INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

# Modelos de reação-difusão com atividade catalítica

Thiago Gomes de Mattos

Orientador: Prof. Fábio David Alves Aarão Reis

Março de 2010

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

# Modelos de reação-difusão com atividade catalítica

THIAGO GOMES DE MATTOS

Orientador: Prof. Fábio David Alves Aarão Reis

Março de 2010

Tese apresentada ao INSTITUTO DE FÍSICA da UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE, como requisito parcial para a obtenção do grau de DOUTOR EM FÍSICA.

# Thanks go to...

Agradeço, acima de tudo, a mim mesmo, pois já dizia o poeta: “Agora eu sei, sem mim eu não sou ninguém”.

Ao Fábio, meu muito obrigado pela orientação notavelmente responsável e produtiva. Espero que este vínculo profissional que se estabeleceu ao longo desses quatro anos se mantenha por muito mais tempo.

À minha família, Rogério, Kátia e Sophia por tudo o que fizeram e têm feito por mim. Sem o incondicional apoio deles, eu não chegaria a lugar algum. De fato, eu nem teria nascido. Lembranças também à Tia Cleusa e ao Gustavo.

À Ingrid, pela mulher maravilhosa que é. Pelo amor, carinho, companheirismo e amizade. E paciência em casa. Você é uma santa.

Aos tantos e grandes amigos do Departamento de Física da UFMG, onde eu sempre me sinto em casa. Obrigado à turma da ~~lama~~ cerveja (99 maioria!). Obrigado ao Zé Guilherme e ao Allbens por deixarem a porta da “casa” sempre aberta.

Aos amigos da UFF: Flávio, Tiago, Nuno e Márcio Argollo, só pra citar alguns poucos. Ao Renato Pesca pela constante vigília em prol do bom funcionamento das nossas máquinas.

Aos amigos Queijos Maravilha, turma da pesada. Amigos de verdade. Muito obrigado pelos grandes momentos de bebelança e alegria infinita.

Aos bons e velhos(!) amigos de BH. Esse povo é bom demais da conta.

Aos muitos amigos conquistados (alguns reconquistados) nesses anos de Rio de Janeiro. Seba, Ana Raquel, Ju, Flávio, Alejo et al. Muito difícil, quiçá impossível, enumerar todos. Ao apê do Flamengo, titânico e hercúleo, palco de tão gloriosas batalhas.

Ao Clube Atlético Mineiro, Galo forte vingador. Pelas glórias já conquistadas e pelas muitas outras que ainda virão. O nosso time é imortal!

Ao Chat(o), a sala de café virtual mais legal da internet. À Listinha de M.,

por tão inspiradores debates e suas infames piadas.

Ao Google, pela onisciência. Sem você, a informação não existe.

*And last, but not least...* Obrigado à CAPES pela bolsa e ao CNPq pelo financiamento da minha visita ao *Laboratoire d'Electrochimie, chimie des interfaces et modélisation pour l'énergie* (Paris - França), onde tive o prazer de participar de interessantes e produtivas discussões com o Jean-Pierre Badiali e Dung di Caprio, que muito bem me acolheram por dois meses.

"Vencer, vencer, vencer: este é o nosso ideal!"

# Sumário

**RESUMO** **iii**

**ABSTRACT** **iv**

**Apresentação** **1**

**1 Fundamentos** **3**

1.1 Reações Químicas . . . . . 3

1.2 Catálise Heterogênea . . . . . 10

1.2.1 Modelos cinéticos . . . . . 11

1.3 Transições de fase de não-equilíbrio . . . . . 14

1.3.1 O primeiro modelo de Schlögl . . . . . 14

1.3.2 O modelo ZGB . . . . . 17

**2 Modelo cinético para reações catalisadas** **20**

2.1 Introdução . . . . . 20

2.2 O modelo . . . . . 22

2.2.1 Definição . . . . . 22

2.2.2 Solução analítica . . . . . 26

2.3 Resultados . . . . . 30

2.3.1 Efeitos da mobilidade dos reagentes e da geometria dos catalisadores . . . . . 31

2.3.2 Efeitos da temperatura . . . . . 33

2.4 Conclusões e discussão . . . . . 40

**3 Transições de fase e cruzamentos em modelos de reação-difusão com desativação de catalisadores** **43**

3.1 Reação de armadilhamento com desativação . . . . . 44

3.1.1 Introdução: o problema da reação de armadilhamento . . . . . 44

3.1.2 O modelo com desativação . . . . . 46

3.1.3 Escala para tempos longos . . . . . 48
3.1.4 Escala de cruzamento . . . . . 51
3.2 Reação bimolecular de aniquilação com desativação . . . . . 53
3.2.1 Escala para tempos longos . . . . . 55
3.2.2 Escala de cruzamento . . . . . 58
3.3 Conclusões e discussão . . . . . 59

**Conclusão** **62**

# Resumo

Modelos de reação-difusão receberam muita atenção nas últimas décadas devido ao seu grande potencial para aplicações em diversas áreas da Física, Química e Engenharia Química, bem como em processos industriais. Esses modelos fora do equilíbrio termodinâmico visam uma conexão entre os níveis micro e macroscópico. Eles podem incorporar diversos mecanismos importantes como difusão, reação, desorção e adsorção, fornecendo informações sobre a eficiência de um processo (e.g. taxas de conversão) e podendo auxiliar na compreensão de resultados experimentais. Na introdução desta tese, discutiremos alguns desses modelos, como o consagrado modelo ZGB para a oxidação do monóxido de carbono, $CO$. No restante, daremos ênfase aos trabalhos originais produzidos ao longo deste doutorado, mostrando como modelos simples de reação-difusão com atividade catalítica podem apresentar resultados como dependências não-triviais da taxa de conversão com a temperatura e a geometria do catalisador suportado e a existência de transições de fase de não-equilíbrio quando consideramos a redução da atividade catalítica por envenenamento.

# Abstract

Reaction-diffusion models have received much attention in the last decades due to its great potential for applications in various fields of Physics, Chemistry and Chemical Engineering, as well as in industrial processes. These models aim at a conection between the micro and macroscopic levels and incorporate mechanisms such as diffusion, reaction, desorption and adsorption, providing information on the efficiency of a process (e.g. conversion rates), and may help to understand of experimental results. First, this thesis will discuss some of these models, such as the ZGB model for the oxidation of carbon monoxide, $CO$. Subsequently we will focus on our own work, showing how simple reaction-diffusion models with catalytic activity may yield results such as non-trivial dependence of conversion rate ont temperature and geometry of a supported catalyst, and the existence of non-equilibrium phase transitions in a model with catalyst deactivation by poisoning.

# Apresentação

Ao longo do século passado, a Física tem se tornado uma ciência bastante interdisciplinar com o desenvolvimento de importantes trabalhos na sua fronteira com outras áreas de conhecimento, como a Biologia, a Economia, a Química, as Ciências Sociais e as Engenharias.

Esta tese reforça essa tendência, pois se encontra na confluência da Física com a Química e a Engenharia Química. Basicamente, o assunto deste trabalho consiste na aplicação de métodos e modelos da Física Estatística a problemas em Catálise Heterogênea, tema de enorme interesse devido à enorme gama de aplicações industriais e ao grande interesse científico em se entender seus mecanismos fundamentais.

Modelos microcinéticos (*kinetic models*) constituem uma importante ferramenta dentro deste panorama. Eles podem incluir mecanismos importantes como difusão, reação, adsorção e desorção, fornecendo informações sobre taxas de conversão e concentrações de reagentes. Esses modelos avançam em relação a modelos clássicos, como equações de taxa e campo médio, pois podem lidar com flutuações locais e heterogeneidades dos meios.

No Cap.1 faremos uma revisão geral de temas que servem como base para os capítulos subsequentes. Discutiremos inicialmente os principais aspectos envolvendo reações químicas, destacando as questões mais relevantes e as grandezas de interesse. Em seguida abordaremos o tema da Catálise Heterogênea, focando aspectos estruturais de catalisadores suportados, que são estruturas comuns em laboratórios e indústrias que trabalham com catálise. Também discutiremos um modelo estatístico que mostra como os modelos microcinéticos se aplicam a esse tipo de problema. Finalmente introduziremos o tema das transições de fase de não-equilíbrio, analisando dois importantes modelos que apresentam essa característica: o primeiro modelo de Schlögl e o modelo ZGB.

No Cap.2 introduziremos um modelo microcinético para reações em catalisadores suportados, que inclui aspectos geométricos importantes desses sistemas e mecanismos físico-químicos como difusão, reação, adsorção e desorção. O modelo será resolvido analiticamente e comparado com simulações. A solução será analisada através do estudo do comportamento da taxa de conversão em termos da mobilidade dos reagentes, da geometria do sistema e da temperatura (a partir de expressões de Arrhenius para as taxas microscópicas). Ao final do capítulo, apresentaremos as conclusões dessa parte do trabalho e discutiremos alguns aspectos relevantes do mesmo.

No Cap.3 trataremos de modelos de reação-difusão com atividade catalítica que incluem desativação dos catalisadores. Dois mecanismos de reação serão considerados: reações unimoleculares e bimoleculares de mesma espécie. Será mostrado que dois comportamentos assintóticos são observados, dependendo dos valores escolhidos para os parâmetros do modelo: um em que o número de reagentes decai continuamente a zero e outro em que um número finito de reagentes sobrevive após a completa desativação dos catalisadores. Será mostrado também que, na transição entre essas duas fases, os sistemas se comportam segundo a dinâmica de reações bimoleculares de espécies distintas, tanto no caso das reações unimoleculares quanto no das reações bimoleculares de mesma espécie. A dinâmica nas proximidades da criticalidade também será analisada. Ao final do capítulo, discutiremos as conclusões dessa parte do trabalho.

Ao final, resumiremos os principais resultados e apresentaremos as conclusões gerais da tese.

# Capítulo 1

# Fundamentos

## 1.1 Reações Químicas

Reações químicas estão presentes em incontáveis âmbitos da natureza. Como exemplos desse amplo espectro podemos citar as reações químicas que ocorrem no interior de estrelas, em organismos vivos, na atmosfera terrestre, nas indústrias e em laboratórios de ciências (Biologia, Química, Física, etc.). Essa gigantesca classe de fenômenos possui portanto uma importância desmedida na vida dos seres humanos, não só pelo simples fato de o nosso organismo ser um complexo arranjo de inúmeras reações químicas, mas também pelo fato de fazermos uso constante de produtos químicos em nosso dia-a-dia, que vão desde o resultado de um bom preparo culinário até itens de higiene pessoal.

No estudo das reações químicas duas questões fundamentais a serem consideradas são [1]:

**(I) quais são as transformações que resultarão do processo reativo**?

**(II) quão rapidamente ocorrerão essas transformações**?

De um ponto de vista extremamente simplista, uma reação química é um processo que transforma um conjunto de *reagentes* em um conjunto de *produtos*. Sob esse prisma, uma reação química pode ser representada por uma equação de reação do tipo

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \cdots + \nu_{N_r} R_{N_r} \quad \xrightarrow{k_{\mathrm{r}}} \quad \mu_1 P_1 + \mu_2 P_2 + \cdots + \mu_{N_p} P_{N_p} \quad , \tag{1.1}$$

onde $\{R_i\}$ é um conjunto de $N_r$ espécies reagentes, $\{P_i\}$ é um conjunto de $N_p$ espécies produtos, $k_{\mathrm{r}}$ é a taxa global da reação e a seta indica a direção da reação, que no caso da equação (1.1) é uma reação irreversível. Os coeficientes $\nu_i$ e $\mu_i$ são os *coeficientes estequiométricos* da reação e assumem valores tais que a conservação da quantidade de matéria seja respeitada (Lei de Lavoisier). Reações químicas como (1.1), irreversíveis ou não, são chamadas *reações químicas estequiometricamente simples.* A equação (1.1) também pode ser escrita como

$$\sum_{i=1}^{N} \eta_i A_i \;=\; 0 \quad , \tag{1.2}$$

onde $N$ é o número total de componentes $A_i$ do sistema (incluindo reagentes e produtos) e os coeficientes estequiométricos $\eta_i$ são negativos para os reagentes e positivos para os produtos.

Dificilmente reações químicas ocorrem diretamente sem passos intermediários, de forma que uma reação geralmente consiste em uma cadeia de *reações intermediárias*, que por sua vez podem ser divididas em *etapas elementares.* Reações intermediárias, que podem ser escritas na forma (1.1), ocorrem entre componentes intermediários que surgem, atingem uma determinada concentração e finalmente desaparecem do sistema, possuindo sobrevida, atividade reativa e concentração comparáveis às dos produtos e reagentes da reação principal. Por outro lado, cada etapa elementar representa um evento molecular irreversível e também pode ser escrita numa forma semelhante a (1.1), desde que essa representação corresponda exatamente à forma como ocorre no nível molecular.

Consideremos por exemplo a oxidação do metano, $CH_4$, a 700 $K$ e pressão atmosférica [1]:

$$CH_4 + 2O_2 \;\longrightarrow\; CO_2 + 2H_2O \quad . \tag{1.3}$$

A equação (1.3), escrita como está, sugere que há uma interação direta entre as moléculas de metano e de oxigênio no processo de produção das moléculas de gás carbônico e água. Mas na verdade essa reação possui as seguintes reações intermediárias:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O \tag{1.4}$$
$$CH_2O + O_2 \longrightarrow CO + H_2O_2 \tag{1.5}$$
$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \tag{1.6}$$
$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad . \tag{1.7}$$

Por sua vez, cada uma das reações intermediárias é composta por um conjunto de etapas elementares, como é o caso da reação (1.5), que decorre da combinação das seguintes etapas elementares:

$$CHO + O_2 \longrightarrow CO + HO_2 \tag{1.8}$$
$$HO_2 + CH_2O \longrightarrow H_2O_2 + CHO \quad . \tag{1.9}$$

Apesar de ser o estágio mais fundamental de uma cadeia de reações químicas, uma etapa elementar ainda não acontece de forma estritamente direta. É o que diz a *Teoria do Estado de Transição* (TET), que prevê a existência de um estado instável durante o processo de conversão dos reagentes em produtos [2]. Para aclarar essa idéia, consideremos um exemplo simples. Seja a seguinte etapa fundamental de uma reação, que envolve três espécies $A$, $B$ e $C$:

$$AB + C \longrightarrow A + BC \quad . \tag{1.10}$$

Segundo a TET, essa reação ocorre da seguinte forma:

$$AB + C \rightleftharpoons ABC^{\ddagger} \longrightarrow A + BC \quad , \tag{1.11}$$

onde $ABC^{\ddagger}$ representa o *estado de transição*, uma formação molecular instável que possui tempo de vida da ordem de picossegundos (ou menos) e que está em equilíbrio com os reagentes. Na figura 1.1 mostramos esquematicamente o comportamento da energia do sistema no decorrer de uma etapa elementar.

A energia de ativação $\Delta G^*$ é a quantidade de energia necessária para que a reação ocorra. Uma forma de diminuir o valor dessa barreira de energia é fazer o processo se desenvolver na presença de um catalisador. A diferença de energia entre reagentes e produtos está relacionada com uma grandeza termodinâmica chamada *calor da reação*, $\Delta G$, que é a quantidade de energia absorvida por um sistema após

uma reação. Se a reação libera energia, ela é chamada de reação *exotérmica* e $\Delta G < 0$ (caso ilustrado na figura 1.1). Se a reação absorve energia, então dizemos tratar-se de uma reação *endotérmica* e, neste caso, $\Delta G > 0$.

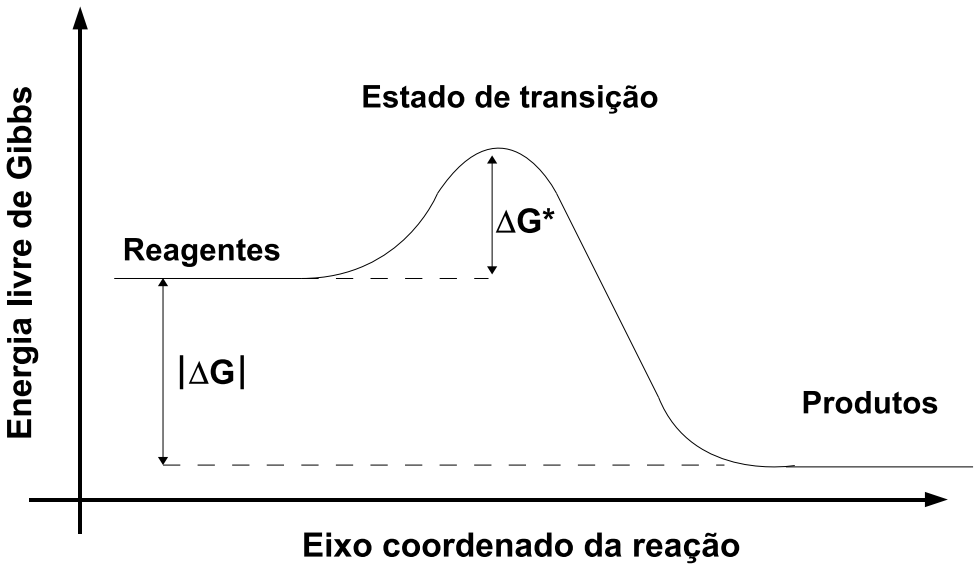


Figura 1.1: *Representação esquemática de uma reação exotérmica, ilustrando o preceito da Teoria do Estado de Transição, que prevê a existência de um estado instável durante o processo de conversão dos reagentes em produtos. Na figura também estão representadas a barreira de energia $\Delta G^*$ a ser superada para que a reação ocorra e o calor da reação, $\Delta G$.*

A grandeza que mede o progresso de uma reação química é a chamada *extensão da reação* $\xi(t)$, uma variável extensiva que é "o número de transformações químicas, tal como indicado pela equação de reação numa escala molecular, dividido pelo número de Avogadro (essencialmente a quantidade de transformações químicas)" [3]. Seja um sistema que não troca massa com o meio e que passa por uma reação química que pode ser representada pela equação (1.2). O número de moles $x_i(t)$ do componente $A_i$ no instante $t$ é dado por

$$x_i(t) = x_i(0) + \eta_i \xi(t) \quad \Longrightarrow \quad \xi(t) = \frac{x_i(t) - x_i(0)}{\eta_i} \quad . \tag{1.12}$$

Essa equação é basicamente uma expressão da Lei das Proporções Definidas (Lei de Proust) [1]. Como $\xi(t)$ é única para uma dada reação, i.e. não depende de $i$, pode-se escrever

$$\frac{x_i(t) - x_i(0)}{\eta_i} = \frac{x_j(t) - x_j(0)}{\eta_j} \tag{1.13}$$

$$\Longrightarrow \quad x_j(t) = x_j(0) + \left(\frac{\eta_j}{\eta_i}\right)[x_i(t) - x_i(0)] \quad , \tag{1.14}$$

ou seja, a partir de uma medida do número de moles $x_i(t)$ de uma espécie $A_i$ no instante $t$, tem-se conhecimento do número de moles de qualquer outro componente $A_j$ nesse mesmo instante.

A extensão da reação também pode ser usada para se definir a *taxa de uma reação*. No caso de sistemas fechados, homogêneos, sob pressão e temperatura uniformes e que passam por uma única reação química que pode ser representada pela equação (1.2), a extensão da reação aumenta monotonicamente com o tempo e a *taxa de reação volúmica* para esse sistema, $\mathcal{K}_r$, pode ser definida como [1]

$$\mathcal{K}_r = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} \quad , \tag{1.15}$$

onde $V$ é o volume do sistema. Utilizando (1.12), a equação (1.15) pode ser reescrita como

$$\mathcal{K}_r = \frac{1}{\eta_i V}\frac{dx_i}{dt} \quad . \tag{1.16}$$

A taxa de reação volúmica $\mathcal{K}_r$ não depende de nenhum componente específico do sistema (reagente ou produto) e é sempre positiva ou, no caso de uma situação de equilíbrio, igual a zero. A taxa de reação volúmica para a espécie $A_i$, definida como

$$\mathcal{K}_r^i = \eta_i \mathcal{K}_r = \frac{1}{V}\frac{dx_i}{dt} \quad , \tag{1.17}$$

tem o mesmo sinal de $\eta_i$ (já que $\mathcal{K}_r \geqslant 0$), ou seja é positiva para produtos e negativa para reagentes, o que faz sentido considerando que reagentes são consumidos e produtos são formados no decorrer de uma reação química.

A taxa de reação volúmica (1.16) também pode ser escrita em termos de concentrações molares globais, $\mathcal{C}_i = x_i/V$, ou seja:

$$\mathcal{K}_r = \frac{1}{\eta_i V}\frac{d}{dt}(\mathcal{C}_i V) = \frac{1}{\eta_i}\left(\frac{d\mathcal{C}_i}{dt} + \frac{\mathcal{C}_i}{V}\frac{dV}{dt}\right) \quad . \tag{1.18}$$

Para reações que não atendem aos pré-requisitos considerados até aqui (sistemas fechados, homogêneos, temperatura e pressão uniformes), outras definições de

taxa de reação devem ser fornecidas. Por exemplo, as muito comuns reações heterogêneas que ocorrem em interfaces entre uma fase sólida e outra gasosa. Nesse caso, a taxa de reação é definida como

$$\mathcal{K}_r = \frac{1}{\mathcal{S}}\frac{d\xi}{dt} \quad , \tag{1.19}$$

onde $\mathcal{S}$ é a área da superfície sólida disponível para a reação (e.g. a área da superfície recoberta com material catalítico).

