi = 7$ "},
LegendPosition -> {0.94, -0.5}, LegendSize -> {0.5, 1}, LegendShadow -> {0, 0}]

```

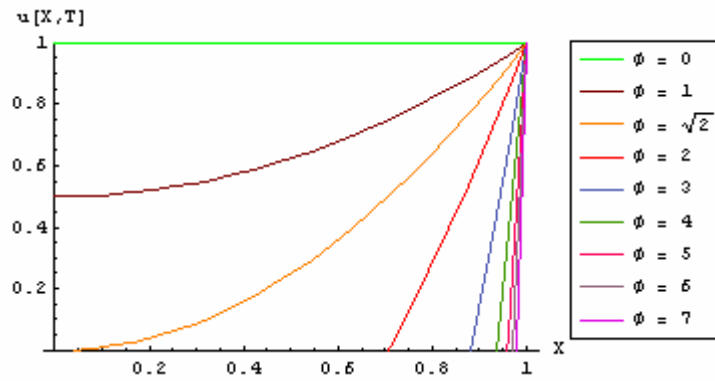


Figura 20 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 50$.

Na Figura 20 o processo está quase estabilizado, com a curva para $\phi = 1,4142$ apresentando um valor próximo do nulo para a concentração adimensional no centro da partícula.

Para $T = 100$ foi gerada a Figura 21.

$$\text{Table}\left[\frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{100}}\right)^2 + 100 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{100}}\right)^2}{4}\right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 100}\right]\right], \{\phi, 0, 7, 1\}\right]$$

$$\left\{1, \frac{1}{2}\left[2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 4X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 9X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 16X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 25X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 36X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right], \frac{1}{2}\left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 49X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right]\right\}$$

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{1}{2}\left(2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right)\right\},\right.$$

$$\frac{1}{2}\left(2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{100}}\right)^2 * 100 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{100}}\right)^2}{4}\right] -\right.$$

$$\left. (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 * 100}\right]\right),$$

$$\frac{1}{2}\left(2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right),$$

$$\frac{1}{2}\left(2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right),$$

$$\frac{1}{2}\left(2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right),$$

$$\frac{1}{2}\left(2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right),$$

$$\frac{1}{2}\left(2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right),$$

$$\frac{1}{2}\left(2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{400}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{400}\right]\right)\}, \{X, 0, 1\},$$

PlotStyle \rightarrow {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
 {RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
 {RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange \rightarrow {0, 1}, AxesLabel \rightarrow {"X", "u[X,T]"},
 PlotLegend \rightarrow {" $\phi = 0$ ", " $\phi = 1$ ", " $\phi = \sqrt{2}$ ", " $\phi = 2$ ", " $\phi = 3$ ", " $\phi = 4$ ", " $\phi = 5$ ", " $\phi = 6$ ", " $\phi = 7$ "},
 LegendPosition \rightarrow {0.94, -0.5}, LegendSize \rightarrow {0.5, 1}, LegendShadow \rightarrow {0, 0}]

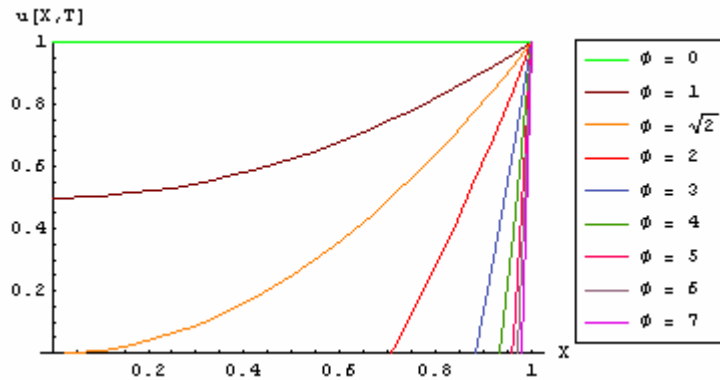


Figura 21 - Comportamento da concentração adimensional para T=100.

Para $T = 150$ foi gerada a Figura 22.

$$\text{Table}\left[\frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{150}}\right)^2 + 150 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{150}}\right)^2}{4}\right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 150}\right]\right], \right. \\ \left. \{\phi, 0, 7, 1\}\right]$$

$$\left\{1, \frac{1}{2}\left[2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \right. \\ \frac{1}{2}\left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right]\right]$$

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{1}{2}\left[2 - \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \right. \\ \left. \frac{1}{2}\left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{150}}\right)^2 + 150 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{150}}\right)^2}{4}\right] - \right. \right. \\ \left. \left. (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{4 + 150}\right]\right]\right], \\ \left. \frac{1}{2}\left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \right. \\ \frac{1}{2}\left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right], \\ \frac{1}{2}\left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{1}{600}\right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ}\left[\{1, 1\}, \left\{\frac{3}{2}, 2\right\}, \frac{X^2}{600}\right]\right]\right], \{X, 0, 1\}, \\ \text{PlotStyle} \rightarrow \{\{\text{RGBColor}[0, 1, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.501961, 0, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0.501961, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0, 0]\}, \\ \{\text{RGBColor}[0.301961, 0.34902, 0.701961]\}, \{\text{RGBColor}[0.24458, 0.5999, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.980392, 0.0196078, 0.356863]\}, \\ \{\text{RGBColor}[0.588235, 0.411765, 0.494118]\}\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{X, u[X, T]\}, \\ \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 \{0.94, -0.5\}, \text{LegendSize} \rightarrow \{0.5, 1\}, \text{LegendShadow} \rightarrow \{0, 0\}\}$$

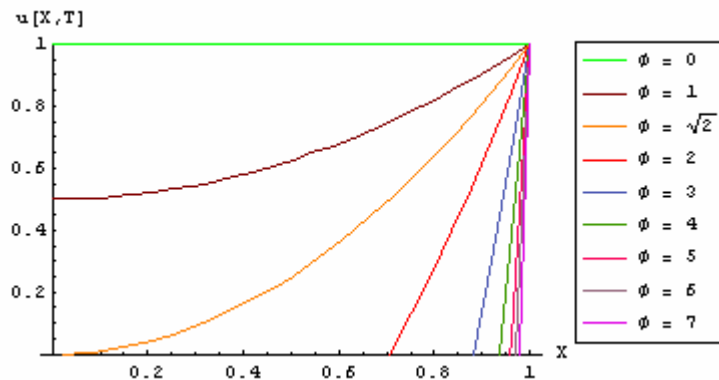


Figura 22 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 150$.

