

A APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE EMDEN-FOWLER E DO SOFTWARE MATHEMATICA EM PROBLEMAS DE DIFUSÃO E REAÇÃO

¹ João Batista Barbosa, ² Ricardo Mello, ³ Luiz Carlos de Queiroz

^{1 2 3} EEL-Escola de Engenharia de Lorena-USP/Dequi, Rodovia Itajubá-Lorena, km 74,5-CEP 12600-970-Lorena-SP-Brasil, ¹gissica1@terra.com.br, ²lar05@uol.com.br, ³queiroz@dequi.fauenquil.br

Resumo - Núcleo morto é definido como sendo a região de uma partícula catalítica porosa onde não ocorre reação química devido à concentração do reagente ser nula nos pontos dessa região. A proposta deste trabalho consiste em abordar o núcleo morto em uma partícula catalítica porosa para ordens fracionárias de reação química, utilizando a equação de Emden-Fowler na análise do problema. A equação de Emden-Fowler tem grande aplicação nas áreas da Física, Matemática e Físico-Química, por apresentar interessantes propriedades matemáticas. O software Mathematica é usado nas simulações do módulo de Thiele crítico e do fator de efetividade crítico para o intervalo de 0 a 1 para a ordem de reação.

Palavras-chave: Núcleo Morto, Modulo de Thiele Crítico, Fator de Efetividade Crítico

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

O estudo da velocidade das reações é chamado de cinética química. Na cinética química, interessa-se pelos estágios intermediários da reação química, os detalhes das mudanças que átomos e moléculas sofrem durante as reações. Estes detalhes ajudam a esclarecer o grande intervalo de velocidades de reações observado e são usados para idealizar maneiras de influenciar estas velocidades. Velocidade de reação (média) é a mudança de concentração dos reagentes, ou o aparecimento do produto dividido pelo intervalo de tempo no qual a mudança ocorre (Cremasco, 1998).

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de reação sem ser consumido durante o processo. Desenvolve um importante papel na manutenção de um meio ambiente mais saudável através da destruição de poluentes (como os catalisadores automóveis) e através de processos industriais mais limpos com menor quantidade de subprodutos. Numa reação catalisada, soma-se o ganho econômico com a contribuição para a qualidade de vida. O catalisador é classificado como homogêneo, se esta presente na mesma fase que os reagentes, e heterogêneo, se esta presente numa fase diferente daquela dos reagentes. Nos processos heterogêneos as reações químicas exigem a presença de, pelo menos, duas fases para ocorrerem numa certa velocidade (Levenspiel, 2000). Dentre os processos catalíticos heterogêneos os de maior importância são os que empregam, principalmente, catalisadores sólidos. Além do comportamento catalítico específico, os sólidos têm a vantagem de possuírem maior estabilidade térmica, além de vantagens adicionais

para o processo químico (vários estágios de separação são eliminados, a corrosão do equipamento é minimizada e o prospecto de poluição do ambiente é menor). Outro aspecto atrativo é que eles são aplicáveis a uma larga faixa de condições operacionais. A catálise heterogênea está intimamente ligada à adsorção de moléculas de uma fase fluida (gás ou líquido) na superfície de um sólido. Todos os sólidos têm a propriedade de fixar (adsorver) em sua superfície as moléculas, os átomos e os íons que se encontram ao seu redor. A adsorção é um processo espontâneo que ocorre, sempre que uma superfície sólida é exposta a um gás ou a um líquido. Mais precisamente podemos definir adsorção como sendo o enriquecimento de um dado fluido, ou o aumento da densidade desse fluido na vizinhança da interface. A dessorção é o processo inverso da adsorção.

As partículas catalíticas porosas são utilizadas para aumentar a área disponível de contato com os reagentes, aumentando o número de sítios ativos para a adsorção e reação química na superfície catalítica. Quanto mais porosa for a estrutura da partícula catalítica maior será o número de sítios ativos disponíveis, porém há um limite relativo à resistência mecânica do material (Rosa, 2005). Em casos importantes da catálise heterogênea, o catalisador tem a forma de um grão poroso e os reagentes precisam difundir-se em seu interior para que a reação química ocorra. Quando a taxa de reação é pequena comparada com a taxa de difusão, o tamanho do grão não representa problema para que a concentração em pontos mais interiores seja pouco diferente da concentração dos pontos na superfície.