Consideremos também a situação em que a temperatura não é constante. Neste caso, a taxa de reação para uma reação irreversível pode ser escrita como

$$\mathcal{K}_r = k(T)\mathcal{F}(\mathcal{C}_i) \quad , \tag{1.20}$$

onde $\mathcal{F}(\mathcal{C}_i)$ é uma função que depende da composição do sistema (em termos das concentrações molares $\mathcal{C}_i$) e $k(T)$ é a chamada *constante de taxa* [3].

A dependência da taxa de reação com a composição do sistema pode ser escrita como [1]

$$\mathcal{F} = \prod_i \mathcal{C}_i^{\gamma_i} \quad , \tag{1.21}$$

onde $\gamma_i$ é a *ordem da reação* em relação ao componente $i$ e

$$\varphi = \sum_i \gamma_i \tag{1.22}$$

é a *ordem global da reação*. Quando $\gamma_i = \eta_i$, (1.21) se traduz na *Lei da Ação das Massas* [1, 4], inicialmente proposta pelos noruegueses Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage [5] em 1864 e independentemente pelo holandês Jacobus Henricus van't Hoff [6] em 1877.

Já a dependência da taxa de reação com a temperatura, expressa pela constante de taxa $k(T)$, é dada por

$$k(T) = \mathcal{A}\exp\left(-\frac{E}{\mathrm{k_B}T}\right) \tag{1.23}$$

onde $\mathrm{k_B}$ é a constante de Boltzmann, $\mathcal{A}$ é um pré-fator e $E$ é a energia de ativação, que está relacionada com $\Delta G^*$, da figura 1.1. A equação (1.23) foi proposta também por van't Hoff em 1877, mas só veio ganhar interpretação física 5 anos depois com o

químico sueco Svante August Arrhenius. Por isso, (1.23) é conhecida como *Equação de Arrhenius* [3].

Além da temperatura e da composição do sistema, há outros fatores importantes que influenciam a taxa de reação. Um deles é a natureza do contato entre os reagentes [2]. Por contato entende-se as colisões que ocorrem entre os reagentes, eventos necessários para que a reação possa ocorrer. A Teoria das Colisões [2, 3] trata da frequência das colisões entre reagentes numa solução, que depende não só da concentração dos reagentes mas também de fatores como seção de choque e propriedades de transporte. Dentre as propriedades do meio que influenciam as propriedades de transporte e de reatividade, podemos citar viscosidade, polaridade, homogeneidade e grau de pureza [7].

Dentro dessa discussão é útil definir duas escalas de tempo [4]:

$\boldsymbol{\tau_{\text{diff}}}$ $\longrightarrow$ *Tempo de difusão*, intervalo de tempo típico entre duas colisões consecutivas de espécies reagentes;

$\boldsymbol{\tau_{\text{reac}}}$ $\longrightarrow$ *Tempo de reação*, tempo típico que moléculas reagentes que se encontram no raio de reação levam para executar completamente o processo reativo.

A relação entre esses tempos característicos define duas classes de processos: aqueles *controlados por reação* ($\tau_{\text{reac}} \gg \tau_{\text{diff}}$) e os *controlados por difusão* ($\tau_{\text{reac}} \ll \tau_{\text{diff}}$) [2, 4].

No primeiro caso os reagentes se encontram com grande frequência em relação à taxa de reação. Isso significa que os reagentes visitam uma grande parcela do volume disponível para o sistema antes de reagirem. Essa classe de processos é tratada por *equações de taxa clássicas*, como a equação (1.14), que é uma ferramenta do tipo campo médio, já que ignora flutuações locais nas concentrações dos componentes. Exemplos de processos desse tipo são reações que ocorrem em meios fluidos que são constantemente agitados (*stirred reactors*).

No outro extremo da relação entre $\tau_{\text{reac}}$ e $\tau_{\text{diff}}$ estão os processos controlados por difusão, nos quais os reagentes reagem assim que se encontram pela primeira vez. Esses processos dependem fortemente de propriedades de transporte, bem como das flutuações locais das concentrações dos reagentes. Assim, as propriedades difusivas do sistema alteram drasticamente o andamento e a eficiência do processo (e.g. difusão

em meios fractais ou de baixa dimensionalidade) [4]. Exemplo de sistemas que estão nessa classe são aqueles considerados no estudo da Catálise Heterogênea.

## 1.2 Catálise Heterogênea

Catálise Heterogênea (CH) é um tópico localizado na confluência entre a Física, a Química e a Engenharia Química e muitos processos da indústria química o têm como base. Essencialmente a CH trata do problema das reações químicas que ocorrem em superfícies que contém material catalítico numa fase distinta da dos reagentes. Há muito tempo que este assunto recebe muita atenção devido ao amplo espectro de aplicações em processos industriais [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

Nessa área têm grande importância os catalisadores suportados (*supported catalysts*), sistemas que consistem em partículas metálicas cristalizadas (catalisadores) depositadas na superfície de materiais inertes (suportes). Os metais mais comumente utilizados como material catalítico são metais de transição do grupo da Platina: Rutênio ($Ru$), Ródio ($Rh$), Paládio ($Pd$), Ósmio ($Os$), Irídio ($Ir$) e Platina ($Pt$). Materiais que constituem os suportes geralmente consistem em ligas óxidas como $CeO_2$, $Al_2O_3$, $MgO$ e mica.

Os chamados *catalisadores modelo* são catalisadores suportados frequentemente desenvolvidas com objetivos científicos, para se estudar propriedades Físico-Químicas e geométricas dos materiais. Geralmente são constituídos por superfícies planas de um suporte com arranjos mais ou menos regulares de partículas metálicas, cujos tamanhos podem ser mais ou menos dispersos.

Porém, em aplicações industriais, lidamos frequentemente com os chamados *catalisadores reais* que consistem em estruturas sólidas porosas em cujas paredes internas realiza-se o crescimento dos cristais metálicos. Essa estrutura de poros visa aumentar a superfície ativa por unidade de volume e de massa do composto. Na prática, esses materiais consistem em pequenas pastilhas ou grãos (*pellets*) ou monólitos com um *washcoat* poroso (Fig. 1.2).

Os tamanhos desses poros variam bastante e são mais comumente encontrados entre 2 e 50 $nm$. Também é amplo o espectro de tamanhos para as partículas metálicas, que vai desde alguns átomos até cerca de 100 $nm$, como é o caso dos catalisadores encontrados no sistema de escapamento de veículos automotores a combustão.

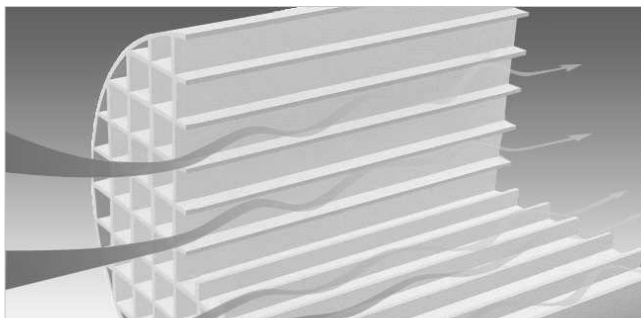

Figura 1.2: *Ilustração de uma estrutura porosa* washcoat*, típica de catalisadores encontrados em sistemas de escapamento de veículos automotores a combustão. Imagem retirada do endereço eletrônico* http://www.namos.de/images/namos_techn_folie3.jpg*, que foi acessado em março de 2010.*

Fatores determinantes na eficiência de um catalisador suportado são propriedades estruturais como tamanho e forma das partículas metálicas, recobrimento superficial de material catalítico, planos cristalinos expostos, propriedades de difusão entre planos cristalinos e interação suporte-metal. Essas propriedades dependem não só da natureza dos materiais mas também do método de fabricação dessas estruturas, dentre os quais podemos citar impregnação, evaporação, deposição química por vapor (*chemical vapor deposition*) e litografia por feixe de elétrons [9].

### 1.2.1 Modelos cinéticos

Modelos cinéticos (*kinetic models*) são ferramentas de enorme importância em CH [8, 13, 14]. Esse modelos se encontram dentro de uma hierarquia de modelos que vão desde cálculos de primeiros princípios até modelos macroscópicos (termodinâmicos) [13], fornecendo informações nas mais variadas escalas de tempo e de comprimento. Esses modelos cinéticos podem contar com características que descrevem processos Físico-Químicos tais como reação, difusão, agregação e desorção, através de regras estocásticas.

A título de ilustração falaremos brevemente do modelo introduzido por Cwiklik e colaboradores [10]. Nesse trabalho, os autores realizaram simulações de Monte Carlo (MC) para dinâmicas de reação-difusão sobre superfícies de catalisadores modelo, representadas por redes bidimensionais com condições periódicas de fronteira, em que os sítios podem ser catalíticos ou inertes. Os sítios catalíticos foram distribuídos em faixas de larguras variáveis, intercaladas por faixas inertes de mesma largura, como

ilustrado na figura 1.3. Distribuições aleatórias de sítios catalíticos também foram consideradas. Essas distribuições têm como objetivo representar a heterogeneidade de catalisadores suportados.

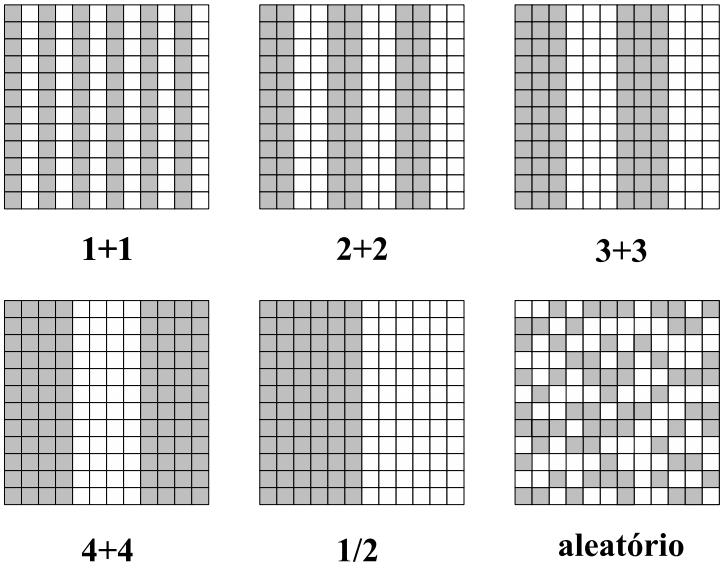


Figura 1.3: *Representação esquemática dos padrões geométricos considerados por Cwiklik e colaboradores em* [10]*, redesenhada do artigo original. Quadrados brancos representam sítios inativos e quadrados em cinza representam sítios catalíticos. A nomenclatura* $L+L$ *se refere à construção com tiras catalíticas de largura* $L$ *separadas por tiras inertes de mesma largura, enquanto* $1/2$ *se refere à configuração em que metade da rede é ocupada compactamente por sítios catalíticos.*

Os autores consideraram o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH)[1], de forma a contemplar os seguintes processos elementares: adsorção e desorção de reagentes, difusão superficial de reagentes adsorvidos, reação química superficial cataliticamente ativada (unimolecular e bimolecular de mesma espécie) e desorção imediata do produto resultante. Esses processos podem ser representados pelo seguinte conjunto de equações:

[1]No mecanismo LH de reação superficial as duas (ou mais) espécies reagentes são adsorvidas e reagem nesta fase. Contrariamente, no mecanismo Eley-Rideal (ER), apenas um dos reagentes está adsorvido e o(s) outro(s) reagente(s) está(ão) na fase gasosa.

$$
\begin{aligned}
A_g &\rightleftharpoons A_{ads} \\
A_{ads} + C &\longrightarrow P_g + C \quad \text{(unimolecular)} \\
2A_{ads} + C &\longrightarrow P_g + C \quad \text{(bimolecular)}
\end{aligned} \tag{1.24}
$$

onde $A$ representa os reagentes, $C$ os sítios catalíticos e $P$ o produto (subscritos $g$ e $ads$ indicam as fases gasosa e adsorvida, respectivamente).

Após o sistema atingir o estado de equilíbrio, os autores estudaram o comportamento da taxa de conversão, do recobrimento total de reagentes e do recobrimento de reagentes nas regiões catalíticas, como funções de parâmetros como as probabilidades de adsorção, de desorção, de difusão e de reação. A dependência dos resultados com a geometria escolhida demonstra que a forma de distribuição do material catalítico tem grande influência na eficiência do processo, como se pode ver na figura 1.4.

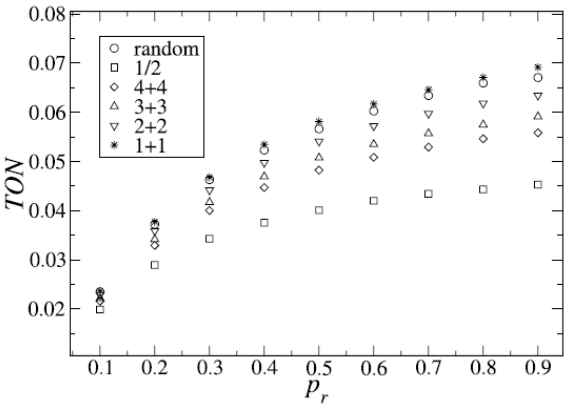


Figura 1.4: *Taxa de conversão TON no estado estacionário em função da probabilidade de reação $p_r$ para o caso da reação unimolecular, considerando as diversas construções geométricas mostradas na Fig. 1.3. Note que para uma dada probabilidade de reação, distribuições mais ordenadas dos sítios catalíticos tornam o processo mais eficiente. Retirada de* [10].

No Capítulo 2 introduziremos um modelo similar a esse. Porém, uma solução analítica exata será fornecida de forma a permitir um estudo mais aprofundado dos papéis da geometria do sistema e de parâmetros como coeficiente de difusão e temperatura, grandezas mais fáceis de se interpretar fisicamente que as probabilidades consideradas no trabalho que acabamos de descrever.

## 1.3 Transições de fase de não-equilíbrio

Transições de fase e fenômenos críticos constituem um consagrado tema em Física Estatística e Termodinâmica, abordando problemas de diversas naturezas como sistemas magnéticos, dinâmicas de população e ciência dos materiais. Essas ferramentas se aplicam a problemas de equilíbrio termomdinâmico mas na natureza são incontáveis os exemplos de situações de não-equilíbrio. Sistemas fora do equilíbrio podem possuir estados estacionários e nesta seção discutiremos brevemente como se pode estender o conceito de transição de fase para adaptá-lo a esse contexto [15].

Para entender como isso é feito, consideremos dois exemplos: o primeiro modelo de Schlögl [4, 16] e o modelo ZGB [17].

### 1.3.1 O primeiro modelo de Schlögl

Sejam as seguintes reações

$$\begin{aligned} A + X &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A + 2X \\ X &\overset{k_2}{\rightarrow} B \quad , \end{aligned} \tag{1.25}$$

onde os $k_i$ correspondem às constantes de taxa de cada uma das reações, $A$ é uma espécie catalisadora (sua concentração $c_A$ permanece constante), $X$ é um reagente e $B$ é o produto final do processo, que não exercerá influência na cinética do problema. Note que, para a primeira equação em (1.25) ocorrer, é necessário que o sistema esteja em contato com um reservatório de moléculas da espécie $X$.

Considerando o processo (1.25) como sendo controlado por reação, podemos escrever a seguinte equação de taxa para a concentração $c(t)$ da espécie $X$,

$$\frac{dc(t)}{dt} = (k_1 c_A - k_2)\, c - k_{-1} c_A c^2 \quad , \tag{1.26}$$

que, a partir de uma reescala do tempo, pode ser reescrita como

$$\frac{dc(t)}{dt} = rc - c^2 \quad , \tag{1.27}$$

onde

$$r \equiv \frac{k_1 c_A - k_2}{k_{-1} c_A} \quad . \tag{1.28}$$

A solução para a equação (1.27) com $r \neq 0$ é

$$c(t) = \frac{r c_0 e^{rt}}{r + c_0 \left(e^{rt} - 1\right)} \quad , \tag{1.29}$$

onde $c_0 \equiv c(t = 0)$ é a concentração inicial da espécie $X$.

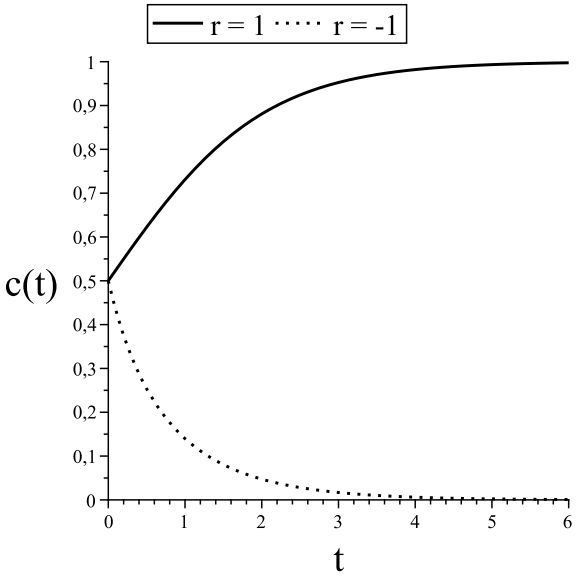


Figura 1.5: *Gráfico da concentração da espécie $X$ como função do tempo para o conjunto de reações* (1.25)*, como solução da equação* (1.27)*. Observa-se duas situações possíveis para a concentração no estado estacionário: uma em que $c(t)$ tende a zero e outra em que $c(t)$ tende a um valor finito, em particular $c(t) \to r$. Essa situação indica uma transição de fase dinâmica.*

Na figura 1.5 mostramos os gráficos da solução para $r > 0$ e $r < 0$ e observamos que $r$ é um parâmetro que determina o comportamento assintótico do sistema, caracterizado pela concentração estacionária $c_s$:

$$\lim_{t \to \infty} c(t) \equiv c_s = \begin{cases} 0 & r \leqslant 0 \\ r & r > 0 \end{cases}$$

$$c(t) \sim t^{-1} \qquad r = 0 \quad . \tag{1.30}$$

Dessa forma podemos distinguir duas fases de acordo com o comportamento assintótico da concentração da espécie $X$: uma em que ela tende a um valor finito (estado ativo) e outra em que ela tende a zero (estado congelado). Na verdade, uma análise inicial mais cuidadosa da equação (1.27) já poderia ter antecipado essas

conclusões sobre o estado estacionário. Fazendo o gráfico de $dc/dt$ versus $c$, pode-se analisar a estabilidade do sistema, como mostrado na figura 1.6-a. Na figura 1.6-b mostramos o gráfico qualitativo de $c_s$ em função de $r$ que mostra a transição entre as duas fases possíveis para o estado estacionário.

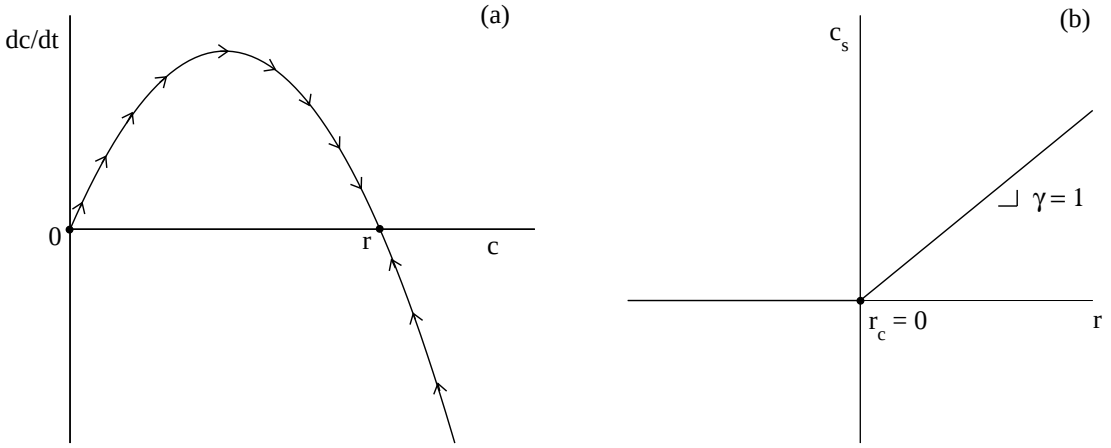


Figura 1.6: (a) *Gráfico qualitativo de $dc/dt$ em função de $c$, para análise da estabilidade da equação* (1.27). *De acordo com o sinal de $dc/dt$ (setas indicadas ao longo da curva) podemos estudar a evolução de $c(t)$. Observamos que o estado estacionário com $c_s = 0$ é instável enquanto o estado estacionário com $c_s = r$ é estável.* (b) *Gráfico qualitativo da concentração no estado estacionário em função do parâmetro $r$. Para valores de $r$ menores que o valor crítico $r_c = 0$, temos $c_s = 0$, enquanto para $r > r_c$ temos $c_s = r$. A inclinação da reta para $r > r_c$ corresponde ao expoente crítico $\gamma = 1$. Figuras redesenhadas de* [4].

Esse modelo é um exemplo de um sistema fora do equilíbrio bastante simples que apresenta uma transição de fase dinâmica, descrita por seu comportamento assintótico, que varia de acordo com a escolha de um parâmetro. Dessa forma, $c_s$ pode ser visto como o análogo do parâmetro de ordem em transições de fase de sistemas em equilíbrio e $r$ poderia ser considerado o campo externo ajustável (como a magnetização e o campo magnético externo no modelo de Ising, respectivamente).