Aqui o processo exibe um comportamento praticamente estável.

Para $T = 200$ foi gerada a Figura 23.

Table $\left[\frac{1}{2} \left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{200}} \right)^2 + 200 * \phi^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{200}} \right)^2}{4} \right] - \phi^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 200} \right] \right], \right.$

$\left. \{\phi, 0, 7, 1\} \right]$

$\left\{ 1, \frac{1}{2} \left[2 - \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right], \right.$

$\frac{1}{2} \left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right] \}$

Plot $\left[\left\{ 1, \frac{1}{2} \left[2 - \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right], \right.$

$\frac{1}{2} \left[2 + \left(-\frac{X}{\sqrt{200}} \right)^2 + 200 * (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{200}} \right)^2}{4} \right] - \right.$

$\left. (1.4142)^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{4 * 200} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 4 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 4 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 9 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 9 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 16 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 16 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 25 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 25 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 36 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 36 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right],$

$\frac{1}{2} \left[2 - 49 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{1}{800} \right] + 49 X^2 \text{HypergeometricPFQ} \left[\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}, \frac{X^2}{800} \right] \right], \{X, 0, 1\},$

PlotStyle $\rightarrow \{\{\text{RGBColor}[0, 1, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.501961, 0, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0.501961, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0, 0]\},$

$\{\text{RGBColor}[0.301961, 0.34902, 0.701961]\}, \{\text{RGBColor}[0.24458, 0.5999, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.980392, 0.0196078, 0.356863]\},$

$\{\text{RGBColor}[0.588235, 0.411765, 0.494118]\}\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{ "X", "u[X,T]" \},$

PlotLegend $\rightarrow \{ " \phi = 0", " \phi = 1", " \phi = \sqrt{2}", " \phi = 2", " \phi = 3", " \phi = 4", " \phi = 5", " \phi = 6", " \phi = 7" \},$

LegendPosition $\rightarrow \{0.94, -0.5\}, \text{LegendSize} \rightarrow \{0.5, 1\}, \text{LegendShadow} \rightarrow \{0, 0\}$

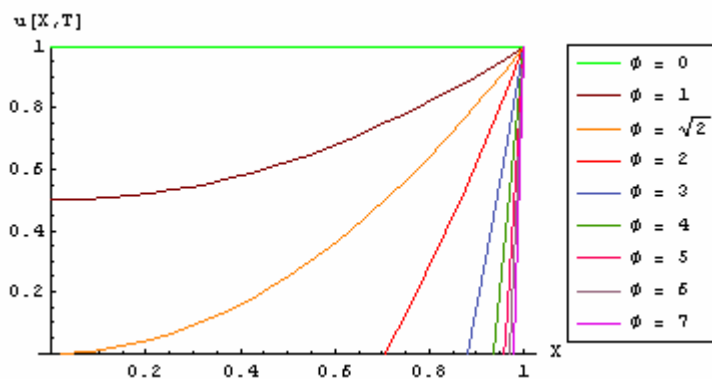


Figura 23 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 200$.

Para $T = 200$ a curva para $\phi = 1,4142$ praticamente se encontra no centro da partícula para concentração nula, portanto pode ser dito que o sistema se encontra estabelecido.