Caso a reação ocorra muito mais rapidamente que a difusão, o sistema pode entrar em equilíbrio

antes mesmo que os reagentes tenham-se difundido por toda a partícula catalítica. Nesse caso aparecerá uma região no interior da partícula catalítica onde nunca ocorrerá a reação, chamada Núcleo Morto. Nem todo catalisador será reacionalmente ativo e, portanto, o rendimento da reação será baixo (Aris, 1975, Granato, 2003).

A equação de Emden-Fowler tem grande aplicação nas áreas da Física, matemática e Físico-Química, por apresentar interessantes propriedades matemáticas (Berkovich, 1997).

Etapas Envolvidas no Mecanismo de Difusão e Reação

As etapas envolvidas no mecanismo de uma reação química que ocorre em uma camada de gás adsorvido por uma superfície no interior de uma partícula catalítica sólida porosa são dadas por meio da seguinte seqüência de eventos (Granato, 2003):

1. Difusão dos reagentes da fase fluida até a superfície externa do catalisador (difusão externa).
2. Difusão dos reagentes da superfície externa do catalisador ao interior da partícula através dos poros (difusão interna).
3. Adsorção dos reagentes, da fase fluida no interior dos poros, na superfície interna (sítios ativos).
4. Reação química na superfície catalítica.
5. Dessorção de produtos, da superfície catalítica.
6. Difusão dos produtos do interior dos poros até a superfície externa do catalisador.
7. Difusão dos produtos da superfície externa do catalisador até a fase fluida.

A difusão de reagentes e a reação química em uma partícula catalítica porosa, quando ocorrem para ordens de reação maiores que 1 constituem casos conceitualmente diferentes daqueles que ocorrem para ordens menores que 1. As reações de ordens fracionárias são pouco estudada. A maioria dos trabalhos sobre núcleo morto é para reações de ordem zero e somente poucos consideram outras ordens de reação. As ordens de reação fracionárias refletem a complexidade do mecanismo de reação química, como, por exemplo, da oxidação em fusão da heterogeneidade dos sítios ativos do eletrodo, sendo freqüentes em eletrodos de óxidos metálicos, segundo Andrade et al. (2001).

Modelagem Matemática do Núcleo Morto

Com base nas equações de transporte e de cinética, é conveniente abordar o problema de uma forma adimensional e estabelecer as condições de contorno para que a velocidade de reação varie junto com a concentração e também com a posição dentro da partícula catalítica.

Considera-se uma reação química, irreversível e em regime isotérmico e permanente ocorrendo em uma partícula catalítica porosa, na forma de uma lâmina plana infinita, do tipo:



Partindo-se da equação da continuidade molar para o soluto (A) em coordenadas retangulares dada pela Equação 1 (Cremasco, 1998):

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

onde C_A - Concentração do Reagente A
t - Tempo

$\vec{\nabla}$ - Operador Nabla

N_A - Fluxo Molar Global de A, referenciado a eixos estacionários

R_A - Taxa de Reação Química

e de acordo com as seguintes hipóteses:

• Regime permanente:

$$\partial C_A / \partial t = 0;$$

• Fluxo unidimensional:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = \frac{dN_{Ax}}{dx}$$

que aplicadas, tem-se a Equação 2:

$$\frac{dN_{Ax}}{dx} = R_A \quad (2)$$

A equação 3 descreve o fluxo do reagente A no interior da partícula catalítica porosa:

$$N_{Ax} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dx} \quad (3)$$

onde N_{Ax} - fluxo molar global de A referenciado ao eixo estacionário x

D_{ef} - difusividade efetiva

A taxa de reação é dada pela Equação 4:

$$R_A = -k_s C_A^n \quad (4)$$

onde k_s - coeficiente de transferência de massa

R_A - taxa de reação química adimensional

Substituindo 3 e 4 em 2, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{k_s}{D_{ef}} C_A^n \quad (5)$$

Definindo a coordenada de posição adimensional $X=x/L$ e a concentração adimensional $C=C_A/C_{AS}$, tem-se a Equação 6:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \phi^2 C^n \quad (6)$$

A equação 6 representa o modelo matemático do núcleo morto em regime isotérmico, para uma lâmina plana infinita e ordem de reação n.