Além dessa comparação com transições de fase de equilíbrio, há situações de não-equilíbrio em que se pode definir também expoentes críticos. No caso do primeiro modelo de Schlögl, o expoente crítico $\gamma$ pode ser definido como

$$c_s(r) - c_s(r_c) \sim (r - r_c)^{\gamma} \quad , \tag{1.31}$$

e, a partir da argumentação apresentada, fica claro que $\gamma = 1$.

### 1.3.2 O modelo ZGB

Um dos mais tradicionais temas em catálise é a oxidação do $CO$, principalmente devido à sua importante aplicação no controle da emissão de gases na queima de combustíveis fósseis em veículos automotores. O processo se dá pela combinação química das moléculas de $CO$ com átomos de $O$, quando ambas as espécies estão adsorvidas (mecanismo LH):

$$\begin{aligned} CO &\longrightarrow CO_{ads} \\ O_2 &\longrightarrow 2O_{ads} \\ CO_{ads} + O_{ads} &\longrightarrow CO_2 \ . \end{aligned} \tag{1.32}$$

Vamos analisar brevemente um consagrado modelo para esse processo, o modelo Ziff-Gulari-Barshad (ZGB) [15, 17] que, apesar de sua simplicidade, possui aspectos muito interessantes que ilustram bem as idéias desta seção.

O modelo é definido numa rede bidimensional em que todos os sítios são considerados ativos (catalíticos) e que está em contato com um gás que contém $CO$ e $O_2$. As frações molares das espécies na mistura gasosa são representadas pela probabilidade de se escolher uma ou outra espécie para adsorver a cada passo da dinâmica: o $CO$ é escolhido com probabilidade $y_{CO}$ e o $O_2$ é escolhido com probabilidade $1 - y_{CO}$. A molécula de $CO$ ocupa um sítio da rede, ao passo que a de $O_2$ ocupa dois sítios da rede pois ela se dissocia quando é adsorvida.

Se o $CO$ for escolhido, uma tentativa de adsorção será feita em um sítio aleatório da rede: se o sítio estiver vazio, a molécula adsorverá e, se o sítio estiver ocupado, a tentativa será recusada. Caso ocorra a adsorção, os quatro sítios vizinhos serão visitados aleatoriamente e, se um oxigênio for encontrado, ocorrerá a reação (1.32) e serão retirados da rede o $CO$ e o $O$ sob a forma de $CO_2$.

Se o $O_2$ for escolhido, uma tentativa de adsorção será feita em dois sítios adjacentes da rede: se os dois sítios estiverem desocupados, a molécula será adsorvida e dissociada; se pelo menos um dos sítios escolhidos estiver ocupado, a tentativa será rejeitada. No caso em que ocorrer a adsorção, os seis sítios vizinhos serão visitados e, se uma molécula de $CO$ for encontrada, a reação (1.32) ocorre e a desorção do $CO_2$ é efetuada. Essas regras estão ilustradas na figura 1.7.

Moléculas que adsorvem não difundem e não desorvem, o que torna a natureza do modelo intrinsecamente irreversível. De fato esse modelo simplifica bastante o processo real que conta, por exemplo, com desorção [17].

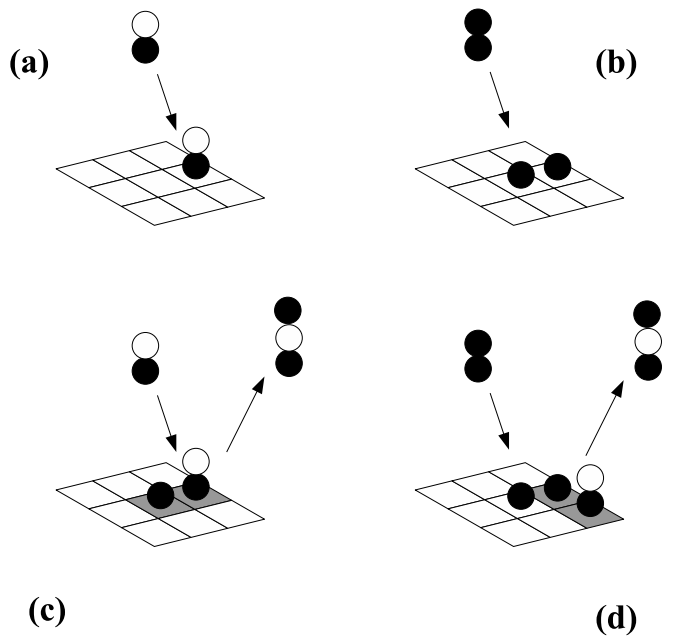


Figura 1.7: *Ilustração esquemática do modelo ZGB: círculos brancos representam átomos de $C$ e círculos pretos representam átomos de $O$.* (a) *Adsorção da molécula de $CO$ na superfície, ocupando apenas um sítio da rede.* (b) *Adsorção da molécula de $O_2$, com dissociação e ocupação de dois sítios da rede.* (c) *Adsorção de $CO$, reação com $O$ vizinho ao sítio de adsorção e desorção do produto da reação $CO_2$.* (d) *Adsorção e dissociação de $O_2$, reação com $CO$ vizinho aos sítios de adsorção e desorção do $CO_2$. Em* (c) *e* (d) *os sítios destacados em cinza são aqueles que contém os componentes que participam da reação e ficarão livres após a desorção do $CO_2$.*

Dependendo do valor de $y_{CO}$, três estados estacionários são possíveis: se $y_{CO} < y_1 \approx 0.389$, o sistema tende a um estado no qual a superfície fica completamente envenenada com $O$; se $y_{CO} > y_2 \approx 0.525$, o mesmo envenenamento ocorre, mas com moléculas de $CO$; e se $y_1 < y_{CO} < y_2$ o sistema tende a um estado estacionário reativo.

Na figura 1.8 mostramos o comportamento das concentrações estacionárias de $O$ e $CO$ na superfície do sistema e a taxa de conversão de $CO_2$ como função da probabilidade $y_{CO}$. Desses resultados nota-se claramente as duas transições entre as três fases. A primeira delas, em $y_{CO} = y_1$, é uma transição contínua e, portanto, de segunda ordem, enquanto a segunda transição, em $y_{CO} = y_2$, é descontínua (primeira

ordem). Essas transições constituem um exemplo bastante claro de transição de fase de não-equilíbrio.

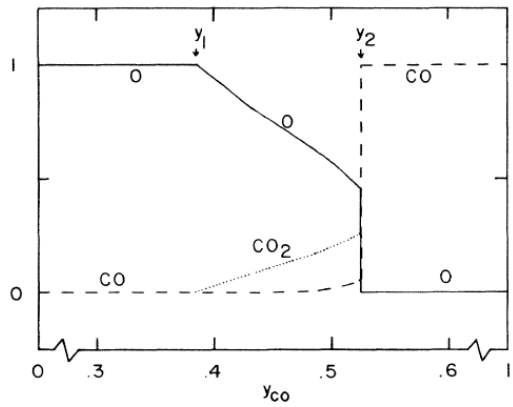


Figura 1.8: *Comportamento das concentrações estacionárias de O (linha cheia) e de CO (linha tracejada) e da taxa de produção de* $CO_2$ *(linha pontilhada), como funções da probabilidade* $y_{CO}$. *Note as transições em* $y_{CO} = y_1$ *e* $y_{CO} = y_2$. *Figura retirada de* [17].

A transição para a fase de saturação de $CO$ pode ser entendida a partir da seguinte argumentação [15]. Estados com determinados recobrimentos de $CO$ são instáveis e tendem a estados de total recobrimento dessa espécie. Isso ocorre porque a adsorção do $O$ requer a disponibilidade de dois sítios consecutivos, o que é uma situação rara se a ocupação por moléculas de $CO$ é alta. Além disso, nas raras oportunidades em que uma molécula de $O_2$ consegue adsorver, esta permanecerá por pouco tempo no sistema pois rapidamente os dois átomos de $O$ encontrarão um $CO$ para reagir. Dessa forma, a tendência da superfície é ser completamente preenchida por moléculas de $CO$.

Esses argumentos ainda podem ser aplicados para explicar a transição entre o estado de envenenamento por $O$ e o estado ativo. O que ocorre neste caso é que, mesmo com um alto recobrimento de $O$, o sistema não é instável pois o $CO$ necessita apenas um sítio vazio para adsorver, enquanto o $O_2$ necessita de dois sítios vazios. Assim, a adsorção de $CO$ será mais alta e isso libera espaço na superfície.

# Capítulo 2

# Modelo cinético para reações catalisadas

Neste capítulo introduziremos um modelo cinético para reações catalisadas [12]. Inicialmente faremos uma breve introdução ao trabalho apresentando algumas motivações e mostrando o panorama geral do assunto. Em seguida iremos definir o modelo, resolvê-lo analiticamente e, a partir desta solução, estudaremos os efeitos da difusividade, geometria e temperatura sobre a taxa de conversão, que será definida de forma mais precisa ao longo do capítulo. Definiremos os conceitos de *spillover* e *back spillover*, associados a fenômenos de grande relevância em catálise. Finalmente iremos resumir os principais resultados, apresentar as conclusões do trabalho e discutir brevemente como ele pode ser utilizado para interpretar alguns resultados experimentais.

## 2.1 Introdução

Como discutido no Cap.1, a modelagem teórica em CH tem avançado muito em sua missão de auxiliar na compreensão de resultados experimentais. Estes modelos incorporam métodos e abordagens bastante diversos que se aplicam a problemas em CH, em níveis que vão desde a escala atômica até uma escala macroscópica [9, 13, 14]. No nível mais fundamental, utilizam-se cálculos de Química Quântica para se determinarem estruturas eletrônicas, energias de ligação e propriedades espectroscópicas de pequenos aglomerados atômicos. Num nível intermediário, simulações atomísticas para sistemas de muitas moléculas são utilizadas para obter previsões acerca de propriedades de transporte, características geométricas e propriedades termodinâmicas.

Modelos microcinéticos constituem uma abordagem bastante útil nessa linha de trabalho, por exemplo na previsão de taxas de conversão de reagentes em produtos.

Esses modelos tratam processos microscópicos, tais como reação, difusão, agregação e desorção, através de regras estocásticas e fornecem informações em escalas que vão desde alguns nanômetros até vários micrômetros.

Uma questão importante que esses modelos abordam diz respeito ao efeito da difusão de reagentes através da interface entre suporte e partículas catalisadoras, fenômeno conhecido como *spillover* (derramamento) quando o fluxo de reagentes é do catalisador para o suporte e *back spillover* (derramamento reverso) quando o fluxo se dá na direção oposta (figura 2.1).

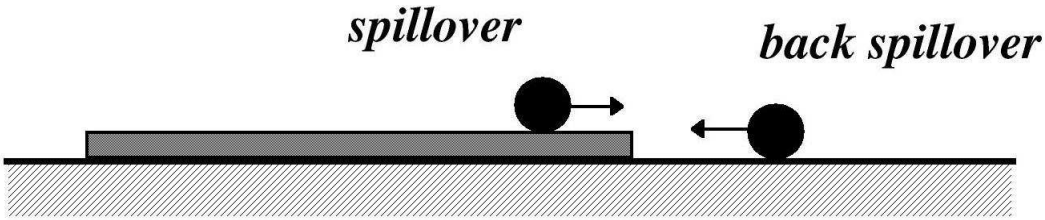


Figura 2.1: *Representações esquemáticas de spillover e back spillover. Os círculos representam os reagentes adsorvidos que difundem na superfície do sistema. A partícula catalisadora está representada pela área cinza escura e o suporte pela área cinza clara.*

Esses efeitos da difusividade têm mostrado grande importância em trabalhos experimentais recentes [18, 19, 20, 21]. Por isso e por sua potencial aplicação industrial, modelos que incorporam esses efeitos têm sido desenvolvidos sistematicamente para aplicações específicas. Os mais simples são modelos de campo médio baseados em equações de taxa, que ignoram a heterogeneidade espacial dos meios onde ocorrem [22, 23]. Há também modelos que representam essa heterogeneidade através de distribuições de sítios catalíticos em redes [24]. A maioria deles foi criada para descrever a oxidação de $CO$ sob diversas condições (vide Subseção 1.3.2). Para melhor compreender os efeitos da difusão superficial de reagentes, Cwiklik e colaboradores simularam modelos simples de reação-difusão em superfícies com arranjos regulares (e.g. tiras e quadrados) e aleatórios de sítios catalíticos [10, 11] (vide Seção 1.2).

Há vários trabalhos que visam uma completa investigação de modelos simples de reação-difusão. No presente contexto, podemos citar modelos em rede com distribuições de sítios catalíticos, ou seja que incluem algum tipo de heterogeneidade na atividade catalítica [25, 26]. Mesmo modelos de adsorção-desorção que desconsideram difusão superficial de reagentes mostram efeitos não-triviais sobre a taxa de

conversão, dependendo das posições das partículas catalíticas [25, 27, 28]. Modelos que incluem difusão em superfícies heterogêneas mostram que as estruturas que maximizam a eficiência de um determinado processo catalítico dependem fortemente das taxas dos principais processos microscópicos [29].

## 2.2 O modelo

### 2.2.1 Definição

Dentro do contexto apresentado na seção anterior, propomos um modelo discreto em uma dimensão espacial para a reação unimolecular com difusão superficial [12]

$$R_{gas} \rightleftharpoons R_{ads} \tag{2.1}$$

$$R_{ads} + C \rightarrow P_{gas} + C \quad , \tag{2.2}$$

onde $R_{gas}$ e $R_{ads}$ representam respectivamente o reagente nas fases gasosa e adsorvida, $C$ indica a presença de um agente catalisador e $P_{gas}$ representa o produto volátil, o resultado final da reação química que consome o reagente $R$ e não altera quimicamente o catalisador $C$. A equação (2.1) representa os processos de adsorção e desorção do reagente $R$.

Uma reação unimolecular pode representar reações de dissociação (ou de fragmentação) ou processos de rearranjo interno de ligações químicas em moléculas, como as reações [2]

$$C_4H_9OOH \rightarrow C_4H_9O^+ + OH^-$$

e

$$HCN \rightarrow HNC \quad , \tag{2.3}$$

respectivamente. Também pode-se associar a equação unimolecular (2.2) a uma reação que ocorre através de um mecanismo do tipo Eley-Rideal (ER) [1], em que o reagente adsorvido $R_{ads}$ reage irreversivelmente com outro tipo de reagente na fase gasosa, $R'_{gas}$, e se transforma no produto volátil $P_{gas}$:

$$R_{ads} + R'_{gas} \rightarrow P_{gas} \quad . \tag{2.4}$$

No nosso modelo, o catalisador suportado é representado por um arranjo regular de sítios na rede unidimensional (parâmetro de rede $a$): um conjunto de $l$ sítios consecutivos representa uma partícula catalítica, que está a uma distância de $d$ sítios da partícula mais próxima (região do suporte), como mostrado na figura 2.2. A densidade superficial de catalisadores $\varepsilon$ é, portanto,

$$\varepsilon = \frac{l}{l+d} \quad , \tag{2.5}$$

e assim está definida a geometria do modelo. Na prática, as características geométricas desses sistemas são determinadas pela forma como são preparados esses materiais. Por exemplo, $\varepsilon$ é a fração da superfície do suporte coberta pelo material catalítico, que depende da quantidade de material catalítico utilizado em sua produção e o tamanho das partículas catalisadoras depende das condições físico-químicas em que esse material é depositado no suporte [30].

Valores típicos para tamanhos de partículas catalíticas variam de 1 a 20 $nm$ (o que corresponde a $2 < l < 40$, considerando $a \sim 5$ Å), mas podem chegar a até 100 $nm$ (ou mais), como é o caso de partículas de $Pt$ e $Rh$ em sistemas catalisadores de escapamentos de veículos automotores. As distâncias típicas entre partículas catalíticas também possui uma larga distribuição de valores, que vão tipicamente de 50 a 200 $nm$, o que corresponde a $100 < d < 400$ [9].

Para representar todas as etapas envolvidas em (2.1) e (2.2), usamos um modelo estatístico fora do equilíbrio com os seguintes processos físico-químicos, ilustrados na figura 2.2:

→ **adsorção**: reagentes incidem sobre a superfície do sistema com taxa $F$ (número de partículas incidentes por unidade de tempo). Os reagentes incidem sobre sítios aleatórios da rede e, se o sítio de incidência estiver vazio, o reagente será adsorvido com probabilidade 1, enquanto a incidência de um reagente sobre um sítio ocupado é rejeitada (condição de volume excluído). O fluxo incidente $F$ define a unidade de tempo do modelo, de forma que as outras taxas serão dadas em termos desta.

→ **difusão**: reagentes adsorvidos difundem com coeficiente $D$, o que significa que, em média, cada reagente adsorvido executa $2D/a^2$ tentativas de dar um passo aleatório de comprimento $a$, por unidade de tempo. A condição de volume excluído também é observada na difusão dos reagentes.

→ **desorção**: reagentes adsorvidos desorvem com taxa $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}$ quando se encontram na

região do suporte e com taxa $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{c}}$ quando se encontram sobre a região catalítica. Estas taxas são definidas como número de eventos por unidade de tempo e por sítio da rede.

→ **reação**: reagentes adsorvidos que se encontram na região catalítica reagem com taxa $k_{\mathrm{r}}$, também definida como número de eventos por unidade de tempo e por sítio da rede.

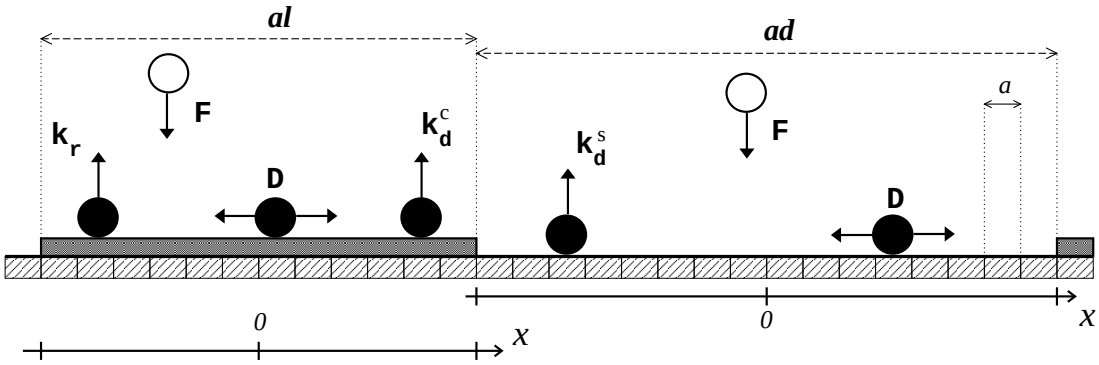


Figura 2.2: *Definição do modelo. A região do suporte, composta por d sítios, está representada em cinza claro e as partículas catalíticas, formadas por l sítios, em cinza escuro (a é o parâmetro de rede). Reagentes que incidem com taxa F estão representados por círculos abertos enquanto círculos fechados representam os reagentes adsorvidos que difundem com coeficiente D, desorvem com taxa* $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}$ *(*$k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{c}}$*) quando se encontram sobre o suporte (catalisador) e reagem com taxa* $k_{\mathrm{r}}$ *quando se encontram sobre o catalisador.*

Antes de resolver o modelo é necessário comentar algumas de suas características. Primeiramente pode-se pensar que o fato de o modelo ser unidimensional indica uma simplificação drástica da realidade dos catalisadores suportados, mas a verdade é que a escolha da baixa dimensionalidade não só facilita muito a solução analítica (e a simulação) mas também descreve bem a estrutura de catalisadores reais que, como já foi dito, consiste em estruturas com poros estreitos e compridos que, em primeira aproximação podem ser considerados unidimensionais.

Outro comentário pertinente se refere ao fato de o coeficiente de difusão $D$ ser o mesmo para as duas regiões (suporte e catalisador), que não descreve bem a realidade física dos sistemas representados, pois implica que os potenciais periódicos das superfícies das duas regiões são idênticos. Isso significa que o degrau representado nas figuras 2.1 e 2.2, indicando a interface entre a partícula catalítica e o suporte, não representa uma descontinuidade no potencial periódico da superfície do sistema. De

qualquer forma, os nossos resultados serão analisados através de conceitos de escala e de comprimentos de difusão, de forma que a interpretação possa ser estendida a casos de coeficientes de difusão diferentes no catalisador e no suporte.

Ainda nessa linha de raciocínio, vale a pena comentar que considerar a taxa de reação $k_{\mathrm{r}}$ uniforme na região do catalisador não é uma descrição rigorosamente realista, pois é sabido [9] que essa taxa depende de diversos fatores intrínsecos à natureza do catalisador, tais como planos cristalinos expostos, interação catalisador-suporte, etc. Porém, supor $k_{\mathrm{r}}$ uniforme facilita nosso objetivo, que é estudar o papel dos diferentes processos físico-químicos envolvidos, bem como da geometria do sistema, e não os efeitos de propriedades específicas de um catalisadores.