Traçando agora uma curva para $T = 300$ utilizando apenas o valor do $\phi = 1,4142$ na Figura 24, têm-se:

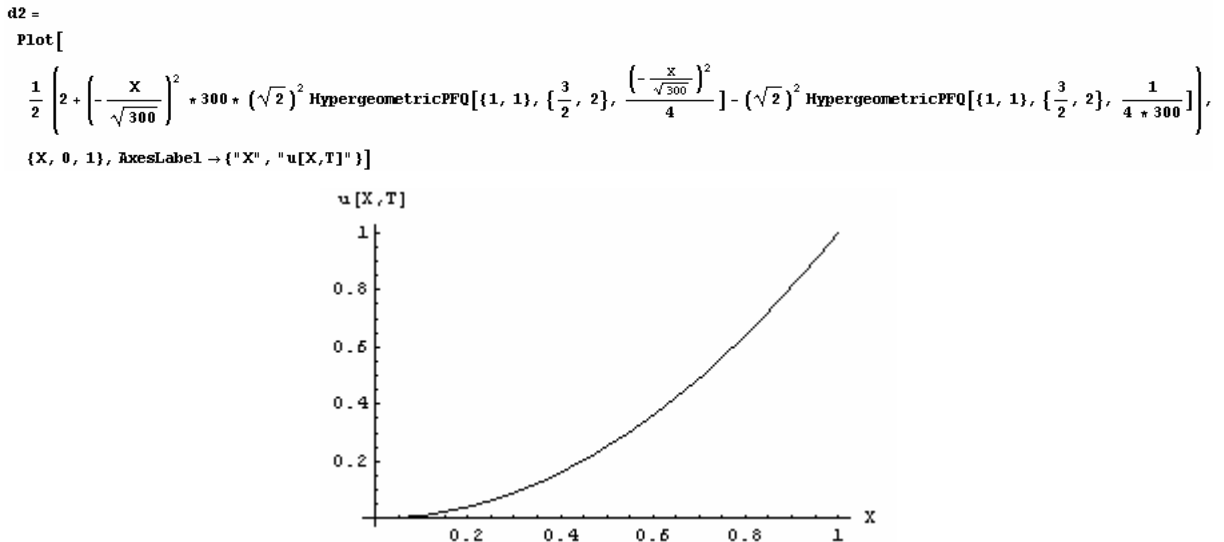
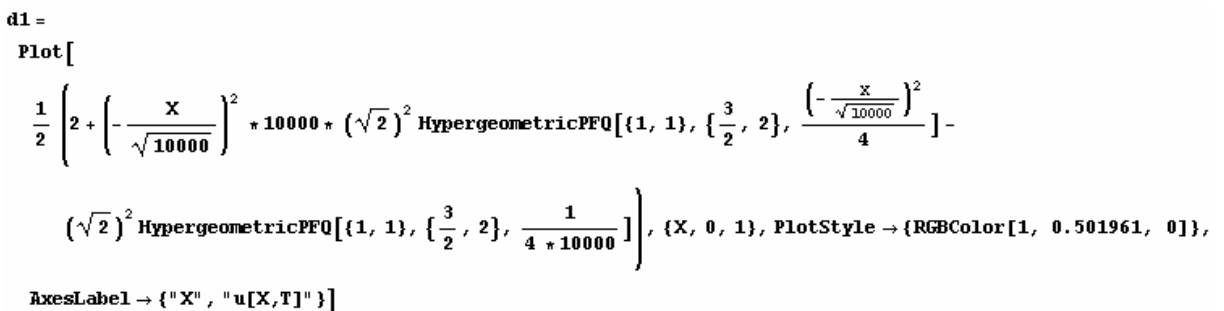


Figura 24 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 300$ e $\phi = 1,4142$.

Traçando uma extrapolação para $T = 10000$, somente para o $\phi = 1,4142$ na Figura 25, pode-se fazer uma comparação entre essas duas curvas através do comando “Show”, com o intuito de mostrar que o sistema atingindo o regime permanente:



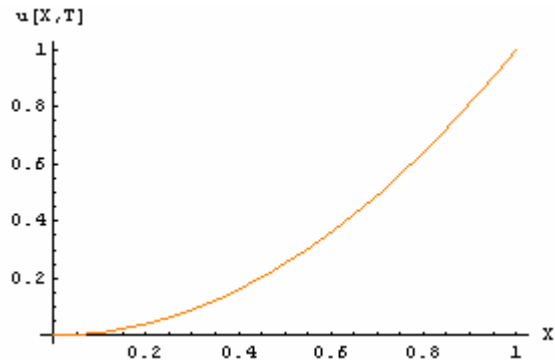


Figura 25 - Comportamento da concentração adimensional para $T = 10000$ e $\phi = 1,4142$.

Show[d1, d2]

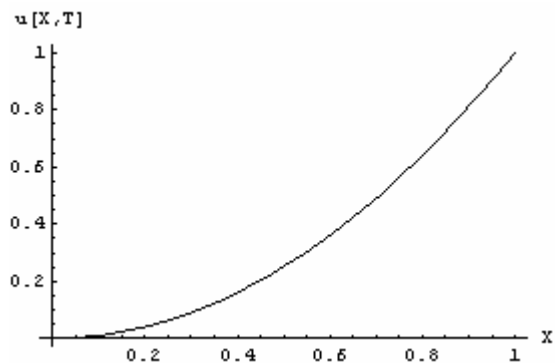


Figura 26 - Comparação das curvas para $T = 300$ e $T = 10000$.

As duas curvas na figura 26 são coincidentes, o que mostra que o sistema estabilizou.

Agora será feita a comparação entre o regime permanente e o regime transiente aqui estudado com o intuito de compará-los.

Será gerada então a Figura 27 contendo uma curva para o $\phi = 1,4142$ no regime permanente utilizando a equação obtida por GRANATO e QUEIROZ (2002):

$$u[X] \rightarrow \frac{1}{2} \left[2 - (1.4142)^2 + 2 \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{(1.4142)} \right) (1.4142)^2 - 2 \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{(1.4142)} \right) X (1.4142)^2 + X^2 (1.4142)^2 \right]$$

$$h1 = \text{Plot} \left[\frac{1}{2} \left[2 - (1.4142)^2 + 2 \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{(1.4142)} \right) (1.4142)^2 - 2 \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{(1.4142)} \right) X (1.4142)^2 + X^2 (1.4142)^2 \right], \{X, 0, 1\} \right]$$

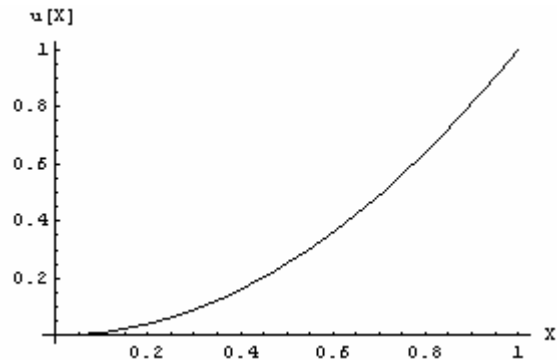


Figura 27 - Comportamento da concentração adimensional para o $\phi = 1,4142$ em regime permanente.