Onde:

$$\phi^2 = \frac{k_s L^2}{D_{ef} C_s^{1-n}}$$

O parâmetro ϕ^2 é o quadrado do módulo de Thiele e representa a relação entre a taxa de

reação pela taxa de difusão. Para reações isotérmicas de ordem zero é possível a existência do núcleo morto, desde que ϕ seja maior do que o ϕ^c , o que significa, processos com reações rápidas ou catalisadores com difusividade baixa. ϕ^c é o valor a partir do qual ocorrerá núcleo morto. O Módulo de Thiele é grande quando os efeitos de difusão são importantes, seja por causa do tamanho da partícula (dimensão característica, L, grande), da velocidade da reação (R grande) ou da velocidade da difusão (D_{ef} pequeno). Generalizando o modelo matemático para se trabalhar com qualquer geometria clássica, tem-se a Equação 7:

$$X^{1-\alpha} \frac{d}{dX} \left(X^{\alpha-1} \frac{dC}{dX} \right) = \phi^2 C^n \quad (7)$$

onde:

α é o fator geométrico correspondente à forma geométrica da partícula,

X é a coordenada adimensional de posição,

C é a concentração adimensional do reagente,

ϕ é o módulo de Thiele.

Na Tabela 1 são apresentados os fatores geométricos α e suas respectivas formas geométricas clássicas.

Tabela 1-Formas geométricas (Granato,2003)

Forma geométrica da partícula catalisadora	α
Lâmina plana infinita	1
Cilindro infinito	2
Esfera	3

De acordo com Garcia-Ochoa e Romero (1998), a Equação 7 pode ser modificada considerando-se que exista uma possível diferença de temperaturas entre a superfície da partícula e o fluido. Essa modificação se dá através da multiplicada da derivada da lei de Arrhenius, Equação 8.

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT_s} \right) \quad (8)$$

onde E_a – energia de ativação,

k_0 – constante de velocidade, e

R – constante universal dos gases.

Efetuada-se as modificações na equação 7, segundo a lei de Arrhenius, onde T_s é a temperatura da superfície adimensionalizada, com as seguintes condições de contorno (que também são válidas para equação 7), tem-se a Equação 9 (Caso especial da equação de Emden-Fowler):

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

c.c.1: $X=0 \quad dC/dX=0 \quad (9a)$

c.c.2: $X=1 \quad dC/dX = Bi_M(1 - CS) \quad (9b)$

onde Bi_M é o número de Biot mássico

($Bi_M = k \delta / D_{ef}$).

O número de Biot mássico representa a relação entre a resistência interna à difusão de um determinado soluto no meio em que se intenta estudar o fenômeno de transferência de massa e a resistência à convecção mássica associada ao meio externo que envolve o primeiro (Cremasco,1998).

A condição de contorno 2 se deve ao fato de que na superfície da partícula catalítica o fluxo de transferência de massa por convecção ser igual àquele por difusão.

Na Equação 9, γ é o número de Arrhenius, dado por:

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

onde T_s - temperatura na superfície

E – energia de ativação

R – constante dos gases

A Equação de Emden-Fowler, conforme Berkovich (1997) é dada pela Equação 10:

$$y'' + \frac{a}{X} y' + bX^{m-1} y^n = 0 \quad (10)$$

onde:

m, a, b são parâmetros da equação.

Comparando-se as Equações 8 e 10, tem-se:

$$a = \alpha - 1,$$

$$b = -\phi^2 \exp(\gamma - \gamma/T_s)$$

$$m = 1.$$

Conforme (Berkovich,1997), a Equação de Emden-Fowler (Equação 10) ao ser reduzida a uma forma autônoma apresentará, como solução a Equação 11:

$$y = X^{(1+m)/(1-n)} \delta \quad (11)$$

Substituindo os valores de 10a, 10b e 10c em 11, obtém-se a solução particular para a Equação 9, dada pela Equação 12:

$$C = C_s X^\mu \quad (12)$$

onde

$$\mu = \frac{2}{1-n}$$

Segundo Garcia-Ochoa e Romero (1998), esta solução particular da Equação de Emden-Fowler é válida para valores de ordens de reação química no intervalo $-1 < n < 1$. Para reações químicas de ordens zero e um, a Equação 9 pode ser resolvida analiticamente. Porém, só é possível quando se considera que $\phi = \phi^c$,

consequentemente pode-se calcular o valor do módulo de Thiele crítico, valor a partir do qual ocorrerá núcleo morto, utilizando a Equação de Emden-Fowler, obtém-se a Equação 13 (Rosa,2005):

$$\phi^c = \sqrt{\frac{4n + 2\alpha(1-n)}{(1-n)^2}} \quad (13)$$

Com o software Mathematica foram simulados os valores do módulo de Thiele crítico para o intervalo de 0 a 1 para a ordem de reação, para as diversas geometrias, conforme a Figura 1.