**Comprimentos de difusão** Considere o tempo típico de sobrevida na região do catalisador de um reagente adsorvido,

$$\tau_{\mathrm{c}} \sim \frac{1}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{c}}} \quad . \tag{2.6}$$

Sabendo que, num intervalo de tempo $\Delta t$, um reagente que difunde aleatoriamente com coeficiente de difusão $D$ percorre uma distância típica de $\sqrt{D\Delta t}$, temos que

$$L_{\mathrm{c}} = \sqrt{\frac{D}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{c}}}} \tag{2.7}$$

é a distância típica percorrida no intervalo de tempo $\tau_{\mathrm{c}}$. $L_{\mathrm{c}}$ é chamado comprimento de difusão porque é a distância típica que um reagente percorre nessa região antes de reagir ou desorver, considerando que a região seja grande o suficiente. Caso contrário, o reagente deve atingir as fronteiras da região e migrar para a região adjacente. Equivalentemente, o comprimento de difusão na região do suporte é

$$L_{\mathrm{s}} = \sqrt{\frac{D}{k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}}} \quad . \tag{2.8}$$

Note que se pode generalizar essas expressões para o caso em que o coeficiente de difusão seja peculiar a cada uma das regiões de forma que as inferências baseadas nessas grandezas podem ser aplicadas de forma mais abrangente.

### 2.2.2 Solução analítica

A solução analítica do modelo será obtida considerando-se o limite contínuo. Para tal, precisamos assumir que o tamanho das partículas catalíticas, bem como a distância entre elas, sejam grandes em comparação ao parâmetro de rede, i.e. $l \gg 1$ e $d \gg 1$. Sabendo que na realidade $l$ e $d$ possuem valores tipicamente pequenos, ou seja, longe do regime considerado para a obtenção da solução, mostraremos ao final desta subseção uma comparação entre resultados analíticos e simulacionais para valores fisicamente razoáveis de $l$ e $d$, demonstrando que a solução analítica é uma boa aproximação, mesmo nesse limite.

Definimos o recobrimento de reagentes $\Theta_{\text{reac}}(r,t)$, que é uma função adimensional da posição $r$ e do tempo $t$, que assume valores no intervalo $(0,1)$, tal que

$$N(t) = \int \Theta_{\text{reac}}(r,t)dr \tag{2.9}$$

é o número de reagentes adsorvidos no instante $t$ e

$$\Theta_{\text{reac}}(r,t) \equiv \begin{cases} \theta_{\text{c}}(x,t) & -\dfrac{la}{2} \leqslant x \leqslant \dfrac{la}{2} \quad , \\ \\ \theta_{\text{s}}(x,t) & -\dfrac{da}{2} \leqslant x \leqslant \dfrac{da}{2} \quad , \end{cases} \tag{2.10}$$

onde $\theta_{\text{c}}(x,t)$ é o recobrimento de reagentes na região do catalisador e $\theta_{\text{s}}(x,t)$ na região do suporte (por simplicidade a mesma variável espacial foi utilizada para as duas regiões; vide figura 2.2).

Assim, contemplando os processos físico-químicos representados na figura 2.2, escrevemos as seguintes equações para os recobrimentos de reagentes nas duas regiões:

$$\frac{\partial}{\partial t}\theta_{\text{c}}(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\theta_{\text{c}}(x,t) + F\left[1-\theta_{\text{c}}(x,t)\right] - (k_{\text{r}} + k_{\text{d}}^{\text{c}})\theta_{\text{c}}(x,t) \tag{2.11}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\theta_{\text{s}}(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\theta_{\text{s}}(x,t) + F\left[1-\theta_{\text{s}}(x,t)\right] - k_{\text{d}}^{\text{s}}\theta_{\text{s}}(x,t) \quad , \tag{2.12}$$

que são basicamente equações de difusão acrescidas de termos de ganho por adsorção (fluxo $F$ fixo, controlado por uma fonte externa) e perda por desorção ou reação.

No estado estacionário temos

$$\frac{\partial}{\partial t}\theta_{\rm c}(x,t) = \frac{\partial}{\partial t}\theta_{\rm s}(x,t) = 0 \quad , \tag{2.13}$$

que conduz às seguintes equações ordinárias:

$$D\frac{d^2\theta_{\rm c}}{dx^2} + F\,(1-\theta_{\rm c}) - (k_{\rm r} + k_{\rm d}^{\rm c})\theta_{\rm c} \;=\; 0 \tag{2.14}$$

$$D\frac{d^2\theta_{\rm s}}{dx^2} + F\,(1-\theta_{\rm s}) - k_{\rm d}^{\rm s}\theta_{\rm s} \;=\; 0 \quad , \tag{2.15}$$

em que $\theta_{\rm c} = \theta_{\rm c}(x)$ e $\theta_{\rm s} = \theta_{\rm s}(x)$, ou seja, são funções apenas da coordenada espacial. Para o caso $D = 0$ as equações (2.14) e (2.15) se reduzem a equações algébricas simples[1],

$$F\,(1-\theta_{\rm c}) - (k_{\rm r} + k_{\rm d}^{\rm c})\theta_{\rm c} \;=\; 0 \tag{2.16}$$

$$F\,(1-\theta_{\rm s}) - k_{\rm d}^{\rm s}\theta_{\rm s} \;=\; 0 \quad , \tag{2.17}$$

cujas soluções são, respectivamente,

$$\theta_{\rm c} = r_{\rm c} \;, \quad \theta_{\rm s} = r_{\rm s} \quad , \tag{2.18}$$

onde

$$r_{\rm c} \equiv \frac{1}{1 + k_{\rm r}/F + k_{\rm d}^{\rm c}/F} \quad , \qquad r_{\rm s} \equiv \frac{1}{1 + k_{\rm d}^{\rm s}/F} \quad . \tag{2.19}$$

Note que nesse resultado para difusividade nula, os recobrimentos não dependem da posição, ou seja, os reagentes se distribuem uniformemente nas duas regiões. Esse resultado também está consistente com a idéia intuitiva de que o recobrimento no catalisador deve ser tanto menor quanto maior for a taxa de reação e/ou de desorção, e o raciocínio análogo se aplica à região do suporte.

As soluções para as equações (2.14) e (2.15) considerando $D > 0$ são, respectivamente,

$$\theta_{\rm c}(x) \;=\; r_{\rm c} + \alpha_{\rm c}\cosh\left(x/\lambda_{\rm c}\right) \tag{2.20}$$

$$\theta_{\rm s}(x) \;=\; r_{\rm s} + \alpha_{\rm s}\cosh\left(x/\lambda_{\rm s}\right) \quad , \tag{2.21}$$

[1] o caso $D < 0$ obviamente é fisicamente inaceitável.

onde

$$\lambda_{\rm c} \equiv \sqrt{\frac{D/F}{1 + k_{\rm r}/F + k_{\rm d}^{\rm c}/F}} \quad , \qquad \lambda_{\rm s} \equiv \sqrt{\frac{D/F}{1 + k_{\rm d}^{\rm s}/F}} \quad , \tag{2.22}$$

e as constantes $\alpha_{\rm c}$ e $\alpha_{\rm s}$ serão determinadas pelo balanço de reagentes em cada uma das regiões. Note que, conforme mencionado anteriormente, as taxas aparecem como razões do fluxo incidente de reagentes.

Num intervalo de tempo $\Delta t$, a quantidade de reagentes $(\Delta\theta_{\rm c})_{sai}$ que deixa a região do catalisador é

$$\begin{aligned} (\Delta\theta_{\rm c})_{sai} &= \frac{2D}{a^2}\,(1-\theta^*)\,\theta^\dagger + \frac{1}{a}\int_{-la/2}^{la/2} (k_{\rm r} + k_{\rm d}^{\rm c})\;\theta_{\rm c}(x')\;dx' \\ &= \frac{2D}{a^2}\,(1-\theta^*)\,\theta^\dagger + (k_{\rm r} + k_{\rm d}^{\rm c})\,l\bar{\theta}_{\rm c}, \end{aligned} \tag{2.23}$$

onde $\theta^*$ e $\theta^\dagger$ são definidos como sendo os recobrimentos avaliados nos extremos comunicantes das regiões do suporte e do catalisador, respectivamente, ou seja

$$\theta^* \equiv \theta_{\rm s}\left(x = -\frac{da}{2}\right) = r_{\rm s} + \alpha_{\rm s}\cosh\left(\frac{da}{2\lambda_{\rm s}}\right) \quad , \tag{2.24}$$

$$\theta^\dagger \equiv \theta_{\rm c}\left(x = \frac{la}{2}\right) = r_{\rm c} + \alpha_{\rm c}\cosh\left(\frac{la}{2\lambda_{\rm c}}\right) \quad , \tag{2.25}$$

e $\bar{\theta}_{\rm c}$ é o recobrimento médio na região do catalisador,

$$\bar{\theta}_{\rm c} \equiv \frac{1}{la}\int_{-la/2}^{la/2} \theta_{\rm c}(x')dx' \quad . \tag{2.26}$$

O primeiro termo à direita em (2.23) contabiliza a perda de reagentes por difusão, que depende do grau de desocupação no extremo da região vizinha, $(1-\theta^*)$, do grau de ocupação no extremo da própria região, $\theta^\dagger$, e do coeficiente de difusão $D$. O segundo termo por sua vez contabiliza a perda de reagentes por reação e desorção ao longo de todo o intervalo.

No mesmo intervalo $\Delta t$, o número de reagentes $(\Delta\theta_{\rm c})_{entra}$ que chegam à região catalítica é dado por

$$
\begin{aligned}
(\Delta\theta_{\mathrm{c}})_{entra} &= \frac{2D}{a^2}\theta^*(1-\theta^\dagger) + \frac{1}{a}\int_{-la/2}^{la/2} F\left[1-\theta_{\mathrm{c}}(x')\right]dx' \\
&= \frac{2D}{a^2}\theta^*(1-\theta^\dagger) + Fl(1-\bar{\theta}_{\mathrm{c}}) \quad . \qquad (2.27)
\end{aligned}
$$

Da mesma forma pode-se escrever as expressões correspondentes à região do suporte, $(\Delta\theta_{\mathrm{s}})_{sai}$ e $(\Delta\theta_{\mathrm{s}})_{entra}$. Para o estado estacionário, a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$
\begin{aligned}
(\Delta\theta_{\mathrm{c}})_{sai} &= (\Delta\theta_{\mathrm{c}})_{entra} \qquad (2.28) \\
(\Delta\theta_{\mathrm{s}})_{sai} &= (\Delta\theta_{\mathrm{s}})_{entra} \quad , \qquad (2.29)
\end{aligned}
$$

que conduz a um sistema de duas equações em $\alpha_{\mathrm{c}}$ e $\alpha_{\mathrm{s}}$, cuja solução é

$$
\alpha_{\mathrm{c}} = \frac{\lambda_{\mathrm{c}}\left(r_{\mathrm{s}}-r_{\mathrm{c}}\right)\tanh\left(\frac{da}{2\lambda_{\mathrm{s}}}\right)}{\lambda_{\mathrm{c}}\cosh\left(\frac{la}{2\lambda_{\mathrm{c}}}\right)\tanh\left(\frac{da}{2\lambda_{\mathrm{s}}}\right) + \left[\lambda_{\mathrm{s}} + a\tanh\left(\frac{da}{2\lambda_{\mathrm{s}}}\right)\right]\sinh\left(\frac{la}{2\lambda_{\mathrm{c}}}\right)} \quad , \qquad (2.30)
$$

$$
\alpha_{\mathrm{s}} = \frac{\lambda_{\mathrm{s}}\left(r_{\mathrm{c}}-r_{\mathrm{s}}\right)\tanh\left(\frac{la}{2\lambda_{\mathrm{c}}}\right)}{\lambda_{\mathrm{s}}\cosh\left(\frac{da}{2\lambda_{\mathrm{s}}}\right)\tanh\left(\frac{la}{2\lambda_{\mathrm{c}}}\right) + \left[\lambda_{\mathrm{c}} + a\tanh\left(\frac{la}{2\lambda_{\mathrm{c}}}\right)\right]\sinh\left(\frac{da}{2\lambda_{\mathrm{s}}}\right)} \quad . \qquad (2.31)
$$

Resta apenas mostrar que a solução obtida também é boa quando $l$ e $d$ não são muito grandes. Para tal, mostramos na figura 2.3 os recobrimentos nas regiões do catalisador e do suporte, $\theta_{\mathrm{c}}(x)$ e $\theta_{\mathrm{s}}(x)$, comparando o resultado analítico com simulações computacionais do modelo original, para um sistema com $l = 18$ e $d = 100$ ($\varepsilon \approx 0.15$).

Como se pode observar, a comparação entre os resultados analíticos e as simulações mostram que a solução obtida é adequada, mesmo no limite de $l$ e $d$ pequenos. Importante notar na figura 2.3 que nos extremos de cada uma das regiões há um pequeno desvio entre os pontos e a curva contínua, porém a diferença entre os resultados não supera 5%, e os desvios em grandes médias são ainda menores.

O modelo foi resolvido para o recobrimento de reagentes no estado estacionário, contudo a grandeza de interesse no problema é a taxa de conversão $TOF$ (do inglês:

*turnover frequency*)[2],

$$TOF = \varepsilon k_r \bar{\theta}\mathrm{c} \quad , \tag{2.32}$$

que é o número de reações por unidade de rede e por unidade de tempo, ou seja, uma medida direta da eficiência na obtenção do produto $P_{gas}$ em (2.2).

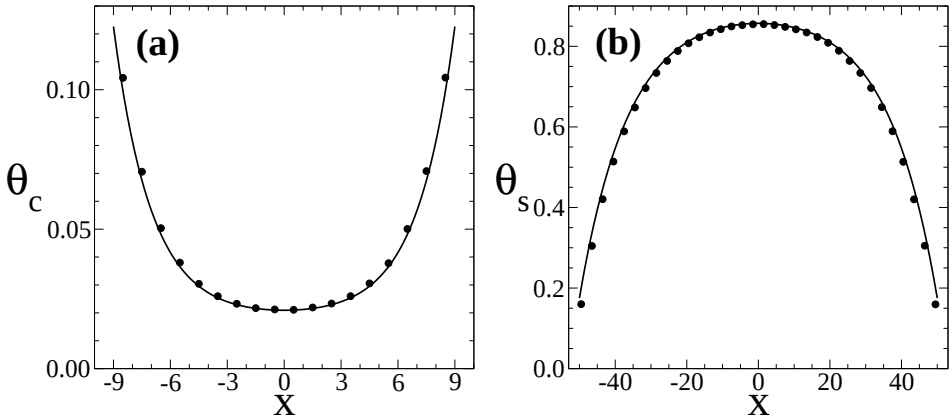


Figura 2.3: *Recobrimento de reagentes em função da posição nas regiões* (a) *do catalisador e* (b) *do suporte, onde os pontos representam o resultado simulacional e as curvas contínuas se referem ao resultado analítico. Os valores utilizados para os parâmetros são* $2D/\left(a^2F\right) = 420$, $k_d^s/F = 0.1$, $k_r/F = 8$, $d = 100$ *e* $l = 18$.

## 2.3 Resultados

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos considerando-se

$$\begin{aligned} k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{c}} &\ll F, k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}, k_{\mathrm{r}}, 2D/a^2 \\ F &= 1\ s^{-1} \quad . \end{aligned}$$

A primeira condição é bastante razoável para a realidade de um catalisador já que a desorção de reagentes na superfície das partículas catalíticas costuma ser bem menor que as outras taxas [14]. Em particular, vamos assumir $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{c}}/F = 10^{-3}$ ao longo desta seção. A segunda condição visa facilitar as análises subsequentes uma vez que

[2] A taxa de conversão, definida dessa forma, está associada à definição de taxa de reação utilizada no Capítulo 1.

os valores utilizados para os parâmetros do modelo serão dados em relação a $F$. $TOF$ também será dada em relação a $F$, de forma que $0 \leqslant TOF/F \leqslant 1$.

### 2.3.1 Efeitos da mobilidade dos reagentes e da geometria dos catalisadores

Para estudar os efeitos da mobilidade dos reagentes fixamos a geometria do sistema, i.e. $l$ e $\varepsilon$, e analisamos o comportamento da taxa de conversão como função do coeficiente de difusão. Na figura 2.4 mostramos os resultados para $l = 75$ e dois valores de $\varepsilon$, com $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}/F = 5$ e diversos valores de $k_{\mathrm{r}}/F$.

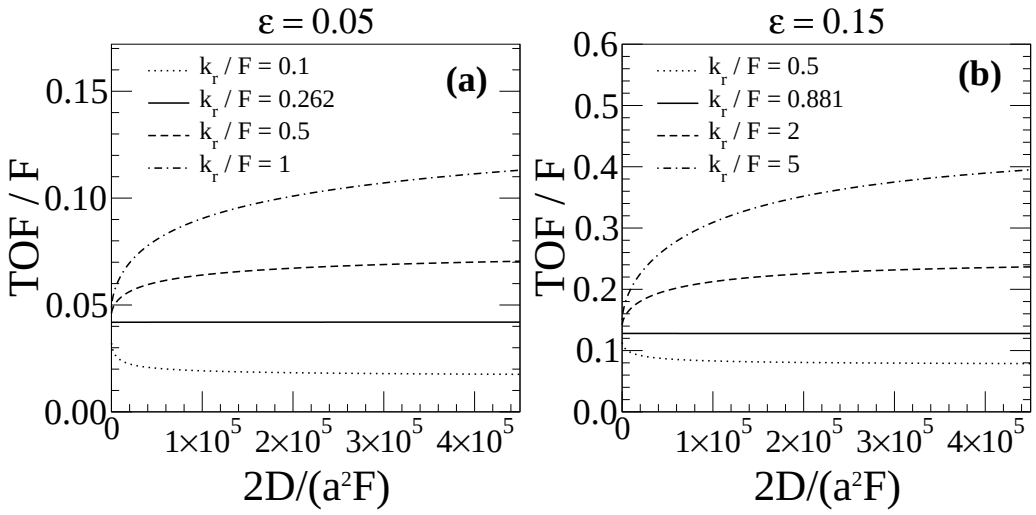


Figura 2.4: *Taxa de conversão normalizada como função do coeficiente de difusão para diversos valores da taxa de reação, com* $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}/F = 5$ *e* $l = 75$. *Dois valores da densidade superficial de catalisadores foram considerados:* $\varepsilon = 0.05$ *(a) e* $\varepsilon = 0.15$ *(b).*

Na figura 2.4 nota-se que, mesmo para o caso de baixa difusividade ($D \approx 0$), há uma forte dependência de $TOF$ com $k_{\mathrm{r}}$. Essa dependência é consequência da propriedade de volume excluído, que limita significativamente o processo de adsorção no sistema, ou seja, para valores baixos da taxa de reação os catalisadores sofrerão o efeito do envenenamento, ou seja, uma superocupação de reagentes naquela região.

À medida que aumentamos o coeficiente de difusão, identificamos dois regimes distintos, um de reações lentas ($k_{\mathrm{r}}$ baixo, curvas pontilhadas) e um de reações rápidas ($k_{\mathrm{r}}$ alto, curvas tracejadas e traço-pontilhadas), separados por um valor limite de $k_{\mathrm{r}}$ (curvas cheias), para o qual a taxa de conversão independe do coeficiente de difusão.

Esse valor limite de $k_{\mathrm{r}}$ depende da escolha de $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}$ e de $\varepsilon$, como pode ser visto na figura 2.4.

Para o caso de reações lentas, o aumento do coeficiente de difusão favorece o *spillover* pois os reagentes que se encontram sobre as partículas catalisadoras conseguem difundir para as fronteiras dessa região e migrar para a região do suporte, onde desorvem com mais facilidade. A situação oposta é observada para o caso de reações rápidas, no qual as altas taxas de reação deixam a região catalítica livre para a chegada de mais reagentes via difusão, ou seja observa-se a preponderância do *back spillover*.

Consideramos em seguida o comportamento da taxa de conversão quando mudamos a geometria do sistema. Para isso, estudamos $TOF$ como função de $l$, para valores fixos dos outros parâmetros, como pode ser visto na figura 2.5, onde mostramos resultados para $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}/F = 5$ e $2D/(a^2F) = 1000$. É importante frisar que estamos fixando o valor de $\varepsilon$ de forma que, à medida que aumentamos ou diminuímos $l$, também aumentamos ou diminuímos $d$, que é o número de sítios na região do suporte compreendida entre duas partículas catalíticas consecutivas. Devemos lembrar também que $\varepsilon$ fixo implica que uma fração fixa do suporte foi coberta pelo metal catalisador.