Será construído agora o gráfico comparativo entre as duas curvas na Figura 28.

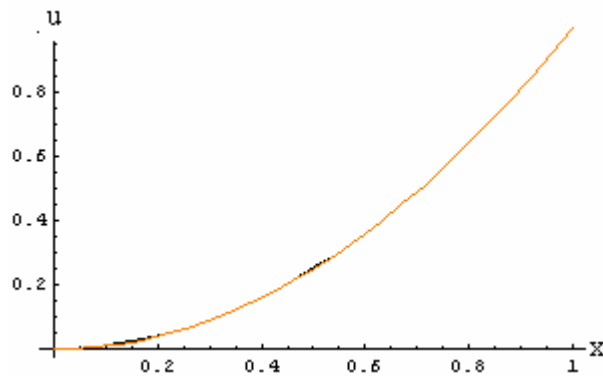


Figura 28 - Comparação entre o regime permanente e o regime transiente em $T = 300$ para $\phi = 1,4142$.

Pode-se observar que as curvas são coincidentes, fato que mostra a evolução do comportamento transiente até o regime permanente e a aplicabilidade do modelo matemático do núcleo morto para regime transiente, uma vez que ele atinge o estado estacionário obtido por GRANATO (2003).

Agora será mostrada a evolução da curva para $\phi = 1,4142$ no tempo na Figura 29:

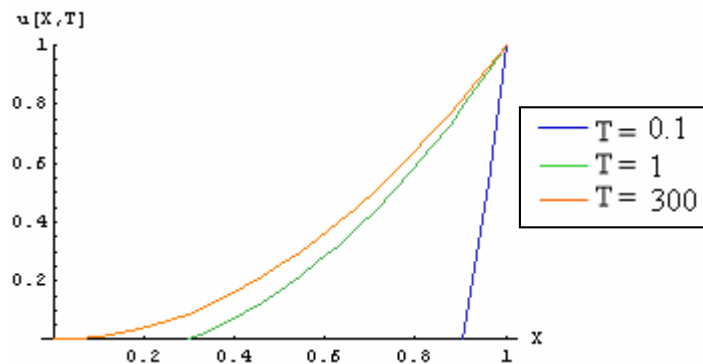


Figura 29 – Evolução da curva no tempo para módulo de Thiele de valor 1,4241.

Como foi dito anteriormente, entre $T = 0,01$ e $T = 2$, por exemplo, há uma grande variação no comportamento das curvas, os reagentes vão se deslocando cada vez mais para o interior da partícula. A velocidade com que o fenômeno ocorre diminui com o passar do tempo adimensional, por exemplo, entre $T = 15$ e $T = 50$, ou seja, leva-se um maior intervalo de tempo para haver uma mudança significativa no processo a medida que ele vai tendendo ao regime permanente.

3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO NÚCLEO MORTO PARA REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

De modo semelhante para a reação de ordem zero, o modelo segue diferenciando-se apenas no seguinte trecho:

$$R_A''' = -K_1 C_A \quad (55)$$

Portanto, a equação diferencial parcial que descreve o fenômeno de reação-difusão assume a seguinte forma, após serem inseridas as variáveis adimensionais:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} = \frac{\partial u}{\partial T} + \phi^2 u \quad (56)$$

A aplicação do método de Boltzmann permanece da mesma forma, o que implica no resultado abaixo:

$$\frac{d^2 C}{ds^2} - \frac{1}{2}s \frac{dC}{ds} = T\phi^2 C \quad (57)$$

Agora é possível utilizar o programa “Mathematica 5.2”.

3.5 RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE PRIMEIRA ORDEM ATRAVÉS DO PROGRAMA MATHEMATICA

Mantendo-se as mesmas condições, foi obtida a solução para a PDE para reação de ordem um e em seguida foram geradas as famílias de curvas para cada tempo, como segue abaixo:

$$u[X, T] \rightarrow \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[T\phi^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{T}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[T\phi^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4T}\right]} \quad (58)$$

Para $T = 0,01$ foi gerada a Figura 30.