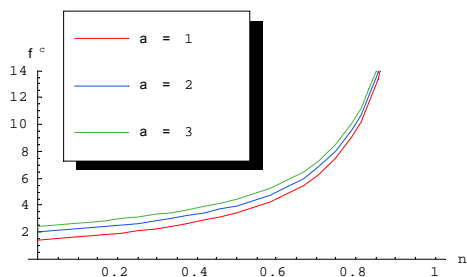


Figura 1 – Módulo de Thiele Crítico em função da Ordem de Reação.

Também, a partir da Equação de Emden-Fowler pode-se obter a Equação 17 (Rosa,2005), que descreve o comportamento de um outro parâmetro que influencia no comportamento do núcleo morto, o fator de efetividade crítico.

$$\eta^c = \frac{\alpha(1-n)}{(2n + \alpha(1-n))}$$

O fator de efetividade informa o efeito que a taxa da difusão exerce na taxa de reação química numa partícula, e é definido como sendo a razão entre a taxa real de reação química e a taxa de reação química considerada nas condições da superfície externa da partícula catalítica, variando de 0 a 1.

Com o software Mathematica foram simulados os valores do fator de efetividade crítico para o intervalo de 0 a 1 para ordem de reação, para as diversas geometrias, conforme a Figura 2.

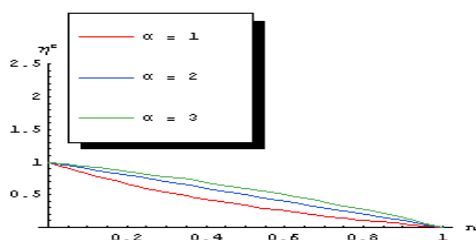


Figura 2-Fator de Efetividade Crítico em função da Ordem de Reação.

Conclusões

Partindo da equação de Emden-Fowler foi possível determinar as equações que permitem calcular os valores críticos do módulo de Thiele (valor a partir do qual ocorrerá núcleo morto) e do fator de efetividade para ordens de reação variando no intervalo de 0 a 1, para as geometrias clássicas da partícula catalítica porosa e através do software Mathematica foram simulados os valores críticos e os respectivos gráficos.

Referências

- ANDRADE, A R et al. eletroxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO₂-Quím.Nova, vol. 24,n,1,2001.43-46p.
- ANDRADE Jr., JS,; FILOCHE,M.; SAPOVAL,B. Analytical Europhysics Letters.Preprint,2000. Disponível em <http://www.Arxiv.Org/pdf/Condmat/0012258>
- ARIS,R.The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction of Permeable Catalysts – vol.1.Oxford:Clarendon Press,1975.444p.
- BERKOVICH,L,M.The Generalized Emden-Fowler Equation – Symmetry in Nonlinear Mathematical Physics,vol.1,1997.Didática e Científica,1989.321p
- CREMASCO,M,A Fundamentos de Transferência de Massa.Campinas:Ed.Unicamp,1998.471p.
- GARCIA-OCHOA,F.;ROMERO,A.The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions – AIChE Journal,vol.34,n11 ,1998,1916-1918p .CIM Centro Internacional de Matemática.
- GRANATO,M.A.Modelagem e Simulação do Núcleo Morto Em Catalisadores Porosos com Geometrias Clássicas Lorena – SP .2003. 108p . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faenquil.
- LEVENSPIEL,O.Engenharia das Reações Químicas. 3^o ed.Edgar Blucher,200.584p.
- ROSA,A.P.V.Modelagem Matemática e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos para Reações de Ordens Fracionárias. Lorena-SP .2005.58p.Dissertação(Mestrado em Engenharia Química) Faenquil.