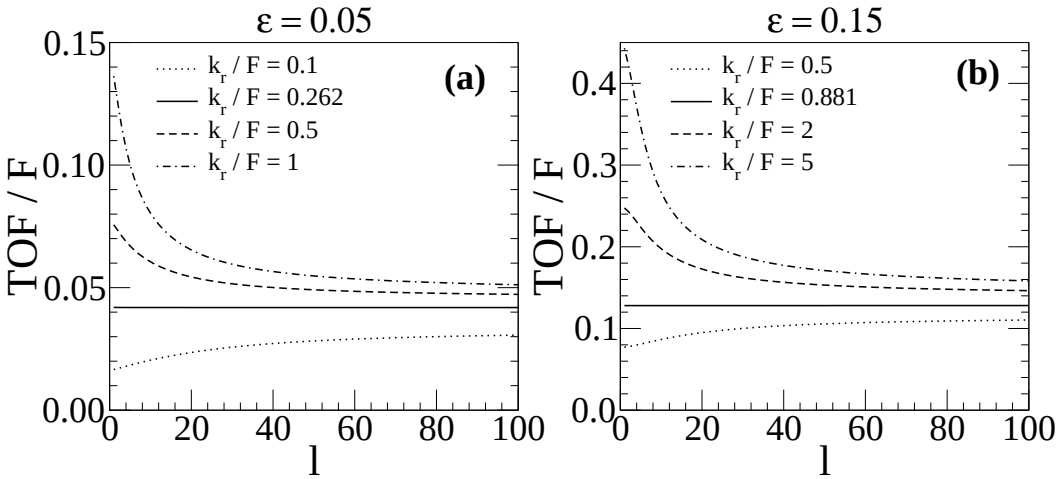


Figura 2.5: *Taxa de conversão normalizada como função do número de sítios catalíticos. Aqui mostramos os resultados para diversos valores da taxa de reação, com* $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}/F = 5$ *e* $2D/(a^2F) = 1000$. *Os mesmos valores da densidade superficial de catalisadores utilizados na figura 2.4 foram considerados aqui:* $\varepsilon = 0.05$ *(a) e* $\varepsilon = 0.15$ *(b).*

Novamente observamos o regime de reações rápidas (curvas tracejadas e traço-

pontilhadas) e o regime de reações lentas (curvas pontilhadas), à medida que diminuímos o tamanho das partículas catalíticas. No primeiro caso, o fato de diminuir o tamanho das partículas catalíticas favorece o *back spillover*, pois isso acarreta também uma redução dos espaços entre essas partículas. No segundo caso, a diminuição do tamanho das partículas influencia negativamente a taxa de conversão pois, como as taxas de reação são baixas, os reagentes não ficam tempo suficiente sobre partículas catalisadoras pequenas, difundindo facilmente para as regiões vizinhas do suporte (*spillover*).

Esses dois regimes estão separados por um regime intermediário (curva cheia) correspondente ao mesmo valor de $k_{\mathrm{r}}$ obtido para a transição na figura 2.4. Isto indica que essa transição não depende nem de $D$ nem de $l$, mas somente de $\varepsilon$, $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}$ e, naturalmente, de $k_{\mathrm{r}}$.

### 2.3.2 Efeitos da temperatura

Em trabalhos analíticos ou em simulações, tem-se grande liberdade para controlar parâmetros, tal como fizemos na seção anterior, por exemplo estudando a taxa de conversão $TOF$ em função do coeficiente de difusão $D$. Não obstante, na prática experimental é muito difícil controlar diretamente parâmetros como o coeficiente de difusão. De fato, na literatura encontra-se uma gama enorme de trabalhos experimentais [31] nos quais não há um consenso bem estabelecido acerca da interpretação de resultados para medidas diretas de coeficientes de difusão.

Por outro lado, os experimentais têm facilidade para controlar grandezas físicas mais fundamentais, tais como temperatura e pressão. Por essa razão, incluímos no nosso trabalho uma formulação do modelo em termos da temperatura, na qual escrevemos as taxas como funções da temperatura sob a forma de Arrhenius,

$$D(T) = \frac{a^2}{2}\nu_{\mathrm{D}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{D}}}{\mathrm{k_B}T}\right) , \tag{2.33}$$

$$k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}(T) = \nu_{\mathrm{d}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{d}}}{\mathrm{k_B}T}\right) , \tag{2.34}$$

$$k_{\mathrm{r}}(T) = \nu_{\mathrm{r}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{r}}}{\mathrm{k_B}T}\right) , \tag{2.35}$$

onde $\nu_{\mathrm{D}}$, $\nu_{\mathrm{d}}$ e $\nu_{\mathrm{r}}$ são os pré-fatores (ou frequências) e $E_{\mathrm{D}}$, $E_{\mathrm{d}}$ e $E_{\mathrm{r}}$ são as energias de ativação correspondentes a cada um dos processos: difusão, desorção no suporte e

reação, respectivamente.

Com essa formulação passamos a trabalhar com seis parâmetros para as taxas, em vez de três. Porém essa dificuldade pode ser diminuída porque alguns desses parâmetros obedecem certas relações ou vínculos. Seguindo algumas diretrizes encontradas na literatura [9, 14, 31, 8], usamos:

$$E_{\mathrm{D}} < E_{\mathrm{d}} \quad , \tag{2.36}$$

$$\nu_{\mathrm{D}} = \nu_{\mathrm{d}} = 2 \times 10^{12} s^{-1} \quad , \tag{2.37}$$

$$10 \leqslant \frac{\nu_{\mathrm{d}}}{\nu_{\mathrm{r}}} \leqslant 1000 \quad . \tag{2.38}$$

Essas hipóteses são razoáveis para reações que seguem o mecanismo LH [9]. É importante ressaltar que essas escolhas não podem ser consideradas como potenciais aplicações a problemas específicos. De fato, a reação unimolecular descrita pelas equações (2.1) e (2.2) representa melhor o mecanismo ER de reações superficiais.

Valores realistas típicos para o parâmetro de rede são da ordem de grandeza do raio atômico, portanto consideramos $a = 5$ Å. Também fixamos $\varepsilon = 0.15$ e seguimos mantendo $F = 1\ s^{-1}$, de forma que as taxas continuam sendo dadas relativas a $F$. Lembramos também que continuamos considerando a taxa de desorção no catalisador muito menor que as outras taxas o que, neste contexto, equivale a dizer que a energia de ativação deste processo é muito maior que aquelas correspondentes aos outros processos. Assim, seguiremos com $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{c}}/F = 10^{-3}$.

Uma vez estabelecidas as expressões de Arrhenius para as taxas e alguns valores e relações entre seus parâmetros, vamos estudar o comportamento da taxa de conversão como função da temperatura, i.e. $TOF(T)$, para algumas combinações de valores das energias de ativação. Contudo, é de se considerar a questão de como se dá a ativação de um processo.

Em princípio, esperamos que um processo seja efetivamente ativado quando a taxa correspondente a ele superar o fluxo de reagentes $F$, ou pelo menos quando aquela for da mesma ordem de grandeza desse fluxo. Entretanto, quando se está num regime de temperatura em que o processo de reação ainda não foi ativado, ocorre um congestionamento de reagentes nas regiões catalíticas (o já mencionado fenômeno de

envenenamento ou *surface poisoning*), como consequência da propriedade de volume excluído. Dessa forma, somente serão observados efeitos da difusão e da desorção no comportamento da taxa de conversão quando o processo de reação já tiver sido ativado.

**Caso** $E_r > E_d > E_D$

Consideremos inicialmente o regime de reações lentas, ou seja, aquele em que a energia de ativação da reação é a maior dentre as outras. Um exemplo desse tipo de reação é a hidrogenação de $CO$ em $Pt$ suportada por $TiO_2$ [32].

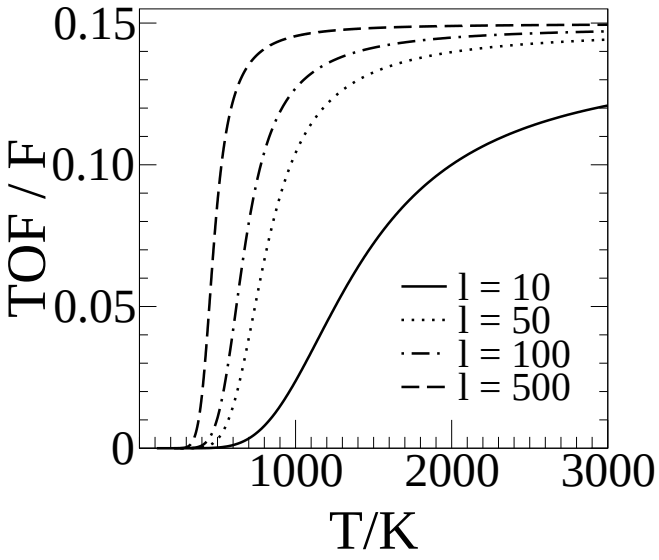


Figura 2.6: *Taxa de conversão normalizada como função da temperatura, para o caso de reações lentas:* $E_r = 15$ *kcal/mol,* $E_d = 10$ *kcal/mol e* $E_D = 5$ *kcal/mol. A dependência do comportamento das curvas com o tamanho das partículas catalíticas é mostrada considerando-se* $l = 10$*, 50, 100 e 500. Nesta figura temos* $\nu_{\mathrm{d}}/\nu_{\mathrm{r}} = 100$.

Na figura 2.6, mostramos os resultados para a taxa de conversão normalizada em função da temperatura, com $E_r = 15$ $kcal/mol$, $E_d = 10$ $kcal/mol$ e $E_D = 5$ $kcal/mol$ e para diversos valores de $l$. Neste caso a reação é ativada para $T \sim 270K$, o que ocorre quando $k_{\mathrm{r}} \sim F$. Nessa temperatura, tanto a desorção quanto a difusão já estão ativadas, pois esses processos têm energias de ativação menores que aquele. Assim, os reagentes difundem muito rapidamente para a região do suporte (*spillover*) onde desorvem facilmente. Dessa forma, não se observa aumento da taxa de conversão até que $k_{\mathrm{r}} \sim k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}}$, o que ocorre quando $T \sim 550K$. À medida que aumentamos a temperatura, a influência negativa do *spillover* é mais perceptível quando as partículas catalíticas são menores (e.g. curva cheia na figura 2.6), onde percebemos

um crescimento lento da taxa de conversão com a temperatura. Por outro lado, para partículas maiores os efeitos do *spillover* são menos aparentes e a taxa de conversão rapidamente atinge seu valor máximo ($TOF/F \approx 0.15$) à medida que aumentamos a temperatura. Esse valor limite para a taxa de conversão corresponde ao valor de $\varepsilon$, ou seja a densidade superficial de sítios catalíticos no sistema, pois em regimes de altas temperaturas é esperado que apenas os reagentes originalmente adsorvidos na região catalítica reajam.

**Caso** $E_r < E_D < E_d$

Seguimos para o caso em que as reações são facilmente ativadas, em comparação aos outros processos. Um exemplo de reação superficial rápida pode ser encontrado em [23], onde Costa e colaboradores propõe um modelo para analisar a oxidação de $CO$ em catalisadores-modelo de $Pd/CeO_2$, que ocorre através do mecanismo ER. Neste caso, as taxas de reação são cerca de 100 vezes mais altas que a frequência de *back spillover* do oxigênio.

Na figura 2.7 apresentamos os resultados para a dependência da taxa de conversão com a temperatura, para $E_r = 3\ kcal/mol$, $E_D = 5\ kcal/mol$ e $E_d = 10\ kcal/mol$ (painel **a**) e $E_r = 3\ kcal/mol$, $E_D = 6\ kcal/mol$ e $E_d = 35\ kcal/mol$ (painel **b**), com diferentes tamanhos das partículas catalisadoras.

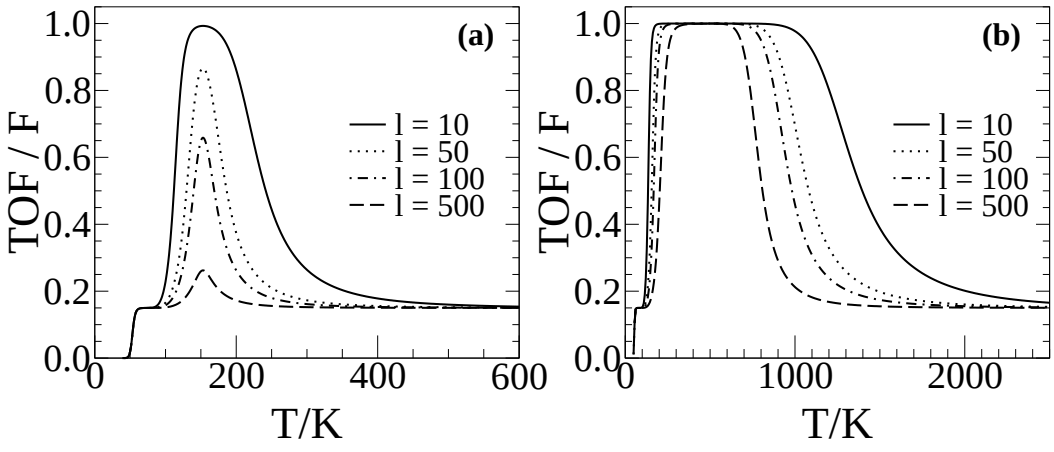


Figura 2.7: *Taxa de conversão normalizada como função da temperatura para o caso de reações rápidas, com* $l = 10$, $50$, $100$ *e* $500$. *No painel (a) temos* $E_r = 3\ kcal/mol$, $E_D = 5\ kcal/mol$ *e* $E_d = 10\ kcal/mol$; *no painel (b) temos* $E_r = 3\ kcal/mol$, $E_D = 6\ kcal/mol$ *e* $E_d = 35\ kcal/mol$. *Novamente utilizamos* $\nu_{\mathrm{d}}/\nu_{\mathrm{r}} = 100$.

Na figura 2.7-a constatamos que, no regime de baixas temperaturas, um com-

portamento semelhante ao observado na figura 2.6 é obtido: a taxa de conversão cresce a partir da ativação do processo de reação ($T \sim 50K$, quando $k_{\mathrm{r}} \sim F$) até atingir um patamar em $TOF/F \approx 0.15$. Ao seguir aumentando a temperatura, o próximo processo a ser ativado é a difusão, o que ocorre para $T \sim 100K$. A partir desse valor da temperatura, um novo salto é observado em $TOF$. Esse novo crescimento se dá devido ao efeito do *back spillover* e uma forte dependência com o tamanho das partículas catalíticas é rapidamente constatada: para partículas menores (com menores distâncias entre as mesmas, lembrando que $\varepsilon$ está fixo) reagentes em difusão conseguem chegar mais rapidamente às regiões catalíticas, onde reagem facilmente e contribuem assim para um aumento da taxa de conversão.

O máximo da curva ocorre quando a desorção é ativada ($k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}} \sim F$), o que naturalmente independe do tamanho das partículas catalíticas. Porém, a altura desse pico depende de $l$: picos menores ocorrem para partículas maiores pois nesses casos as distâncias entre as regiões catalíticas, i.e. $d$, são muito grandes para permitir que o *back spillover* tenha uma eficiência considerável.

Aumentando a temperatura além desse máximo, ainda podemos observar uma clara dependência da taxa de conversão com o tamanho das partículas catalíticas. Essa dependência pode ser melhor entendida se considerarmos o comprimento de difusão no suporte que, de acordo com (2.8), (2.33) e (2.34), é dado por

$$L_s = \sqrt{\frac{\nu_D a^2}{\nu_d}} \exp\left[\frac{(E_d - E_D)}{2\mathrm{k_B}T}\right] \quad . \tag{2.39}$$

De (2.39), fica claro que $L_s$ diminui com a temperatura, já que $E_d < E_D$, e o efeito útil do *back spillover* cessa quando o comprimento de difusão na região do suporte é da ordem do tamanho das partículas catalíticas, i.e. quando $L_s \sim l$. Essa condição é satisfeita em temperaturas mais altas para valores menores de $l$, o que explica não só o decaimento mais lento em $TOF$ para este caso mas também as observações de picos altos e largos para $l$ pequeno e picos baixos e estreitos para $l$ grande.

Na figura 2.7-b encontramos basicamente as mesmas características da figura 2.7-a, porém com algumas diferenças: devido ao fato de $E_d$ ser significativamente maior que as demais barreiras de energia, o efeito ótimo do *back spillover* ($TOF/F \approx 1$) persiste num intervalo maior de temperaturas, mesmo para diferentes valores de $l$.

**Caso** $E_D < E_r < E_d$

Em seguida tratamos o terceiro e último caso, aquele de energias de reação intermediárias. Novamente temos na oxidação do $CO$ uma gama de exemplos de energias de ativação correspondentes ao caso tratado, ainda que os mecanismos de reação sejam diferentes. Em [33] Johansson e colaboradores realizaram experimentos e simulações para a oxidação de $CO$ em $Pt/CeO_2$, donde inferiram valores para as energias de ativação que correspondem a este caso ($E_D = 18\ kcal/mol$, $E_r = 27\ kcal/mol$ e $E_d = 60\ kcal/mol$).

Na figura 2.8 mostramos os resultados para a taxa de conversão e para o recobrimento médio de reagentes no sistema (suporte + catalisador) como função da temperatura para diversos valores de $l$, com $E_D = 6\ kcal/mol$, $E_r = 24\ kcal/mol$ e $E_d = 35\ kcal/mol$, valores sugeridos para a oxidação de $CO$ em $Pt(111)$ na Ref. [9].

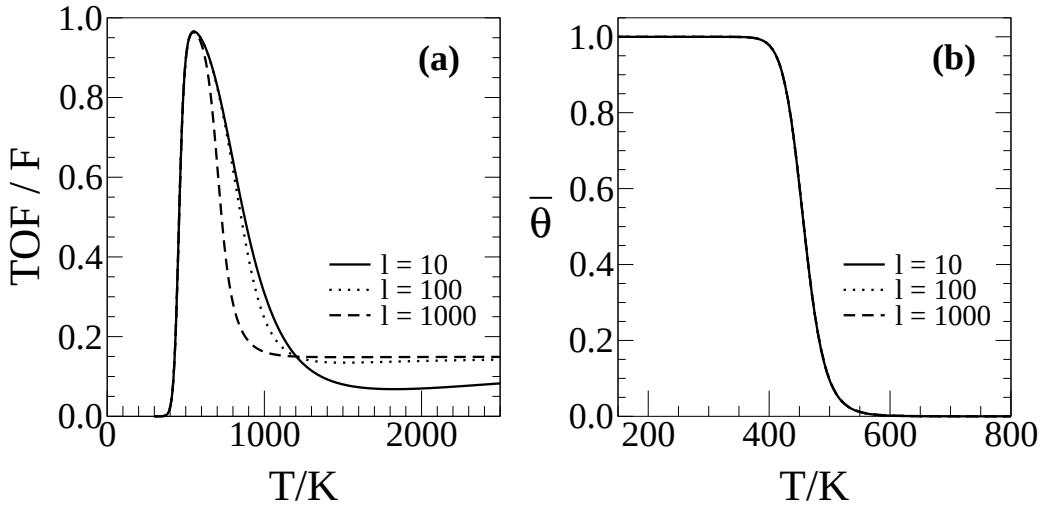


Figura 2.8: *(a) Taxa de conversão normalizada e (b) recobrimento médio de reagentes no sistema (suporte + catalisador) em função da temperatura, para diversos valores de $l$ com $E_D = 6\ kcal/mol$, $E_r = 24\ kcal/mol$, $E_d = 35\ kcal/mol$ e $\nu_d/\nu_r = 100$.*

Para temperaturas menores que $T \sim 400K$ ($k_r \sim F$), toda a superfície está ocupada por reagentes (como pode ser visto na figura 2.8-b) e as reações são eventos raros. Ultrapassando esse valor de temperatura, a taxa de conversão aumenta e isso libera espaço nas partículas catalisadoras, facilitando o *back spillover*. Note que não se observa efeitos do tamanho das partículas catalíticas na taxa de conversão para temperaturas até cerca de $500K$ já que a difusão é ativada para temperaturas muito

baixas e isso implica em grandes comprimentos de difusão no suporte e na região catalítica.

Comparando os painéis **a** e **b** da figura 2.8 observamos que à medida que a taxa de conversão aumenta com a temperatura, o recobrimento de reagentes rapidamente decai a zero, pois a reação e a difusão são muito rápidas em comparação com o fluxo incidente.

Prosseguindo com o aumento da temperatura, a desorção será ativada quando $k_{\mathrm{d}}^{\mathrm{s}} \sim F$ e a taxa de conversão atingirá um máximo, característica que não depende do tamanho das partículas catalíticas. Em compensação, como pode ser visto na figura 2.8-a, o flanco direito do pico apresenta uma clara dependência com $l$, já que os efeitos do *back spillover* cessam quando $L_s \sim l$. Aumentando ainda mais a temperatura, o *spillover* passa a ter um papel importante e novamente observamos uma dependência da taxa de conversão com o tamanho das partículas catalíticas: partículas pequenas perdem um número maior de reagentes por difusão e estes desorvem rapidamente quando atingem a região do suporte, o que contribui para menores taxas de conversão.

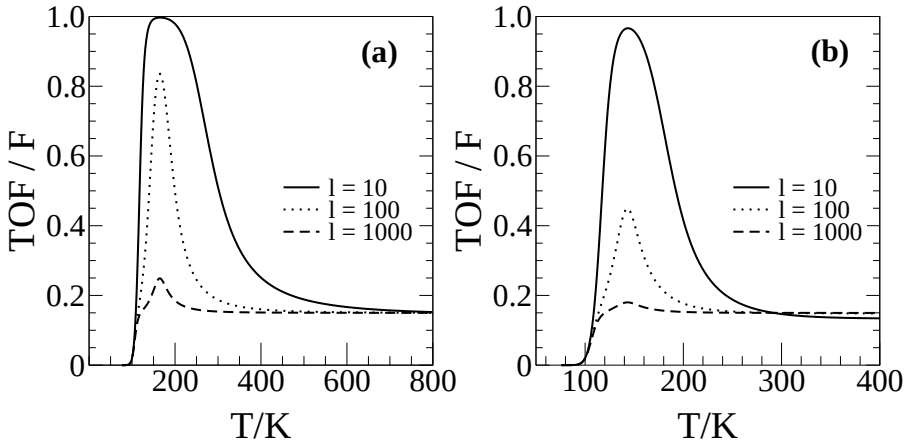


Figura 2.9: *Taxa de conversão normalizada em função da temperatura, para diversos valores de $l$ com $E_D = 5$ kcal/mol, $E_r = 7$ kcal/mol, $E_d = 10$ kcal/mol e dois valores para a razão entre os pré-fatores da taxa de reação e da taxa de desorção no suporte: (a) $\nu_{\mathrm{d}}/\nu_{\mathrm{r}} = 10$ e (b) $\nu_{\mathrm{d}}/\nu_{\mathrm{r}} = 1000$.*

Dessa discussão, fica claro que os efeitos do tamanho das partículas catalíticas são observados principalmente quando as energias de ativação possuem valores próximos uns dos outros. Para confirmar isso, mostramos na figura 2.9 resultados para alguns valores de $l$ com $E_D = 5$ $kcal/mol$, $E_r = 7$ $kcal/mol$ e $E_d = 10$ $kcal/mol$ e

para diferentes razões entre os pré-fatores $\nu_{\mathrm{d}}$ e $\nu_{\mathrm{r}}$.