$$\text{Table}\left[\frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[0.01 * \phi^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{X}{\sqrt{0.01}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[0.01 * \phi^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 0.01}\right]}, \{\phi, 0, 7, 1\}\right]$$

$$\left\{1., 3.69564 \times 10^{-9} \text{Hypergeometric1F1}\left[0.01, \frac{1}{2}, 25. X^2\right], 8.26998 \times 10^{-10} \text{Hypergeometric1F1}\left[0.04, \frac{1}{2}, 25. X^2\right], 3.0646 \times 10^{-10} \text{Hypergeometric1F1}\left[0.09, \frac{1}{2}, 25. X^2\right], 1.34411 \times 10^{-10} \text{Hypergeometric1F1}\left[0.16, \frac{1}{2}, 25. X^2\right], 6.30274 \times 10^{-11} \text{Hypergeometric1F1}\left[0.25, \frac{1}{2}, 25. X^2\right], 3.02925 \times 10^{-11} \text{Hypergeometric1F1}\left[0.36, \frac{1}{2}, 25. X^2\right], 1.46272 \times 10^{-11} \text{Hypergeometric1F1}\left[0.49, \frac{1}{2}, 25. X^2\right]\right\}$$

```

Plot[{1., 3.695635319197665`*^-9 Hypergeometric1F1[0.01`,  $\frac{1}{2}$ , 25.`X^2],
Hypergeometric1F1[0.01*(1.4142)^2,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.01}})^2}{4}$ ]
Hypergeometric1F1[0.01*(1.4142)^2,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4+0.01}$ ] 8.269977169685389`*^-10 Hypergeometric1F1[0.04`,  $\frac{1}{2}$ , 25.`X^2],
3.0645975664227585`*^-10 Hypergeometric1F1[0.09`,  $\frac{1}{2}$ , 25.`X^2], 1.3441067759994384`*^-10 Hypergeometric1F1[0.16`,  $\frac{1}{2}$ , 25.`X^2],
6.302737808931496`*^-11 Hypergeometric1F1[0.25`,  $\frac{1}{2}$ , 25.`X^2], 3.029252525330536`*^-11 Hypergeometric1F1[0.36`,  $\frac{1}{2}$ , 25.`X^2],
1.4627215804472495`*^-11 Hypergeometric1F1[0.49`,  $\frac{1}{2}$ , 25.`X^2]}, {X, 0, 1},
PlotStyle -> {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
{RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
{RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X,T]"}

```

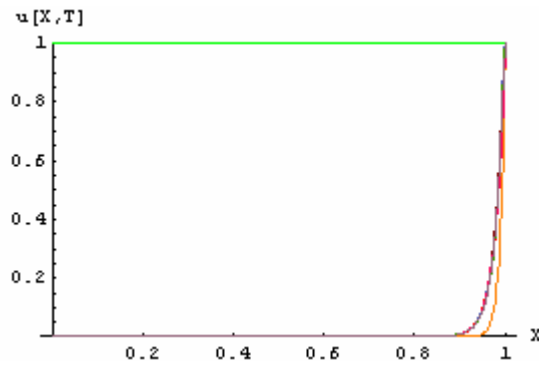


Figura 30 - Comportamento da concentração adimensional para reação de ordem um e $T = 0,01$.

Na Figura 30 todas as curvas, com exceção da curva de $\phi = 0$, encontram-se coincidentes, o reagente ainda está se difundindo para dentro da partícula catalítica, a reação ainda ocorre somente na próxima a superfície.

Para $T = 0,1$ foi gerada a Figura 31.

```

Plot[{1,  $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ,  $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ,
 $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ,  $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ,  $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ,
 $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ,  $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ,  $\frac{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{(-\frac{X}{\sqrt{0.1}})^2}{4}]}{\text{Hypergeometric1F1}[0.1 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+0.1}]}$ ],
{X, 0, 1}, PlotStyle -> {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
{RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
{RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange -> {0, 1}, AxesLabel -> {"X", "u[X,T]"},
PlotLegend -> {"phi = 0", "phi = 1", "phi = sqrt(2)", "phi = 2", "phi = 3", "phi = 4", "phi = 5", "phi = 6", "phi = 7"}, LegendPosition -> {0.94, -0.5},
LegendSize -> {0.5, 1}, LegendShadow -> {0, 0}]

```

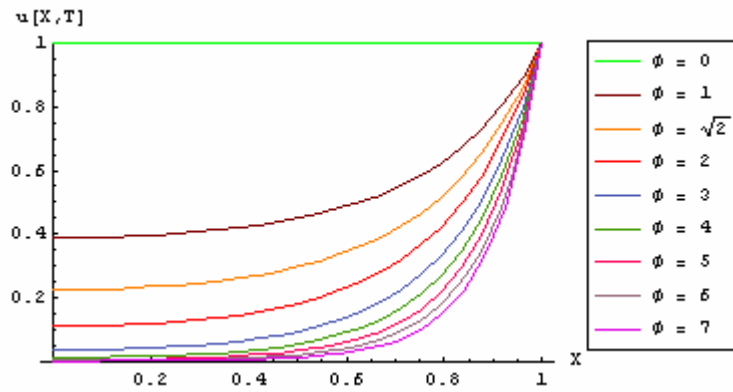


Figura 31 - Comportamento da concentração adimensional para reação de ordem um e $T = 0,1$.

Na Figura 31 o reagente já atingiu pontos mais interiores do catalisador, pode ser observado que todas as curvas atingem o centro da partícula catalítica, ou seja, não há núcleo morto neste caso.

A ampliação do gráfico da Figura 31 feita na Figura 32 mostra com detalhes os perfis de concentração nos intervalos $0 < X < 0,2$ para valores do módulo de Thiele entre 4 e 7, confirmando que a concentração jamais se anula mesmo para grandes valores do módulo de Thiele.

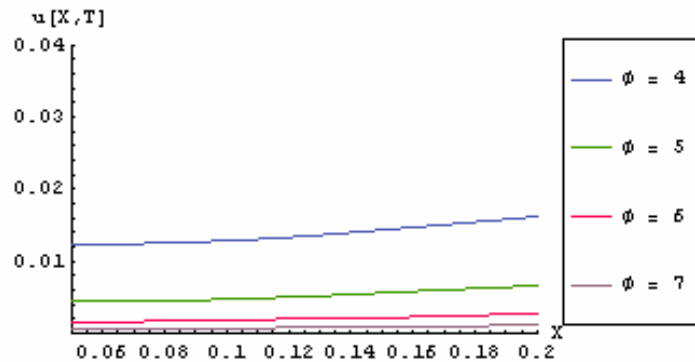


Figura 32 – Zoom dos perfis de concentração adimensional para $T = 0,1$

Para $T = 1$ foi gerada a Figura 33.