Neste caso, quando a reação é ativada ($k_{\mathrm{r}} \sim F$), a difusão ainda não é tão rápida, de forma que os efeitos benéficos do *back spillover* são mais perceptíveis para partículas catalíticas menores, com menores distâncias entre elas. Quando as partículas são grandes, e por conseguinte mais distantes entre si, a difusão lenta não é capaz de levar às partículas catalíticas aqueles reagentes que foram adsorvidos no suporte. Da figura 2.9 podemos ver que esse efeito é observado num intervalo maior de temperaturas quando é menor a razão entre os pré-fatores da desorção no suporte e da reação, já que a ativação da desorção ocorre para temperaturas mais altas.

## 2.4 Conclusões e discussão

Neste capítulo introduzimos um modelo discreto unidimensional para a reação superficial unimolecular em um catalisador suportado. No modelo controlamos a geometria do sistema (quantidade de material catalítico e tamanho das partículas catalíticas) e consideramos os principais ingredientes físico-químicos presentes neste tipo de problema: adsorção, difusão, reação e desorção. O modelo, apesar de discreto, foi resolvido analiticamente no limite contínuo e a confiabilidade dos resultados foi verificada por comparação com simulações mesmo num regime longe do contínuo. A inclusão daqueles elementos físico-químicos permitiu estudar os efeitos do *spillover* e do *back spillover* sobre a taxa de conversão, i.e. a taxa de obtenção do produto da reação, que é a principal grandeza de interesse nas aplicações.

A partir da solução obtida, estudamos inicialmente os efeitos da difusão e da geometria do sistema sobre a taxa de conversão. Identificamos regimes de reações lentas e regimes de reações rápidas, onde predominam o *spillover* e o *back spillover*, respectivamente. Para regimes de reações rápidas, o favorecimento do *back spillover* aumenta a taxa de conversão à medida que aumentamos o coeficiente de difusão ou diminuímos o tamanho das partículas catalisadoras. Por outro lado, no regime de reações lentas, devido aos efeitos contraproducentes do *spillover*, é mais favorável à taxa de conversão uma diminuição do coeficiente de difusão ou o aumento do tamanho das regiões catalíticas. Os regimes de reações lentas e rápidas estão separados por um regime limite que independe do coeficiente de difusão e do tamanho das partículas catalisadoras. Este regime depende apenas da escolha da densidade superficial de catalisadores no sistema e das taxas de reação e de desorção no suporte.

Em seguida fixamos a quantidade de material catalítico no sistema, i.e. fixamos a densidade superficial de catalisadores, e escrevemos as taxas do modelo sob forma de Arrhenius, implementando assim sua dependência com a temperatura. Algumas considerações sobre pré-fatores e energias de ativação foram feitas e estudamos três casos distintos de valores relativos das energias de ativação.

Primeiramente consideramos o caso em que a barreira de energia para a reação é a mais alta e observamos que aumentando a temperatura, quando as reações são ativadas, os outros processos (difusão e desorção) já estão ativados e a taxa de conversão cresce monotonicamente com a temperatura até um patamar máximo, em um valor correspondente ao recobrimento de material catalítico no sistema. Devido a efeitos negativos do *spillover*, esse patamar máximo é atingido mais rapidamente para as situações em que as partículas catalisadoras são maiores.

Em seguida consideramos o caso oposto, em que a energia de ativação do processo de reação é a menor de todas. O comportamento para temperaturas mais baixas se assemelha ao caso anterior, mas um novo aumento na taxa de conversão é observado após esta atingir o patamar mencionado anteriormente. Esse novo aumento da taxa de conversão se deve à ativação da difusão, que reflete no sistema com efeitos benéficos do *back spillover*. Um máximo na taxa de conversão é atingido quando a desorção é ativada e a altura e largura do pico, bem como o decaimento subsequente das curvas analisadas, dependem fortemente do tamanho das regiões catalíticas: partículas maiores produzem picos menores pois as distâncias entre essas partículas são muito grandes para que se perceba os efeitos benéficos do *back spillover*.

Finalmente, consideramos o caso de energia de ativação intermediária para a reação. Observamos que, para temperaturas baixas, toda a superfície do sistema está ocupada por reagentes, pois as reações são muito raras. Aumentando a temperatura para a ativação da reação, a taxa de conversão cresce e algum espaço é liberado nas regiões catalíticas, facilitando a ocorrência do *back spillover*. Novamente um pico é observado quando a desorção é ativada e a partir desse máximo começamos a observar uma dependência com o tamanho das partículas catalisadoras pois os efeitos positivos do *back spillover* cessam quando o comprimento de difusão na região do suporte é da ordem do tamanho dos catalisadores. De fato, observamos que os efeitos do tamanho das partículas catalisadoras são mais notáveis quando as energias de ativação possuem valores próximos entre si.

Em suma, neste trabalho estabelecemos uma discussão acerca da influência de vários mecanismos físico-químicos, estruturas geométricas e condições de temperatura sobre a eficiência de um sistema reativo com atividade catalítica. Apesar não ser um trabalho voltado para uma aplicação específica, suas conclusões podem ser úteis para interpretar resultados experimentais e motivar a proposição de modelos mais complicados para descrever esses resultados.

Para ilustrar essa idéia, consideremos o trabalho de Piccolo e Henry [21], no qual os autores analisaram a oxidação do $CO$ por $NO$ em $Pd/MgO$ e observaram um pico na taxa de conversão como função da temperatura, como mostrado na figura 2.10. Eles constataram que, à medida que diminuíam o tamanho das partículas catalíticas (mesmo que paralelamente a uma diminuição da quantidade de $Pd$), um notável aumento na altura desses picos e um mínimo deslocamento da temperatura do pico eram observados, resultados bem similares aos mostrados nas figuras 2.7-a, 2.9-a e 2.9-b. O fato de a forma dos picos não mudar com o tamanho das partículas sugere que as energias de ativação não dependem fortemente desse parâmetro. Por outro lado, o aumento na altura do pico sugere que os comprimentos de difusão dos reagentes não eram muito grandes quando as reações foram ativadas, de forma que os efeitos positivos do *back spillover* se faziam mais presentes quando as partículas eram menores. Assim, provavelmente os valores das energias de ativação para a difusão, reação e desorção eram baixos, e o da desorção seria o maior de todos eles.

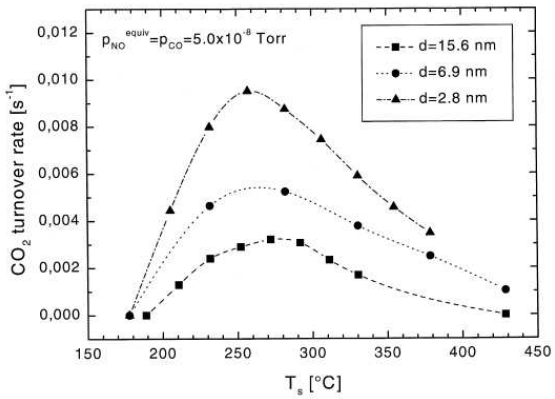


Figura 2.10: *Taxa de conversão de $CO_2$ em função da temperatura, para alguns tamanhos de partículas catalisadoras, aqui representados pela letra d, que não deve ser confundido com a convenção usada no nosso trabalho. Retirado do trabalho original de Piccolo e colaboradores (Ref.*[21]*).*

# Capítulo 3

# Transições de fase e cruzamentos em modelos de reação-difusão com desativação de catalisadores

Em catálise industrial, um problema de grande importância econômica é a *desativação catalítica*, que consiste na diminuição de atividade catalítica devida a diversos fatores, tais como bloqueio de sítios catalíticos, distorção ou bloqueio de estruturas porosas, sinterização, entre outros [34, 35, 36]. Neste capítulo trataremos do problema da desativação catalítica devida a um fenômeno chamado *envenenamento*, o qual consiste na quimissorção de impurezas (ou produtos) nas partículas catalisadoras, que causa redução da atividade catalítica do material.

Esse tipo de fenômeno é particularmente importante em processos catalíticos como hidrogenação, que consiste na adição de hidrogênio para reduzir ou saturar compostos orgânicos, e metanação, que é o processo de formação do metano:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \ . \tag{3.1}$$

Outro processo catalítico em que o fenômeno de envenenamento tem grande importância é o chamado processo de Fischer-Tropsch [37], uma reação exotérmica que converte gases de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) em uma grande variedade de hidrocarbonetos. Esse processo pode ser representado esquematicamente por

$$nCO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \ . \tag{3.2}$$

O caso $n = 1$ corresponde à reação de metanação.

Estudaremos alguns efeitos da desativação por envenenamento introduzindo dois modelos de reação-difusão [38] numa rede unidimensional com distribuição aleatória de sítios catalíticos: um modelo de reação unimolecular e outro de reação bimolecular de uma mesma espécie reagente, sem fluxo externo de reagentes. Será mostrado que os modelos apresentam transições entre duas fases distintas, uma em que a concentração de reagentes decai continuamente e outra em que a concentração assintótica de reagentes é não-nula (completa desativação dos catalisadores). Estudaremos os sistemas em situações longe e próximas da criticalidade, que depende de três parâmetros distintos: concentração inicial de reagentes, concentração inicial de catalisadores e probabilidade de desativação dos sítios catalíticos. No final do capítulo apresentaremos as conclusões e uma breve discussão acerca dos resultados obtidos.

## 3.1 Reação de armadilhamento com desativação

### 3.1.1 Introdução: o problema da reação de armadilhamento

Consideraremos nesta seção o problema da *reação de armadilhamento com desativação*. Para isso, vamos primeiramente introduzir o problema da reação de armadilhamento "simples", sem desativação. Esse modelo, também conhecido como *trapping*, é uma versão discreta do *modelo de Smoluchowski* [39]. Em sua forma mais simples, o modelo de Smoluchowski consiste numa armadilha esférica estática de raio $r$ centrada na origem, cercada por uma concentração inicial uniforme de partículas difusivas, $\rho(\boldsymbol{x}, t = 0) = \rho_0$. Por "armadilha esférica" entende-se que qualquer partícula difusiva que toque a superfície da esfera é irreversivelmente removida do sistema de imediato. Isso pode ser visto como um modelo simples para reações unimoleculares catalisadas, no qual as partículas difusivas desempenhariam o papel de reagentes e as armadilhas o papel de catalisadores. Como a remoção de um reagente é imediata, este é um processo controlado por difusão, conforme definição da pág. 9.

A evolução da densidade de reagentes é dada pelas equações

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{x}, t) &= \mathcal{D}\nabla^2\rho(\boldsymbol{x}, t) \quad , \quad x > r \\ \rho(\boldsymbol{x}, t)\,|_{x=r} &= 0 \quad , \end{aligned} \tag{3.3}$$

onde $\mathcal{D}$ é o coeficiente de difusão dos reagentes. O fluxo de partículas em direção à armadilha é dado por [4]

$$\zeta_d \, r^{d-1} \mathcal{D} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{x=r} \quad , \tag{3.4}$$

onde $\zeta_d$ é a área da esfera unitária $d$-dimensional.

Considerando o caso em que há uma distribuição de armadilhas com concentração $c$, e tratando o problema discretamente, assumiremos que cada sítio da rede (parâmetro de rede $a$) pode estar desocupado ou ocupado por uma armadilha ou por um reagente. Dessa forma, a probabilidade de sobrevivência, ou seja, a probabilidade de que um reagente esteja no sistema no instante $t$ é dada por [4]

$$P_s(t) = \left\langle (1-c)^{S(t)} \right\rangle \quad , \tag{3.5}$$

onde $S(t)$ é o número de sítios distintos visitados por um reagente até o instante $t$. A partir de (3.5) pode-se determinar a concentração de reagentes, que é dada por $\rho(t) = \rho_0 P_s(t)$. Porém, na maioria das situações, a grandeza $S(t)$ é muito difícil de se determinar exatamente, como demonstram cálculos de primeira passagem [40]. Por isso às vezes é útil considerar a aproximação de Rosenstock [41], que considera o termo em primeira ordem na expansão de $P_s(t)$ em (3.5):

$$P_s(t) \approx (1-c)^{\langle S(t) \rangle} \quad . \tag{3.6}$$

Essa aproximação funciona bem em regimes de tempos curtos nos casos de baixas concentrações de armadilhas e geralmente fornece um resultado que subestima aquele obtido de forma exata.

Para determinar o comportamento da probabilidade de sobrevivência em tempos longos, consideramos o problema em uma dimensão. Neste caso o sistema se divide em setores de comprimento $L$, compreendidos entre duas armadilhas consecutivas, onde os reagentes podem difundir livremente, respeitando a condição de volume excluído. Em cada um desses intervalos, a densidade de reagentes é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \mathcal{D} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad , \\ \rho(0,t) &= \rho(L,t) = 0 \quad , \\ \rho(x,0) &= \rho_0 \quad . \end{aligned} \tag{3.7}$$

Para tempos longos, o comportamento assintótico no intervalo é dado por [4]

$$\rho \sim \frac{4\rho_0}{\pi} e^{-\pi^2 \mathcal{D}t/L^2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad , \tag{3.8}$$

e a densidade média é

$$\rho_L = \frac{1}{L}\int_0^L \rho(x)dx \sim \frac{8\rho_0}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \mathcal{D}t}{L^2}\right) \quad . \tag{3.9}$$

A ocorrência de intervalos de comprimento $L$ é $ce^{-cL}$, já que as armadilhas estão distribuídas aleatoriamente com densidade uniforme $c$, de forma que a densidade média de reagentes em todo o sistema será

$$\rho = \int_0^\infty c^2 L e^{-cL} \rho_L dL \sim \exp\left[-\frac{3}{2}\left(2\pi^2 c^2 \mathcal{D}t\right)^{1/3}\right] \quad . \tag{3.10}$$

Note que o decaimento da concentração de reagentes é mais lento que uma exponencial pura pois em tempos longos predominam as concentrações de reagentes em intervalos muito longos, mesmo que esses intervalos sejam raros.

Donsker e Varadhan usaram argumentos rigorosos [42] e demonstraram que de fato o comportamento da probabilidade de sobrevivência $P_s$ para tempos longos é

$$P_s \gtrsim \exp\left[-\alpha_d \left(c^{2/d}\mathcal{D}t\right)^{d/(d+2)}\right] \quad , \tag{3.11}$$

onde $\alpha_d$ é uma constante e $d$ é a dimensão do sistema.

### 3.1.2 O modelo com desativação

Discutiremos agora o modelo de reações de armadilhamento considerando o processo de desativação dos sítios catalíticos [38]. Assim como discutido na subseção anterior, o sistema em seu estado inicial consiste numa rede unidimensional na qual cada sítio pode ser uma armadilha (catalisador) ou um sítio inativo (suporte). Os sítios catalíticos não se movem e são distribuídos aleatoriamente no início da dinâmica com um recobrimento $\sigma_0$. Os reagentes são então distribuídos aleatoriamente sobre os sítios inativos com recobrimento inicial $\theta_0$, de forma a respeitar o vínculo $\sigma_0 + \theta_0 \leqslant 1$.

A dinâmica do modelo se dá através da difusão dos reagentes com coeficiente $\mathcal{D}$ (número de tentativas de se executar um passo do tamanho da unidade de rede, por unidade de tempo, para cada reagente), sendo observado o princípio de volume excluído entre reagentes. Ao executar um passo e chegar a um sítio ativo, o reagente é instantaneamente convertido em produto e imediatamente removido do sistema.

Neste evento pode ocorrer a desativação do catalisador com probabilidade $p$. Não há fluxo incidente de reagentes no decorrer da dinâmica.

Essa dinâmica pode ser representada pelas equações

$$A + C \longrightarrow C \quad \text{c/ prob. } 1 - p \ , \tag{3.12}$$

$$A + C \longrightarrow 0 \quad \text{c/ prob. } p \ , \tag{3.13}$$

onde $A$ representa o reagente que difunde, $C$ representa um sítio catalítico e 0, o suporte. A equação (3.12) corresponde ao modelo tradicional de armadilhamento e a equação (3.13) é chamada de reação de envenenamento (ou *poisoning*). O modelo está representado graficamente na figura 3.1.

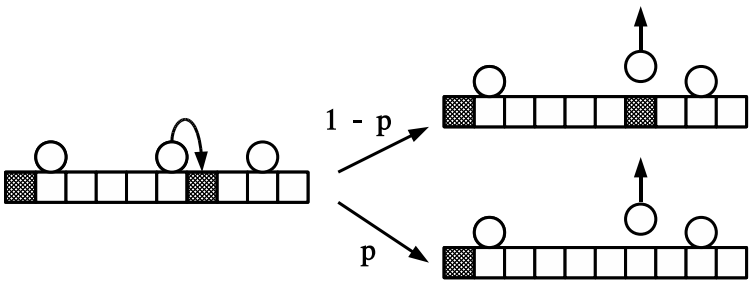


Figura 3.1: *Representação esquemática da dinâmica do modelo. Os sítios catalíticos (armadilhas) estão representados por quadrados em cinza e os do suporte por quadrados brancos. Os círculos representam os reagentes que difundem sobre a superfície do sistema. Quando um reagente atinge um sítio catalítico, ele reage e é removido imediatamente do sistema. Neste caso, com probabilidade p, o sítio perde sua atividade catalítica, de forma que o modelo pode ser visto como uma competição entre as reações* (3.12) *com probabilidade* $1 - p$ *e* (3.13) *com probabilidade p.*

À medida que o tempo passa, os recobrimentos de reagentes $\theta$ e de catalisadores $\sigma$ evoluem de forma que $(\sigma_{t+\delta t}, \theta_{t+\delta t}) \leqslant (\sigma_t, \theta_t)$. O comportamento do sistema para tempos longos permite distinguir duas fases: uma em que o número de reagentes decai continuamente até zero (baixa desativação e concentração de reagentes) e outra em que um número finito de reagentes sobrevive após o completo desativamento das armadilhas do sistema (alta desativação e concentração de reagentes). Na fronteira entre essas duas fases o sistema se comporta segundo a dinâmica de uma reação bimolecular de aniquilação,

$$A + B \longrightarrow 0 \quad , \tag{3.14}$$

com as armadilhas desempenhando o papel da segunda espécie reativa $B$.

Os comportamentos de escala para tempos longos, longe e próximo da criticalidade, serão analisados a seguir. Os resultados que apresentaremos são decorrentes de análises de escala corroboradas por simulações computacionais em redes com $N = 2^{20}$ sítios, tomando médias tipicamente de $10^3$ realizações independentes e quase sempre com coeficiente de difusão dos reagentes $\mathcal{D} = 1$ (esse parâmetro define a escala de tempo da dinâmica, já que não há fluxo de reagentes durante a evolução temporal do sistema). As dinâmicas foram simuladas até tempos da ordem de $10^8$.

### 3.1.3 Escala para tempos longos

O caso limite $p = 0$ corresponde ao problema tradicional de armadilhamento, discutido na subseção 3.1.1. Neste caso todos os reagentes são consumidos e sua concentração decai segundo a relação de Donsker-Varadhan em $d = 1$, (3.10), ou seja

$$\theta \sim \exp\left[-\frac{3}{2}\left(2\pi^2\sigma_0^2\mathcal{D}t\right)^{1/3}\right] \quad . \tag{3.15}$$

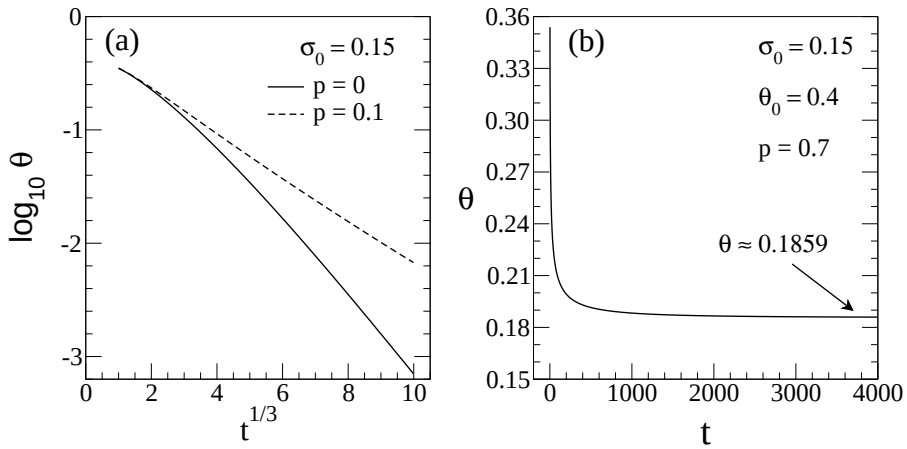


Figura 3.2: (a) *Concentração de reagentes como função do tempo para* $p = 0$ *e* $p = 0.1$, *com* $\sigma_0 = 0.15$. *As transformações de escala nos eixos foram feitas para verificar a validade de* (3.15). (b) *Concentração de reagentes como função do tempo, para uma situação em que uma concentração finita de reagentes sobrevive em tempos longos. Os valores dos parâmetros e o valor assintótico obtido para* $\theta$ *estão de acordo com a equação* (3.16).

Para $p$ pequeno mas diferente de zero, a concentração de reagentes decai rapidamente e apenas uma pequena parcela dos catalisadores é desativada. Neste caso, para tempos longos temos

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - p\theta_0 \\ \theta &\approx 0 \ . \end{aligned}$$

Neste caso, a reação (3.12) é assintoticamente dominante, e o comportamento (3.15) é esperado.

Na figura 3.2-a mostramos o comportamento da concentração de reagentes no sistema como função do tempo, com as devidas transformações de escala visando verificar a validade de (3.15) no regime de baixa ou nula desativação. No caso $p = 0$ observa-se que há uma correção significativa para para a escala dominante da dinâmica (3.15), resultado também encontrado em outros trabalhos [43, 44]. Curiosamente, para $p$ pequeno mas diferente de zero, essa correção é desprezível, haja visto que os dados para $p = 0.1$ na figura 3.2-a se ajustam a uma linha reta por três décadas.

Esse comportamento assintótico é esperado para qualquer condição inicial em que $\sigma_0 > p\theta_0$. Para o caso oposto, $\sigma_0 < p\theta_0$, espera-se que uma concentração finita de reagentes

$$\theta = \theta_0 - \sigma_0/p \tag{3.16}$$

sobreviva em tempos longos, ao passo que a concentração de armadilhas deve decair continuamente até zero. Esse regime é dominado pela reação (3.13) e na figura 3.2-b mostramos um exemplo dessa situação com $\sigma_0 = 0.15$, $\theta_0 = 0.4$ e $p = 0.7$, onde o valor assintótico obtido numericamente, $\theta = 0.1859$, está de acordo com o valor esperado segundo (3.16), $\theta = 0.1857$.

A transição entre essas duas fases ocorre quando $\sigma_0 = p\theta_0$ que corresponde a uma superfície no espaço $(\sigma_0, \theta_0, p)$. Na figura 3.3 mostramos algumas projeções da superfície crítica no plano $\theta_0 - p$. Na criticalidade, as concentrações $\sigma$ e $\theta$ decaem continuamente na mesma proporção, ou seja

$$\frac{\sigma_t}{\theta_t} = \frac{\sigma_{t+\delta t}}{\theta_{t+\delta t}} \ . \tag{3.17}$$

Com isso, o sistema se comporta como se obedecesse à dinâmica da reação

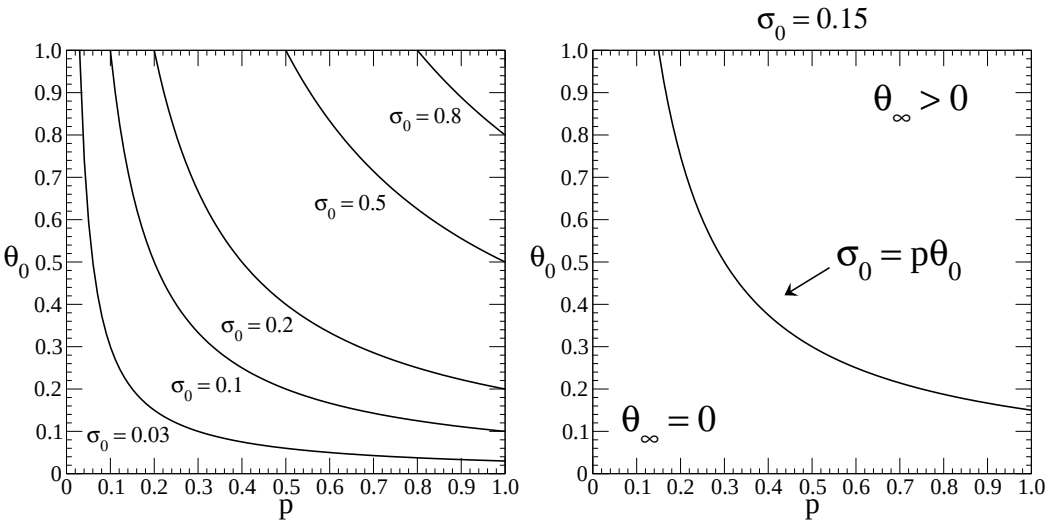


Figura 3.3: *Esquerda: Cortes do diagrama de fases na direção do plano* $p-\theta_0$ *para diversos valores de* $\sigma_0$*. Direita: Corte do diagrama em* $\sigma_0 = 0.15$*. A linha crítica* $\sigma_0 = p\theta_0$ *divide as duas fases, de acordo com o comportamento para tempos longos: na região inferior esquerda temos a fase em que os reagentes são totalmente consumidos e na região superior direita a fase na qual um número finito de reagentes sobrevive após a completa desativação das armadilhas.*

bimolecular de aniquilação (3.14), com as armadilhas $C$ desempenhando o papel da segunda espécie reativa $B$. Neste caso, se as concentrações iniciais das duas espécies são iguais, pode-se demonstrar que o decaimento da concentração $\rho_A$ dos reagentes $A$ se comporta como [4, 45]

$$\rho_A(t) \sim \frac{\rho_A(0)^{1/2}}{\left[\left(\mathcal{D}_A + \mathcal{D}_B\right) t\right]^{1/4}} \quad . \tag{3.18}$$

No caso do nosso modelo, $\mathcal{D}_A = \mathcal{D}$ e $\mathcal{D}_B = 0$ (armadilhas estáticas). A correspondência entre $\rho_A(0)$ e $\theta_0$ deve ser feita com mais cuidado: a dinâmica que conduz à equação (3.18) consiste numa aniquilação balanceada de pares $AB$, enquanto no nosso modelo a aniquilação de um par $AC$ requer, em média, o armadilhamento de $1/p$ reagentes $A$. Assim, $\rho_A(0)$ deve ser substituído por $\theta_0/p = \theta_0^2/\sigma_0$, ou seja:

$$\theta \sim \frac{\theta_0}{\sigma_0^2 \left(\mathcal{D}t\right)^{1/4}} \quad . \tag{3.19}$$

Esse decaimento crítico segundo lei de potência, bem como a dependência linear com a concentração inicial de reagentes, estão ilustrados na figura 3.4.

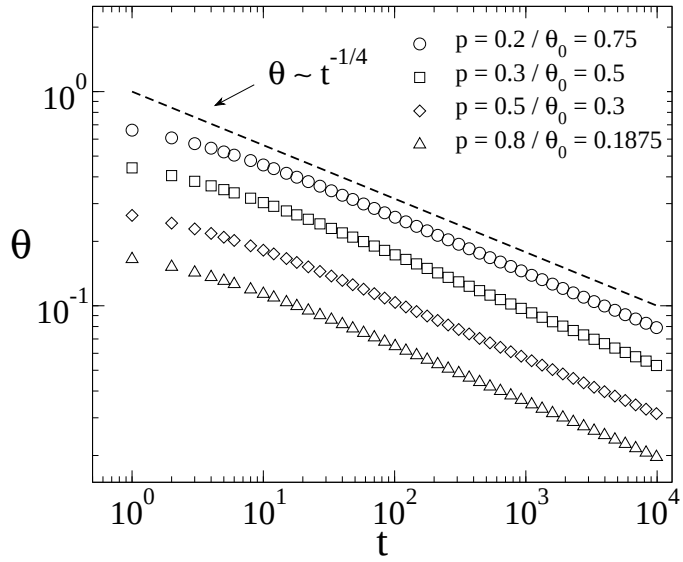


Figura 3.4: *Decaimento da concentração de reagentes para o sistema em diversos pontos críticos distintos, no plano* $\sigma_0 = 0.15$. *A linha pontilhada foi desenhada para comparação dos dados simulacionais com a lei de potência esperada* (3.19).

### 3.1.4 Escala de cruzamento

Após considerar os casos longe e na criticalidade, consideraremos agora o caso de pontos próximos da criticalidade, tal que

$$p < p_c \equiv \frac{\sigma_0}{\theta_0} \quad , \tag{3.20}$$

ou seja, na fase em que há um decaimento contínuo da concentração de reagentes. Neste caso, o sistema inicialmente se comporta como na criticalidade, seguindo a lei de potência (3.19), mas em tempos longos acaba cruzando para o comportamento da exponencial estendida (3.15).

Na figura 3.5 mostramos resultados para casos próximos da criticalidade para $\sigma_0 = 0.15$ e $\theta_0 = 0.4$ ($p_c = 0.375$) que ilustram esse comportamento. Claramente, quanto mais próximo do ponto crítico, por mais tempo persiste a lei de potência (com expoente próximo de $-1/4$). É interessante notar que mesmo para $p = 0.34$, valor 10% distante do ponto crítico, ela persiste até tempos da ordem de $10^3$. De fato esse cruzamento demorado é curioso tendo em vista a notável diferença entre os regimes (3.15) e (3.19).

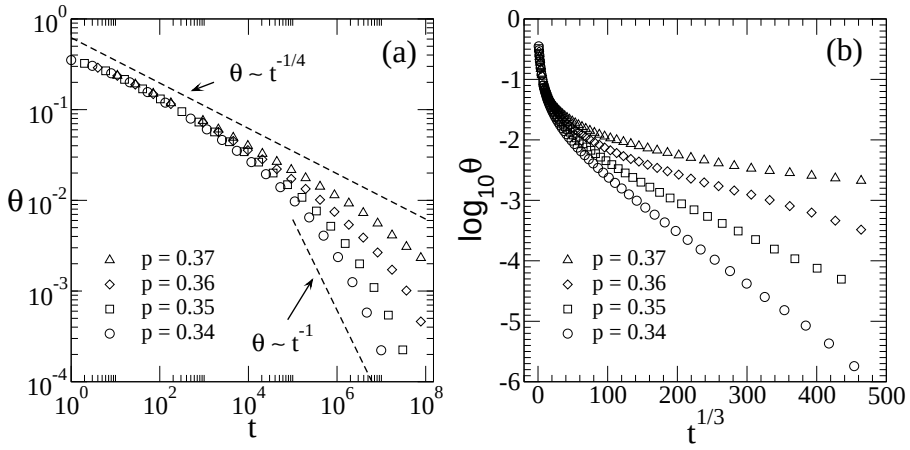


Figura 3.5: *Cruzamento entre a lei de potência da criticalidade* (3.19) *e a exponencial estendida* (3.15) *para* $\sigma_0 = 0.15$ *e* $\theta_0 = 0.4$*, que tem* $p_c = 0.375$*. Para valores de* $p$ *mais próximos de* $p_c$ *a lei de potência com expoente* $-1/4$ *persiste por mais tempo.*

Para tempos longos, temos

$$\sigma = \theta_0(p_c - p) \tag{3.21}$$

e, usando a equação (3.15) substituindo $\sigma_0$ por $\sigma$ dado em (3.21), temos:

$$\begin{aligned} \theta &\sim \exp\left[-\mathcal{B}\left(\mathcal{D}t\right)^{1/3}\right] \quad , \\ \mathcal{B} &\sim (p_c - p)^{2/3} \quad . \end{aligned} \tag{3.22}$$

Entretanto, essa relação de escala entre $\theta$ e $p_c - p$ é muito difícil de ser confirmada numericamente pois os dados próximos da criticalidade apresentam enormes correções para o decaimento assintótico não-crítico da equação (3.15).

Ainda podemos estimar o tempo de cruzamento $t_c$ entre a lei de potência da criticalidade (3.19) e a exponencial estendida (3.15), igualando as concentrações de reagentes dadas pelas duas expressões. Substituindo $\sigma_0$ em (3.19) por $\sigma$ dado por (3.21), obtemos

$$\theta \sim (p_c - p)^{-2} t^{-1/4} \quad . \tag{3.23}$$

Igualando com (3.22), temos

$$
\begin{aligned}
\exp\left[-(p_c-p)^{2/3}t_c^{1/3}\right] &\sim (p_c-p)^{-2}t_c^{-1/4} \\
\Longrightarrow \quad \left[(p_c-p)^2 t_c\right]^{1/3} &\sim \left|\ln\left[(p_c-p)^{-2}t_c^{-1/4}\right]\right| \\
\Longrightarrow \quad \left[(p_c-p)^2 t_c\right]^{1/3} &\sim \left|\ln\left(p_c-p\right)\right| \\
\Longrightarrow \quad (p_c-p)^2 t_c &\sim \left|\ln\left(p_c-p\right)\right|^3 \\
\therefore \quad t_c &\sim (p_c-p)^{-2}\left|\ln\left(p_c-p\right)\right|^3 \quad .
\end{aligned} \tag{3.24}
$$

onde no terceiro passo desprezamos o termo logarítmico em $t_c$.

Para os valores de $p$ mostrados na figura 3.5, $t_c$ varia entre $10^4$ e $10^7$ segundo (3.24), o que explica o demorado cruzamento entre os dois regimes.

## 3.2 Reação bimolecular de aniquilação com desativação

Outro importante mecanismo reativo é a chamada reação bimolecular de aniquilação que, em sua forma mais geral, é representada pela equação (3.14). No caso em que há somente uma espécie reativa,

$$
A + A \longrightarrow 0 \quad , \tag{3.25}
$$

é sabido [4, 26, 45] que o decaimento da concentração de reagentes segue a lei de potência

$$
\theta \sim (\mathcal{D}t)^{-1/2} \quad . \tag{3.26}
$$

A equação (3.26) é válida apenas para $d = 1$ pois nesse caso os reagentes difundem de forma compacta. Para $d = 2$ temos $\theta \sim \ln t/t$ e para $d > 2$ temos $\theta \sim 1/t$. $d = 2$ é chamada dimensão supercrítica, $d_c$, pois marca a transição entre um regime em que a difusão tem um papel importante ($d < d_c$) e outro em que a teoria de campo médio das equações de taxa clássicas se aplica ($d > d_c$) [4, 45].

Consideraremos nesta seção o caso da reação de aniquilação para uma única espécie, restrita a sítios catalíticos e com desativação dos mesmos com probabilidade $q$:

$$A + A + C \longrightarrow C \quad \text{c/ prob. } 1 - q \ , \tag{3.27}$$

$$A + A + C \longrightarrow 0 \quad \text{c/ prob. } q \ . \tag{3.28}$$

Analogamente ao modelo considerado na seção anterior, o sistema em seu estado inicial consiste numa rede unidimensional com uma distribuição de armadilhas estáticas com recobrimento $\sigma_0$. Os reagentes são distribuídos aleatoriamente com recobrimento $\theta_0$, podendo ocupar sítios catalíticos da rede. Novamente a dinâmica do modelo se dá através da difusão dos reagentes com coeficiente $\mathcal{D}$, considerando-se a condição de volume excluído entre reagentes. Quando um reagente executa um passo em direção a outro reagente que ocupa um sítio catalítico, ambos são instantaneamente convertidos em produto e imediatamente removidos do sistema. Neste evento ainda pode ocorrer a desativação do catalisador com probabilidade $q$ e não há fluxo incidente de reagentes no decorrer da dinâmica. O modelo está ilustrado na figura 3.6.

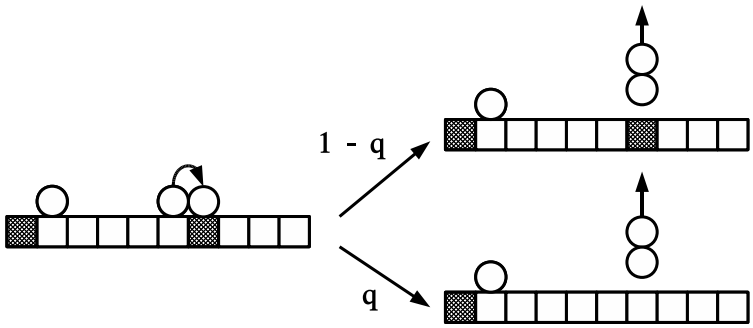


Figura 3.6: *Representação esquemática da dinâmica do modelo de reação bimolecular de mesma espécie com desativação. Os sítios catalíticos (armadilhas) estão representados por quadrados em cinza e os do suporte por quadrados brancos. Os círculos representam os reagentes que difundem sobre a superfície do sistema. Quando um reagente difunde em direção a um sítio catalítico ocupado por outro reagente, ambos são removidos imediatamente do sistema. Neste caso, com probabilidade q, o sítio perde sua atividade catalítica, de forma que o modelo pode ser visto como uma competição entre as reações* (3.27) *com probabilidade* $1 - q$ *e* (3.28) *com probabilidade* $q$.

Partiremos agora para uma análise do comportamento do modelo para tempos longos semelhante àquela feita para o caso da reação unimolecular.

### 3.2.1 Escala para tempos longos

Novamente começamos com a situação mais simples, $q = 0$, que recupera o modelo de reação de aniquilação sem desativação [26]. Neste caso o recobrimento de reagentes decai segundo (3.26), expressão que não depende do recobrimento de catalisadores, $\sigma_0$, fato que pode ser justificado com os seguintes argumentos. O tempo característico para o encontro entre dois reagentes $\tau_{AA}$ é

$$\tau_{AA} \sim \frac{1}{\mathcal{D}\theta^2} \tag{3.29}$$

e, quando eles se encontram, a armadilha mais próxima está numa vizinhança de tamanho $1/\sigma_0$. Assim, o tempo característico $\tau_{AAC}$ para o encontro entre esses dois reagentes ocorrer sobre uma armadilha é

$$\tau_{AAC} \sim \frac{1}{\mathcal{D}\sigma_0^2} \quad . \tag{3.30}$$

Para tempos longos, $\theta \ll \sigma_0$ de forma que $\tau_{AAC} \ll \tau_{AA}$ e este último domina como tempo característico da dinâmica, o que indica a predominância do comportamento (3.26). Contudo, em tempos intermediários a concentração de armadilhas possui um papel importante, como ficará claro adiante.

Para $q$ pequeno mas diferente de zero, o comportamento (3.26) também é esperado. Em tempos longos $\theta \ll \theta_0$ e o recobrimento de catalisadores tende a

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{q\theta_0}{2} \quad . \tag{3.31}$$

Na figura 3.7 mostramos o decaimento da concentração de reagentes para os casos $q = 0$ e $q = 0.1$, onde se verifica a validade de (3.26) em tempos longos.

Analogamente ao problema da reação unimolecular, esse comportamento é esperado sempre que $\sigma_0 > q\theta_0/2$. Por outro lado, quando $\sigma_0 < q\theta_0/2$, uma concentração finita de reagentes sobrevive após a completa desativação das armadilhas:

$$\theta = \theta_0 - \frac{2\sigma_0}{q} \quad . \tag{3.32}$$

A transição entre essas duas fases ocorre quando

$$\sigma_0 = \frac{q\theta_0}{2} \quad , \tag{3.33}$$

que representa a superfície crítica no espaço $(\sigma_0, \theta_0, q)$, sobre a qual o sistema se com-

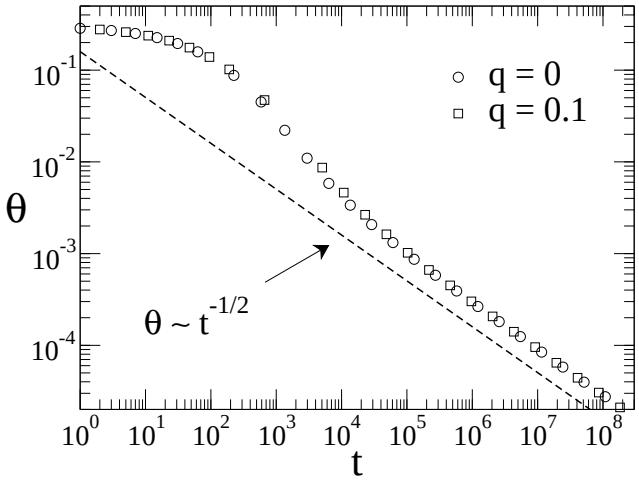


Figura 3.7: *Resultados simulacionais do decaimento da concentração de reagentes para* $q = 0$ *e* $q = 0.1$*, com* $\sigma_0 = 0.1$ *e* $\theta_0 = 0.3$*. Após um comportamento transiente o decaimento segue a lei de potência* (3.26) *como pode ser visto por comparação com a linha pontilhada.*

porta de tal forma que as concentrações de reagentes e armadilhas diminuem pelo mesmo fator à medida em que o tempo passa. Na figura 3.8 mostramos algumas projeções da superfície crítica no plano $\theta_0 - q$.

Em analogia ao discutido para o caso da reação unimolecular, pode-se pensar que na criticalidade o decaimento da concentração de reagentes seguiria o comportamento de uma reação trimolecular de aniquilação,

$$A + B + C \longrightarrow 0 \quad , \tag{3.34}$$

com $B = A$. Considerando que o decaimento para $q = 0$, (3.26), independe do recobrimento de armadilhas pode-se pensar que a dinâmica crítica é governada pelo tempo característico $\tau_{AA}$, o que não é verdade. Neste caso ocorre um processo de segregação, ou seja, um acúmulo de catalisadores em algumas regiões onde a concentração inicial de reagentes era localmente menor, conforme ilustrado na figura 3.9. Essa regiões são intercaladas por regiões onde há acúmulo de reagentes e dessa forma a dinâmica é dominada pelo tempo de aniquilação entre domínios vizinhos, que escala com $1/\theta^4$ [4, 45] e não com $\tau_{AA}$. Assim, novamente essa transição escala como no modelo de aniquilação de duas espécies, mesmo havendo, em tese, três partículas participando da reação.