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{1}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[1 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+1}\right]}\right\}, \{X, 0, 1\},$$

PlotStyle → {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
 {RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
 {RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange → {0, 1}, AxesLabel → {"X", "u[X,T]"},
 PlotLegend → {"φ = 0", "φ = 1", "φ = √2", "φ = 2", "φ = 3", "φ = 4", "φ = 5", "φ = 6", "φ = 7"}, LegendPosition → {0.94, -0.5},
 LegendSize → {0.5, 1}, LegendShadow → {0, 0}]

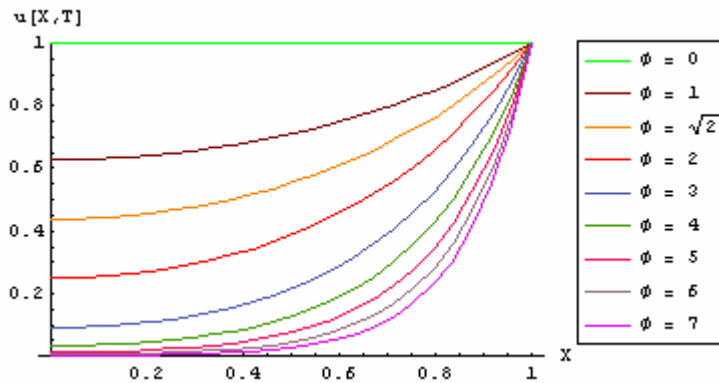


Figura 33 – Comportamento da concentração para reação de ordem um e $T = 1$.

Entre $T = 0,1$ e $T = 1$ houve uma mudança no comportamento das curvas. De modo semelhante ao caso de ordem zero, o reagente vai se difundindo para pontos mais interiores da partícula com o passar do tempo.

De forma semelhante à Figura 31, será feita uma ampliação do gráfico na Figura 33, assim tem-se a Figura 34.

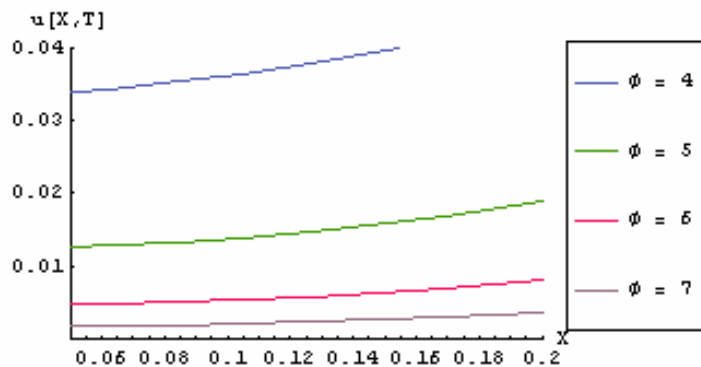


Figura 34 – Ampliação do gráfico da Figura 33.

Novamente nota-se a ausência do núcleo morto.

Para T = 3 foi gerada a Figura 35.

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]}, \right.$$

$$\frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]}, \right.$$

$$\left. \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[3 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 3}\right]} \right\}, \{X, 0, 1\},$$

PlotStyle → {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
 {RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
 {RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange → {0, 1}, AxesLabel → {"X", "u[X,T]"},
 PlotLegend → {"φ = 0", "φ = 1", "φ = √2", "φ = 2", "φ = 3", "φ = 4", "φ = 5", "φ = 6", "φ = 7"}, LegendPosition → {0.94, -0.5},
 LegendSize → {0.5, 1}, LegendShadow → {0, 0}]

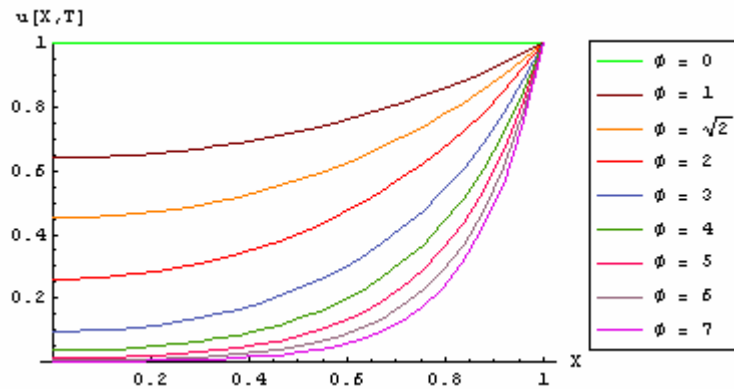


Figura 35 - Comportamento da concentração adimensional para reação de ordem um e T = 3.

Para T = 9 foi gerada a Figura 36.

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]}, \right.$$

$$\frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]}, \right.$$

$$\left. \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{\left(-\frac{x}{\sqrt{9}}\right)^2}{4}\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[9 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4 * 9}\right]} \right\}, \{X, 0, 1\},$$

PlotStyle → {{RGBColor[0, 1, 0]}, {RGBColor[0.501961, 0, 0]}, {RGBColor[1, 0.501961, 0]}, {RGBColor[1, 0, 0]},
 {RGBColor[0.301961, 0.34902, 0.701961]}, {RGBColor[0.24458, 0.5999, 0]}, {RGBColor[0.980392, 0.0196078, 0.356863]},
 {RGBColor[0.588235, 0.411765, 0.494118]}}, PlotRange → {0, 1}, AxesLabel → {"X", "u[X,T]"},
 PlotLegend → {"φ = 0", "φ = 1", "φ = √2", "φ = 2", "φ = 3", "φ = 4", "φ = 5", "φ = 6", "φ = 7"}, LegendPosition → {0.94, -0.5},
 LegendSize → {0.5, 1}, LegendShadow → {0, 0}]

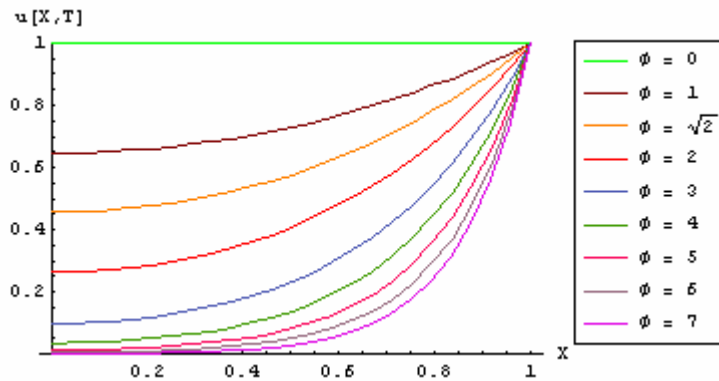


Figura 36 - Comportamento da concentração adimensional para reação de ordem um e $T = 9$.

Para $T = 9$ o sistema já está quase em regime permanente.

Para $T = 15$ foi gerada a Figura 37.

$$\text{Plot}\left[\left\{1, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 1^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 1^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 1.4142^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 2^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 2^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 3^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 3^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 4^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 4^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 5^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 5^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 6^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 6^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}, \frac{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 7^2, \frac{1}{2}, \left(\frac{-X}{\sqrt{15}}\right)^2\right]}{\text{Hypergeometric1F1}\left[15 * 7^2, \frac{1}{2}, \frac{1}{4+15}\right]}\right\},$$

$\{X, 0, 1\}$, PlotStyle \rightarrow $\{\{\text{RGBColor}[0, 1, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.501961, 0, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0.501961, 0]\}, \{\text{RGBColor}[1, 0, 0]\},$
 $\{\text{RGBColor}[0.301961, 0.34902, 0.701961]\}, \{\text{RGBColor}[0.24458, 0.5999, 0]\}, \{\text{RGBColor}[0.980392, 0.0196078, 0.356863]\},$
 $\{\text{RGBColor}[0.588235, 0.411765, 0.494118]\}\}$, PlotRange \rightarrow $\{0, 1\}$, AxesLabel \rightarrow $\{X, u[X, T]\}$,
 PlotLegend \rightarrow $\{\phi = 0, \phi = 1, \phi = \sqrt{2}, \phi = 2, \phi = 3, \phi = 4, \phi = 5, \phi = 6, \phi = 7\}$, LegendPosition \rightarrow $\{0.94, -0.5\}$,
 LegendSize \rightarrow $\{0.5, 1\}$, LegendShadow \rightarrow $\{0, 0\}$

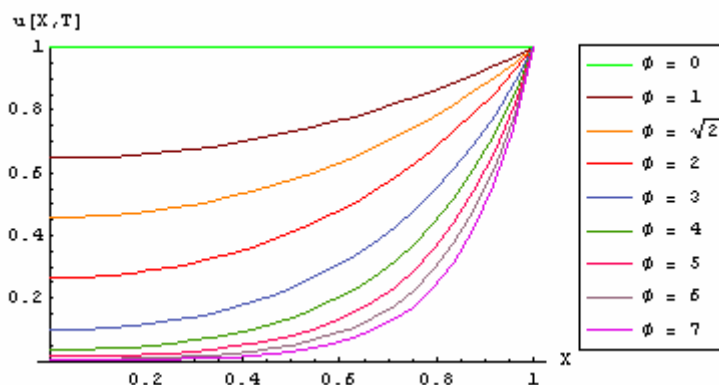


Figura 37. Comportamento da concentração adimensional para reação de ordem um e $T = 15$.

Como pode ser observado, o avanço do processo em direção ao regime permanente ocorreu com pequenas variações no comportamento das curvas. Para $T = 15$ o sistema já se

encontra em regime permanente, ou seja, para reações de primeira ordem o sistema entra em equilíbrio em um menor intervalo de tempo quando comparado com reações de ordem zero.

Fazendo uma comparação com os resultados obtidos por GRANATO e QUEIROZ (2002b) e GRANATO (2003), pode-se observar que os resultados obtidos tanto para reação de ordem zero como para reação de ordem um são coerentes.

4 CONCLUSÕES

Para uma partícula catalítica porosa na forma de uma placa plana infinita e para reação química de ordem zero, para regime isotérmico e transiente foram obtidas as curvas que representam os perfis da concentração no tempo e no espaço, uma para cada valor do módulo de Thiele, que se modificam com o passar do tempo adimensional T . Nestes casos o núcleo morto ocorre para valores do módulo de Thiele maiores que $\sqrt{2}$.

Para um determinado valor do módulo de Thiele, com o passar do tempo, o comportamento tende a se estabilizar com o aumento gradativo da taxa de difusão proporcional ao aumento da taxa de reação até atingir o equilíbrio, que pode ser observado quando a curva para $\phi = 1,4142$ tende a uma configuração para a qual a concentração adimensional será nula no centro da partícula. A partir deste ponto o sistema está em equilíbrio e o comportamento da curva não se modifica mais.

O sistema começa a entrar em equilíbrio, praticamente, a partir de $T = 100$, mas, rigorosamente, somente se estabiliza em valores para $T > 200$, como por exemplo, em $T = 300$. Isto fica explícito quando é feita a simulação para $T = 10000$ e posterior comparação entre ambos.

Na análise comparativa da distribuição da concentração para o módulo de Thiele já estabilizado em $T = 300$ e o comportamento para o regime permanente, verificou-se que os comportamentos são idênticos, fato que mostra a aplicabilidade do método empregado para a solução do problema de determinação do núcleo morto para placa plana em regime transiente.

Para uma partícula catalítica porosa na forma de uma placa plana infinita e para reação de primeira ordem foi possível observar a ausência do núcleo morto, conforme resultados da literatura. O processo ocorre de forma rápida, e seu avanço rumo ao equilíbrio é pequeno, havendo apenas uma pequena variação. O processo tende ao equilíbrio quando a curva para $\phi = \sqrt{2}$ atinge o valor de 0,459956 para a concentração adimensional em $X = 0$, praticamente, para $T = 9$.

Comparando os resultados obtidos para reações de ordem zero e um com trabalhos anteriores, observa-se a aplicabilidade do método de Boltzmann para a resolução do problema de determinação do núcleo morto, bem como a utilização do programa Mathematica no cálculo de problemas de reação-difusão.

Para trabalhos futuros é sugerida a abordagem de outras geometrias como cilíndrica e esférica, bem como a abordagem de cinéticas mais complexas.

REFERÊNCIAS

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

BENNETT, C. O. MYERS, J. E. *Fenômenos de transporte – quantidade de movimento, calor e massa*. São Paulo: Editora Mcgraw – Hill, 1978.

CHRISTOFFEL, E. *Laboratory Studies of Heterogeneous Catalytic Processes*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1989.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. 2º ed., London: Oxford University Press, 1975.

CRANK, J. *Free and Moving Boundary Problems*. 2º ed., London: Oxford University Press, 1984.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3º ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. *Chemical reactor analysis and design*. New York: John Wiley & Sons, 1990

GARCIA-OCHOA, F.; ROMERO, A. *The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions* – AIChE Journal, vol.34, nº11, p.1916-1918, 1988.

GRANATO, M. A.; QUEIROZ, L. C. *O núcleo morto para uma reação química de ordem zero em uma partícula catalítica na forma de uma lâmina infinita*. In: JORNADA 2002 – JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E DE PÓS-GRADUAÇÃO DA FEG, 2002, Guaratinguetá. Anais da Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação da FEG, 2002a.

GRANATO, M. A.; QUEIROZ, L. C. *Núcleo morto em catalisadores porosos: Solução de um caso particular empregando o Mathematica*. In: V ERCAT 2002 – V Encontro Regional de Catalise, Maringá 2002b.

GRANATO, M. A.; *Modelagem Matemática e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos para Geometrias Clássicas* 108 f. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL. Lorena.2003.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis – A Practical Approach*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

HOLLAND, C. D.; ANTHONY R. G. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice-Hall,1979.

LEIGHTON, E. S.; DONALD, R. P. *Fenômenos de transporte*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1988.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. New York: John Wiley & Sons, 1974.

PENEIREIRO, J. B. *Reações Catalíticas Heterogêneas – Existência do Núcleo Morto*. São Carlos. 1994. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos.

ROSA, A. P. V. *Modelagem Matemática e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos para Reações de Ordens Fracionárias* 58 f. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL. Lorena.2005.

VERNIER-PIRO, S.; MEE C. V. D. *Dead Cores for Time Dependent Reaction-diffusion e Equations*. Dipartimento di Matematica, Università di Cagliari. Cagliari, Italy. Elsevier Science, 2001.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: VCH, 1997.

WALLAS, S. M. *Modeling with Differencial Equation in Quimical Engineering*. Boston: Butterwork – Heinemann, 1991.

WELTY, J. R. WICKS, C. E.; WILSON, R. E. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. New York: John Wiley e Sons, 1976

ANEXO A – LISTA DE TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

OLIVEIRA, F. A. D., QUEIROZ, L. C. Fenômenos De Reação – Difusão: Determinação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos na Forma Cilíndrica e para Reação de Ordem Zero. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E DE PÓS-GRADUAÇÃO DA FEG, 2004*, Guaratinguetá. Anais da Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação da FEG, 2004.

OLIVEIRA, F. A. D., QUEIROZ, L. C. *Nucleo Morto em Catalisadores Porosos na Forma Cilíndrica e para Reação de Ordem Zero. In: II Mostra de Iniciação Científica e Projetos de Estágio realizado no Centro Universitário Salesiano de São Paulo, Lorena, 2004.*

OLIVEIRA, F. A. D., QUEIROZ, L. C. *Nucleo Morto em Catalisadores Porosos de Forma Cilíndrica e para Reação de Ordem Zero. In: “IV Encontro Latino de Pós-Graduação realizado na Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, pág. 204, 2004.*

OLIVEIRA, F. A. D., QUEIROZ, L. C. Estudo do Fenômeno de Difusão em Regime Transiente . *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E DE PÓS-GRADUAÇÃO DA FEG, 2004*, Guaratinguetá. Anais da Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação da FEG, 2005.

OLIVEIRA, F. A. D., QUEIROZ, L. C. Estudo do Fenômeno de Difusão em Regime Transiente. *In: “V Encontro Latino de Pós Graduação realizado na Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, pág. 172, 2005.*