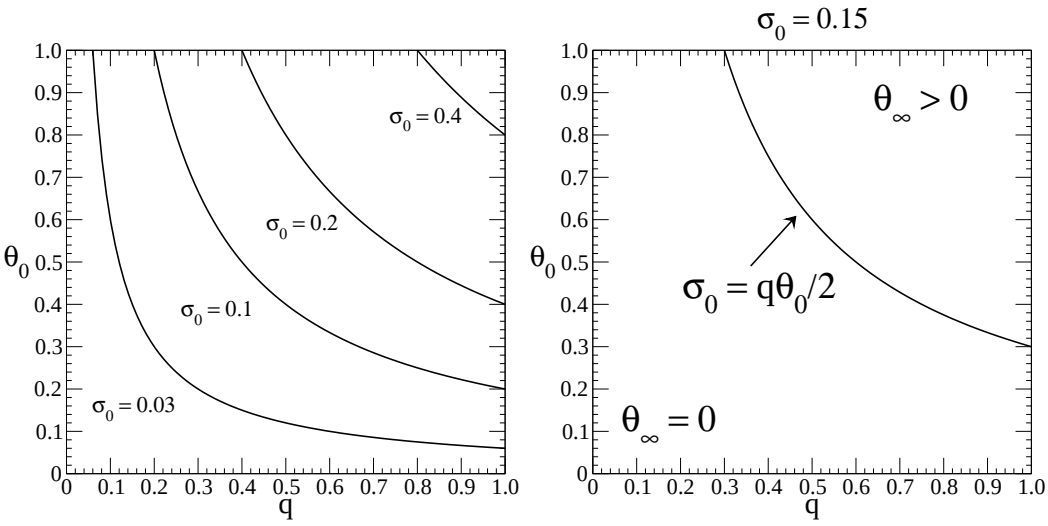


Figura 3.8: *Esquerda: Cortes do diagrama de fases na direção do plano $\theta_0 - q$ para diversos valores de $\sigma_0$. Direita: Corte do diagrama em $\sigma_0 = 0.15$. A linha crítica $\sigma_0 = q\theta_0/2$ divide as duas fases, de acordo com o comportamento para tempos longos, em analogia com a figura 3.3.*

Essa estrutura decorrente do processo de segregação é caracterizada pelo tamanho típico do domínio, $s$, que cresce com o tempo segundo $s \sim t^{1/2}$. A concentração de reagentes, conforme dito no parágrafo anterior, decai segundo $\theta \sim t^{-1/4}$, de forma que o número de reagentes em um domínio, $\mathcal{N}_A$, obedece a

$$\mathcal{N}_A \sim s\theta \sim t^{1/4} \tag{3.35}$$

e a distância típica entre reagentes consecutivos, $l_{AA}$, cresce segundo

$$l_{AA} \sim s/\mathcal{N}_A \sim t^{1/4} \quad . \tag{3.36}$$

Para confirmar essas idéias, mostramos na figura 3.10 resultados simulacionais para o número médio de $A$s e $C$s consecutivos, $< \mathcal{N}_A >$ e $< \mathcal{N}_C >$ respectivamente, e para a concentração de reagentes como funções do tempo na criticalidade. Note na figura 3.10-b que o comportamento de $\theta$ depende da concentração inicial da mesma forma observada para a reação unimolecular, ou seja, substituindo $\rho_A(0)$ por $\theta_0/q \sim \theta_0^2/\sigma_0$ na equação (3.18).

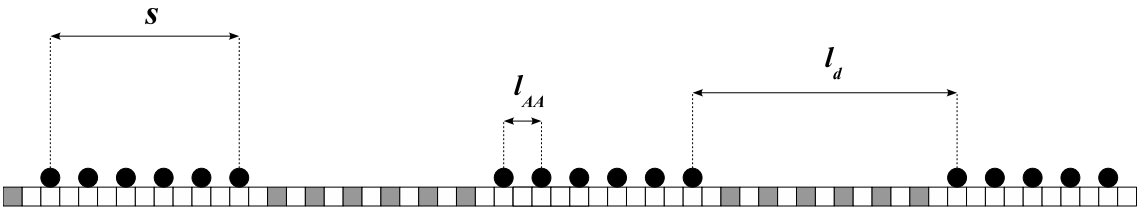


Figura 3.9: *Ilustração do processo de segregação, típico de reações bimoleculares de aniquilação - equação* (3.14) *- onde representamos os comprimentos característicos desse tipo de formação: tamanho típico de um domínio (s), distância típica entre reagentes consecutivos ($l_{AA}$) e distância típica entre domínios ($l_d$).*

### 3.2.2 Escala de cruzamento

O comportamento do sistema nas proximidades da criticalidade é mais complicado que no caso da reação unimolecular. Para a reação bimolecular o cruzamento não é simplesmente entre os decaimentos com lei de potência $t^{-1/4}$ e $t^{-1/2}$, mas apresenta um comportamento intermediário com um decaimento efetivo bidimensional, $\theta \sim \ln t/t$. Esse comportamento intermediário ocorre quando a concentração de armadilhas é baixa, como mostrado por Oshanin e Blumen para o caso sem desativação [26]. De fato, baixa concentração de catalisadores é o caso quando o sistema se aproxima da criticalidade.

Em suma, para tempos curtos o decaimento da concentração de reagentes vai com $t^{-1/4}$, quando $\sigma$ tem a mesma ordem de grandeza de $q\theta/2$. Em tempos intermediários observamos o decaimento bidimensional e, para tempos longos, i.e. $t \gg 1/\sigma_\infty^2$, temos $\theta \sim t^{-1/2}$. Tendo em vista que próximo da criticalidade $1/\sigma_\infty^2 \sim (q_c - q)^{-2}$, onde

$$q_c \equiv \frac{2\sigma_0}{\theta_0} \quad , \tag{3.37}$$

o processo de desativação aumenta significativamente a duração da escala intermediária.

Essa idéias estão ilustradas na figura 3.11, onde $q_c = 0.25$. Observamos que para $q = 0.21$ (16% afastado da criticalidade) o regime intermediário persiste por um longo intervalo de tempo de forma que o decaimento assintótico com $t^{-1/2}$ é observado apenas para tempos maiores que $10^6$ ($\theta < 10^{-4}$). Notamos também que esse último decaimento não depende das concentrações iniciais de reagentes, como pode-

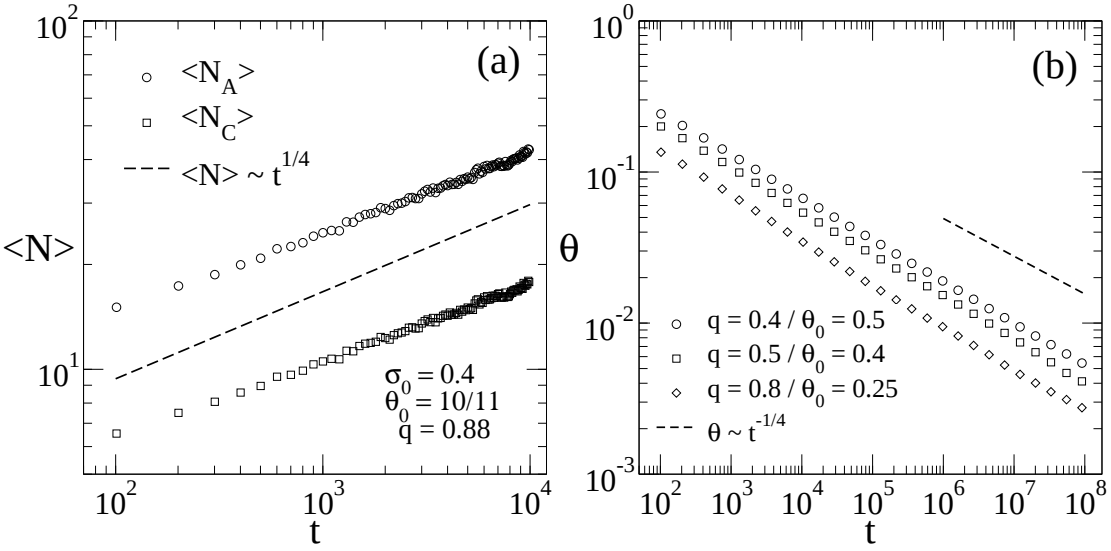


Figura 3.10: *Resultados simulacionais para:* (a)*Número médio de reagentes e armadilhas consecutivos,* $< \mathcal{N}_A >$ *e* $< \mathcal{N}_C >$*, como função do tempo na criticalidade. A curva pontilhada foi colocada para comparar o comportamento de* $< \mathcal{N} >$ *com a lei de potência esperada, com expoente* 1/4.(b) *Decaimento da concentração de reagentes para o sistema em três pontos críticos distintos. Mais uma vez, a curva pontilhada foi desenhada para comparação com a lei de potência esperada (expoente* $-1/4$*).*

mos ver pelo reencontro das curvas $q = 0.21$ e $q = 0.22$ para $t \gtrsim 10^8$ ($\theta \sim 10^{-5}$). Para pontos ainda mais próximos da criticalidade (e.g. $q = 0.24$) o decaimento final não é observado mesmo para $10^{-4} < \theta < 10^{-5}$, o que torna a tarefa de encontrar a dinâmica assintótica da reação um tanto complicada em relação ao caso das reações unimoleculares.

## 3.3 Conclusões e discussão

Estudamos modelos de reação-difusão em redes unidimensionais com distribuições aleatórias de sítios catalíticos. Analisamos os modelos de reação unimolecular (armadilhamento) e bimolecular (aniquilação de mesma espécie), considerando a desativação dos sítios catalíticos. De acordo com o comportamento do modelo para tempos longos, duas fases são diferenciadas: uma em que os reagentes decaem continuamente até zero e outra em que um número finito de reagentes sobrevive após a completa desativação das armadilhas. Essas fases podem ser representadas por regiões no espaço $(\sigma_0, \theta_0, \mathcal{P})$, onde $\sigma_0$ é o recobrimento inicial de armadilhas, $\theta_0$ é a concentração inicial de reagentes e $\mathcal{P}$ é a probabilidade de desativação da armadilha ($\mathcal{P} = p$ para

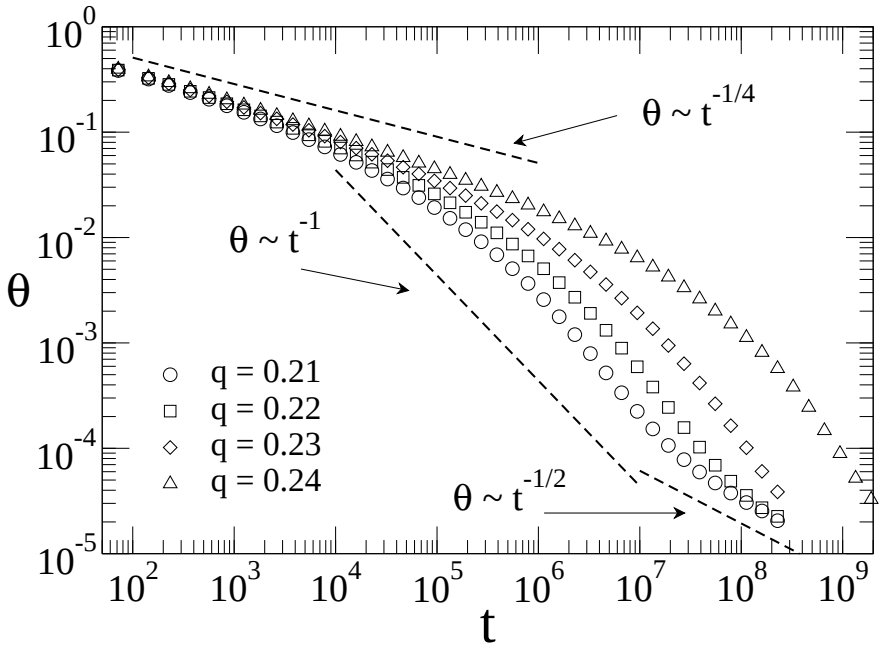


Figura 3.11: *Concentração de reagentes para valores de q próximos da criticalidade:* $\sigma_0 = 0.1$, $\theta_0 = 0.8$ *e* $q_c = 0.25$. *Para mostrar os três regimes distintos, desenhamos as linhas pontilhadas de acordo com o comportamento esperado.*

o caso da reação unimolecular e $\mathcal{P} = q$ para o caso bimolecular). As duas fases estão separadas por uma superfície crítica, sobre a qual o sistema se comporta segundo a reação bimolecular de aniquilação de espécies diferentes. A equação que determina a superfície crítica depende do mecanismo específico da reação considerada.

Próximo da criticalidade, mas na fase de decaimento contínuo de reagentes, observamos o cruzamento entre os regimes esperados para o caso longe do crítico e para o caso crítico. Esse cruzamento para o comportamento assintótico (crítico) é bastante lento, de forma que simulações para tempos curtos fornecem resultados que podem ser interpretados erroneamente, como sendo de uma dinâmica diferente. Essa situação é mais complicada no caso da reação bimolecular que apresenta de fato três regimes de decaimento distintos, sendo o regime intermediário equivalente a um regime efetivamente bidimensional (baixa concentração de armadilhas). Neste caso, quanto mais próximo da criticalidade, mais difícil é a detecção do decaimento assintótico, mesmo quando um parâmetro de controle está a uma distância de 10% do seu valor crítico.

Os casos extremos dos modelos considerados neste capítulo, ou seja sem desativação e com total desativação das armadilhas, foram considerados e estudados à exaustão em trabalhos anteriores [4, 25, 26, 28, 46], de forma que a contribuição deste trabalho é analisar os casos intermediários. Outros trabalhos já estudaram competição entre modelos de reação-difusão, mas não foram interpretados explicitamente como sistemas de reações catalíticas com possibilidade de desativação [47, 48, 49], o que limita a possibilidade de aplicações em catálise.

Trabalhos recentes observaram zonas de perda de modelos de armadilhamento com armadilha única em experimentos de fotobranqueamento (*photobleaching*) de corante fluoresceína por feixe de laser focado [50, 51]. Também podemos citar o trabalho de Hetch e Taitelbaum [52] que estudaram um modelo com competição entre dinâmicas de reação-difusão cujos resultados puderam ser comparados com padrões de reação entre $Cr^{3+}$ e *Xilenol Orange*. Dessa forma, cremos que nosso trabalho possa ser útil na interpretação de problemas correlatos em reações catalisadas com desativação.

# Conclusão

Nesta tese estudamos modelos de reação-difusão com atividade catalítica. No Cap.2 introduzimos um modelo unidimensional para reações unimoleculares em catalisadores suportados. O modelo considerou um fluxo constante de reagentes que podem adsorver, difundir, reagir e desorver. Uma distribuição uniforme de sítios catalíticos foi considerada e a solução analítica do modelo no estado estacionário foi estudada, com foco na análise da dependência da taxa de conversão com a mobilidade dos reagentes e o tamanho das partículas catalisadoras. Distinguimos regimes de reações rápidas e reações lentas, nos quais predominam o *back spillover* e o *spillover*, respectivamente. Em seguida consideramos equações de Arrhenius para as taxas e estudamos o comportamento da taxa de conversão com a temperatura. Verificamos que a geometria do sistema é um aspecto importante a ser considerado. A análise foi feita a partir de idéias de escala, de forma que as conclusões obtidas podem ser estendidas para modelos mais gerais.

No Cap.3, consideramos modelos de reação-difusão com atividade catalítica e desativação de catalisadores por envenenamento. Dois mecanismos reativos foram considerados : reações unimoleculares e reações bimoleculares de mesma espécie. Dois comportamentos assintóticos foram observados para esses modelos: um em que o número de reagentes decai continuamente a zero e outro em que um número finito de reagentes sobrevive após a total desativação dos catalisadores. Na transição entre essas duas fases o sistema se comporta segundo a dinâmica de uma reação bimolecular de duas espécies, independente do mecanismo original, unimolecular ou bimolecular de mesma espécie. O comportamento do sistema nas proximidades da criticalidade também foi considerado. Mostramos que o cruzamento para o comportamento crítico é lento e pode conduzir a interpretações equivocadas a respeito da dinâmica efetiva do sistema.

# Referências Bibliográficas


[1] M.E. Davis, R.J. Davis, "Fundamentals of Chemical Reaction Engineering", McGraw-Hill (2002).

[2] R.W. Missen, C.A. Mims, B.A. Saville, "Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics", John Wiley and Sons Inc (1998).

[3] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997).

[4] D. ben-Avraham, S. Havlin, "Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems", Cambridge University Press (2000).

[5] C.M. Guldberg, P. Waage, "Studies Concerning Affinity", *Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiana* (1864) 35.

[6] J.H. van't Hoff, *Berichte der Berliner Chem. Ges.* (1877) 10.

[7] L.Arnaut, S.Formosinho, H.Burrows, "Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity", Elsevier (2007).

[8] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *J. Catal.* **170** (1997) 377.

[9] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **39** (2000) 25.

[10] L. Cwiklik, B. Jagoda-Cwiklik, M. Frankowicz, *Surf. Sci.* **572**, (2004) 318.

[11] L. Cwiklik, B. Jagoda-Cwiklik, M. Frankowicz, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2005) 778.

[12] T. G. Mattos, F. D. A. Aarão Reis, *J. Catal.* **263**, (2009) 67.

[13] L.J. Broadbelt, R.Q. Snurr, *Appl. Catal. A Gen.* **200** (2000) 23.

[14] H. Lynggaard, A. Andreasen, C. Stegelmann, P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* **77** (2004) 71.

[15] J. Marro, R. Dickman, "Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models", Cambridge University Press (1999).

[16] F. Schlögl, *Z. Phys.* **253** (1972) 147.

[17] R.M. Ziff, E. Gulari, Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2553.

[18] H. Chen, H. Yang, Y. Briker, C. Fairbridge, O. Omotoso, L. Ding, Y. Zheng, Z. Ring, *Catal. Today* **125** (2007) 256.

[19] E. Odier, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Catal. Today* **127** (2007) 230.

[20] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* **116** (2006) 341.

[21] R. Piccolo, C.R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* **162** (2000) 670.

[22] J. Hoffmann, I. Meusel, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, *J. Catal.* **204** (2001) 378.

[23] C.N. Costa, S.Y. Christou, G. Georgiou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* **219** (2003) 259.

[24] A.S. McLeod, *Catal. Today* **53** (1999) 289.

[25] G. Oshanin, M.N. Popescu, S. Dietrich, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 020602.

[26] G. Oshanin, A. Blumen, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 1140.

[27] M. Rieger, J. Rogal, K. Reuter, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 016105.

[28] G. Oshanin, O. Bénichou, A. Blumen, *J. Stat. Phys.* **112** (2003) 541.

[29] A.P.J. Jansen, C.G.M. Hermse, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 3673.

[30] H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **500** (2002) 271.

[31] R. Gomer *Rep. Prog. Phys.* **53** (1990) 917.

[32] T.F. Mao, J.L. Falconer, *J. Catal.* **123** (1990) 443.

[33] S. Johansson, L. Österlund, B. Kasemo, *J. Catal.* **201** (2001) 275.

[34] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen.* **212** (2001) 17.

[35] M. S. Spencer, M. V. Twigg, *Annu. Rev. Mater. Res.* **35**, (2005) 427.

[36] H. S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **292** (2008) 1.

[37] H.A.J. van Dijk, "The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing", tese de doutorado apresentada à Technische Universiteit Eindhoven.

[38] T.G. Mattos, Fábio D. A. Aarão Reis, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 014505.

[39] R. von Smoluchowski , *Z. Phys. Chem.* **29** (1917) Caps. 12, 14.

[40] S. Redner, "A Guide to First-Passage Processes", Cambridge University Press (2001).

[41] B. Rosenstock, *Phys. Rev.* **187** (1969) 1166.

[42] N.D. Donsker, S.R.S. Varadhan, *Comm. Pure Appl. Math.* **32** (1979) 721.

[43] A. Bunde, S. Havlin, J. Klafter, G. Graff, A. Shehter, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3338.

[44] G. T. Barkema, P. Biswas, H. van Beijeren, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 170601.

[45] D. Toussaint, F. Wilczek, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 2642.

[46] G. Oshanin, M. N. Popescu, S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **68** ( 2003) 016109.

[47] A. J. Bray, R. Smith, *J. Phys. A* **39**, (2006) 1767.

[48] A. D. Sánchez, E. M. Nicola, H. S. Wio, *Phys. Rev. Lett.* **78**, (1997) 2244.

[49] S. B. Yuste, J. J. Ruiz-Lorenzo, K. Lindenberg, *Phys. Rev. E* **74**, (2006) 046119.

[50] S. H. Park, H. Peng, R. Kopelman, P. Argyrakis, H. Taitelbaum, *Phys. Rev. E* **67**, (2003) 060103.

[51] H. Peng, S. H. Park, P. Argyrakis, H. Taitelbaum, R. Kopelman, *Phys. Rev. E* **68**, (2003) 061102.

[52] I. Hecht, H. Taitelbaum, *Phys. Rev. E* **74**, (2006) 012101.

# Livros Grátis

( http://www.livrosgratis.com.br )

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo