

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SAULO SANTOS PIRES

Estudo do Modelo ZGB em redes regulares através do Método Monte Carlo.

> JEQUIÉ - BA DEZEMBRO/2017

SAULO SANTOS PIRES

Estudo do Modelo ZGB em redes regulares através do Método Monte Carlo.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Juan Félix Pari Huiza Coorientador: Prof. Dr. Nemésio Matos de O. Neto

JEQUIÉ – BA DEZEMBRO / 2017 TERMO DE APROVAÇÃO

SAULO SANTOS PIRES

Estudo do Modelo ZGB em redes regulares através do Método Monte Carlo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Juan Félix Pari Huiza – Orientador (UESB)

Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto – Coorientador (UESB)

Prof. Dr. Arturo Rodolfo Samana (UESC)

Prof. Dr. Nilo Francisco Cano Mamani (UNIFESP)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Química em ____ / ____ / ____.

Ao senhor do Universo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me agraciado mesmo com tantas dificuldades esta dádiva.

Ao meu professor orientador, principalmente pela paciência e dedicação, mesmo nos dias em que poderia estar com sua família ou lazer, foi aos sábados e domingos para trabalhar em prol da realização de um sonho.

À minha família, meus pais, Adelmo de Oliveira Pires e Eliane Santos Pires, à minha irmã, Milena Santos Pires; pessoas essas que sempre estão ao meu lado nas horas boas, mas principalmente nas horas difíceis. À minha tia-mãe, Aldeni dos Santos Santana, que está sempre vibrando pela minha vitória e todos os outros, tios e tias, primos e primas. À minha avó materna, que sempre ouço ela dizer: "eu te amo" com uma sinceridade comovente, me dando mais força ainda para continuar essa árdua caminhada que é ser professor.

À Thaisa da Silva Vieira, namorada, amiga, companheira.

Aos meus amigos, dedico mais uma vitória!!! Nem todos estão sempre por perto e assim para todos fica a seguinte mensagem: "*Bons amigos são como estrelas: nem sempre podemos ver, mas temos certeza que estão sempre lá*".

Aos colegas do curso de Pós-Graduação e que seguiram nesta batalha honrosamente e ao PGQUI pela oportunidade. Em especial aos amigos, Erlan e Francis, que me ajudaram muito em todos os sentidos. Valeu a pena conhecer vocês e trocar essa experiência. O mais engraçado, três pessoas tão diferentes formar um grupo de estudos e dar muito certo, cada um com sua capacidade e conhecimento, mas pensando de forma uniforme, se dedicarem ao máximo e obter bons resultados.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para o encaminhamento deste projeto. Em especial ao amigo Osvaldo (TI UESB) que me ajudou muito nos fins de semana.

Mais uma vez, OBRIGADO MEU DEUS!!!

"Se quiser triunfar na vida, faça da perseverança a sua melhor amiga; da experiência, o seu conselheiro; da prudência, o seu irmão mais velho; e da esperança, o seu anjo da guarda". (Joseph Addison)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Modelo de colisão sobre uma superfície regular e irregular6
Figura 2.2. Mecanismo de Eley-Rideal. A e B são os reagentes, A* é o reagente A ativado na superfície e C é o produto8
Figura 2.3. Mecanismo de Langmuir-Hinselwood. A e B são os reagentes, A* e B* são os reagentes A e B ativados na superfície e C é o produto
Figura 4.1. Modelo de rede triangular20
Figura 4.2. Modelo de rede Voronoi20
Figura 4.3. Representação do processo de adsorção da molécula de CO no modelo ZGB
Figura 4.4. Representação do processo de adsorção da molécula de O ₂ no modelo ZGB
Figura 4.5. Representação do processo de reação no modelo ZGB22
Figura 5.1 . As frações molares de O (linhas contínuas), CO (linhas tracejadas) e de CO2 (linhas pontilhadas) em função da taxa de produção de monóxido de carbono (Y_{co}) , comparando o modelo ZGB com a rede quadrada 150x150 na ordem de 10 ⁶ PMC
Figura 5.2. Ampliação da cobertura da superfície do catalisador para dessorção de dióxido de carbono em função em função da taxa de produção de monóxido de carbono (Y _{co}) comparando o modelo ZGB com a rede quadrada para L igual a 22500 sítios ativos na ordem de 10 ⁶ PMC
Figura 5.3. Comparação dos resultados para a rede quadrada variando o tamanho de rede 30x30 com 10 ⁸ PMC, 52x52 com 10 ⁷ PMC e 150x150 com 10 ⁶ PMC26
Figura 5.4 . Região de dessorção de CO2 para comparação dos resultados para as redes quadradas com tamanho de rede 30x30, 52x52 e 150x150 com respectivos PMC 10 ⁸ , 10 ⁷ e 10 ⁶
Figura 5.5. Comparação entre as redes triangulares para tamanhos de rede 40x40, 60x60 e 90x90
Figura 5.6. Comparação entre as redes Voronoi variando os tamanhos de rede 20x20, 52x52 e 80x80 com 10 ⁸ PMC para os dois primeiros tamanhos e com 10 ⁷ PMC para o último
Figura 5.7. Comparação entre os menores tamanhos de rede gerados pelas redes quadrada, triangular e Voronoi
Figura 5.8. Comparativo entre os maiores tamanhos de rede gerados pelas redes quadrada, triangular e Voronoi

Figura	5.9.	Compara	ação	entre	os	maiores	tamanhos	de	rede	gerados	pelas	redes
quadra	da, tr	iangular	e Vor	onoi c	ons	siderando	o a incertez	a				32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Processos catalíticos convencionais1	
Tabela 2.1. Comparação entre a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).6	
Tabela 2.2. Etapas de uma reação catalítica13	;

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AVG Número médio de pontos em relação aos passos de Monte Carlo
- cpc Condições periódicas de contorno
- CPD Centro de Processamento de Dados
- HD Hardware (Disco Rígido)
- MER Mecanismo Eley-Rideal
- MLH Mecanismo Lagmuir-Hinshelwood
- MMC Método Monte Carlo
- NTRY Número de Tentativas ou de Possibilidades
- PMC Passos de Monte Carlo
- RAM Memória de Acesso Aleatório
- WGSR Reação de Mudança de Gás de Água
- ZGB Ziff, Gulari e Barshad

LISTA DE SIMBOLOS

ads	Adsorvido
GB	Giga Bytes (10 ⁹ bytes)
GHz	Giga Hertz (10 ⁹ bytes)
L	Tamanho de rede
Ν	Número de moléculas
Х	Taxa de produção (%)
Y ₁	Fração Molar no Estado Inicial na Fase Gasosa
Y ₂	Fração Molar no Estado Final na Fase Gasosa
Y _{co}	Fração Molar de Monóxido de Carbono na Fase Gasosa

TÍTULO: Estudo do Modelo ZGB em redes regulares através do Método Monte Carlo.

Autor: Saulo Santos Pires

Orientador: Prof. Dr. Juan Félix Pari Huiza

Coorientador: Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto

RESUMO: Neste trabalho utilizamos simulações de Monte Carlo para investigar os processos reativos que ocorrem sobre uma superfície catalítica, na qual consistem em redes regulares: guadrada e triangular e não-regulares: Voronoi. Inicialmente, estudamos o conhecido modelo ZGB, tal qual proposto por Ziff, Gulari e Barshad que descreve a reação de oxidação do monóxido de carbono sobre uma superfície catalítica. No processo experimental simulamos a adsorção do oxigênio atômico (O) em combinação com o monóxido de carbono via simulação computacional dando ênfase ao mecanismo da reação, principalmente o que se refere à dessorção de dióxido de carbono (CO₂) e o estudo da janela de ativação. Para esse modelo, calculamos as taxas de produção de oxigênio atômico (O) ou monóxido de carbono (CO) em função das frações molares de monóxido de carbono na fase gasosa (Y_{co}), que definem a janela de ativação citada nos pontos de início e término do estado estacionário da reação, Y₁ e Y₂, com Y₁ < Y_{co} < Y₂. Com a finalidade de verificar comparamos os resultados das pressões parciais obtidas para a rede guadrada com previsões do modelo ZGB, em seguida, verificamos a dependência do sitio reativo na superfície catalítica com relação ao número médio de vizinhos próximos, conectividade, dessa vez realizamos simulações comparativas para as redes triangular e Voronoi. Os resultados simulados indicam uma alteração na janela de ativação, quando comparada com a rede quadrada, passando a ser $0.32 < Y_{co} < 0.57$ para ambas as redes, triangular e Voronoi. Além disso esses resultados evidenciam que a janela de ativação independe de como os sítios estão distribuídos na rede, mas sim da sua conectividade.

Palavras chave: Método Monte Carlo, redes regulares, redes não-regulares, sítios ativos.

Title: ZGB model study in regular networks through Monte Carlo's Method.

Author: Saulo Santos Pires

Advisor: Dr. Professor. Juan Félix Pari Huiza

Co-advisor: Dr. Professor Nemésio Matos de O. Neto

ABSTRACT: In this work we used Monte Carlo simulations to investigate the reactive processes that occur on a catalytic surface, in which they consist of regular networks: square and triangular and non-regular: Voronoi. Initially, we studied the known ZGB model, as proposed by Ziff, Gulari and Barshad, which describes the oxidation reaction of carbon monoxide on a catalytic surface. In the experimental process we simulated the adsorption of the atomic oxygen (O) in combination with the carbon monoxide through computer simulation, emphasizing the mechanism of the reaction, especially the desorption of carbon dioxide (CO₂) and the study of the activation window. For this model, we calculated the rates of production of atomic oxygen (O) or carbon monoxide (CO) as a function of the molar fractions of carbon monoxide in the gas phase (Y_{co}) , which define the activation window quoted at the start and end points of the state stationary reaction, Y_1 and Y_2 , with $Y_1 < Y_{co} < Y_2$. In order to verify the results of the partial pressures obtained for the square network with predictions of the ZGB model, we then, verified the reactive site dependence on the catalytic surface in relation to the average number of close neighbors, connectivity, this time we performed comparative simulations for the triangular and Voronoi networks. The simulated results indicate a change in the activation window, when compared to the square network, becoming $0.32 < Y_{co} < 0.57$ for both networks, triangular and Voronoi. In addition, these results show that the activation window is independent of how the sites are distributed in the network, but of their connectivity.

Key words: Monte Carlo Method. Regular networks, non-regular networks, active sites.

SUMÁRIO

Página
INTRODUÇÃO1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MÉTODO MONTE CARLO
2.1.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO MONTE CARLO3
2.1.2. APLICAÇÕES DO MÉTODO MONTE CARLO4
2.2. PRINCÍPIOS TEÓRICOS E PROCESSOS DE ADSORÇÃO4
2.3. MECANISMOS DE ADSORÇÃO7
2.3.1. MECANISMO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD7
2.4. REAÇÃO NA SUPERFÍCIE10
2.4.1. ETAPAS DE UMA REAÇÃO NA SUPERFÍCIE CATALÍTICA12
2.4.2. O MODELO ZGB PARA A OXIDAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO
13
OBJETIVOS15
3.1. OBJETIVO GERAL
3.1.1. OBJETIVOS ESPECIFICOS15
METODOLOGIA16
4.1. CENTRAL DE PROCESSAMENTO DE DADOS16
4.2. SIMULAÇAO DOS SITIOS ATIVOS16
4.3. SOBRE O PROGRAMA17
4.3.1 PROGRAMA EM C COM O GCC19
4.4. ESTUDOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE MONOXIDO DE CARBONO NAS REDES REGULARES E NÃO-REGULARES19
4.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO MONTE CARLO PARA OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO21
RESULTADOS E DISCUSSÃO23
5.1. PROCESSOS PRELIMINARES NA MODELAGEM23
5.2. COMPARAÇÃO DO MODELO ZGB COM A REDE QUADRADA L X L24
5.3. CALCULO DA REDE QUADRADA DE TAMANHO LXL
5.4. CALCULO DA REDE TRIANGULAR DE TAMANHO LXL
5.5. CALCULO DA REDE VORONOI DE TAMANHO LXL28
5.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS MENORES COMPRIMENTOS DAS DIFERENTES REDES29
5.7. COMPARAÇÃO ENTRE OS MAIORES COMPRIMENTOS DAS DIFERENTES REDES

5.8. COMPARAÇÃO ENTRE OS MAIORES COMPRIMENTOS DAS DI	FERENTES
REDES CONSIDERANDO A MÉDIA DE CINCO PONTOS	31
CONCLUSÕES	33
TRABALHOS FUTUROS	34
REFERÊNCIAS	35

INTRODUÇÃO

A Química fornece diversas ferramentas em diferentes áreas de estudos experimentais que permitem explicar os fenômenos que ocorrem na natureza e, nessa situação, podemos inserir as áreas da Termodinâmica Química, a Físico-Química, a Química Analítica, a Bioquímica e tantas outras, tendo em vista à manutenção e preservação da vida na Terra (BAIRD e CANN, 2012). Dentre estas ferramentas temos a Cinética Química, que estuda a velocidade de uma reação química (ATKINS, 2006; ATKINS, 2010).

A Catálise, como um ramo da Cinética Química, conectada às diversas áreas da ciência, de forma direta e indireta, está presente em grande parte dos processos industriais, sobretudo, empregando catalisadores em reações homogêneas e heterogêneas (BOND, 1987; FIGUEIREDO, 1987). Normalmente, as reações heterogêneas são conduzidas por catalisadores sólidos e usando reagentes em fase gasosa ou líquida (DEUTSCHMANN et al., 2009). Alguns destes processos estão ilustrados na Tabela 1.1.

Setor	Processo	Produto	Catalisadores típicos		
Produtos Orgânicos	Hidrogenação	Metanol	Cr ₂ O ₃ , ZnO, CuO-ZnO/Al ₂ O ₃		
Produtos Orgânicos	Desidrogenação	Butadieno	Fe ₂ O ₃ ,/Cr ₂ O ₃ /K ₂ CO ₃ , Ca ₈ Ni(PO ₄) ₆		
Polímeros	Polimerização	Resinas alquídicas	Sais de Cu ou Co		
Petróleos	Reforma	Produtos de Refinaria	Ni, Pt/Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃		
Alimentar	Hidrogenação	Margarina	Ni, Pt		
Produtos Inorgânicos	Hidrogenação	Amoníaco	Fe-Al ₂ O ₃ -K ₂ O		
Produtos	Oxidação/	Cloro, Hidrogênio,	CuCl ₂ , Ni, Pt/Al ₂ O ₃ , Pt-Rh		
Inorganicos	Reducão	Acido Nitrico			

Tabela 1 1	Processos	catalíticos	convencionais
	FIUCESSUS	Calanticos	convencionais.

Dentre os numerosos catalisadores e processos catalíticos existentes, bem consolidados e com elevada eficiência, a reação de oxidação do monóxido de carbono (CO) é uma das reações que tem ganhado destaque, sobretudo, a partir de 1980. Naquela época se discutiam tecnologias de oxidação do CO usando catalisadores do

tipo *hopcalita* (mistura de óxidos de cobre e manganês) e metais nobres (FIERRO et al., 1998; XIAODONG et al., 2013).

O monóxido de carbono é um gás com toxicidade relativamente alta e letal ao organismo humano em altas concentrações (EVANS, 2012) embora seja extremamente estável (GREENWOOD e EARNSHAW, 1993). Ele pode ser obtido de forma indesejada, por exemplo, a partir da combustão da matéria orgânica, como petróleo e seus derivados e carvão vegetal ou mineral (EVANS, 1999; BAIRD, 2012). De outro modo, as indústrias usam essa espécie, como matéria prima para uma série de reações essenciais, tais como, a Reação de Fischer-Tropsch, o deslocamento do monóxido de carbono a dióxido de carbono pela reforma a vapor de gás de água, WGSR – Water Gas Steam Reforming (PEREIRA, A. L. C.; 2008; SANTOS SILVA et al., 2013), bem como, a produção de gás de síntese (LI et al., 2014). A reação de Fischer-Tropsch se torna possível devido à estrutura básica do monóxido de carbono ser simples, deste modo, permite promover a formação de moléculas orgânicas maiores, isto é, diversos hidrocarbonetos na superfície de um catalisador. A reação de oxidação de monóxido de carbono, por sua vez, neste tipo de atividade catalítica, reage com a água originando o dióxido de carbono e hidrogênio de elevada pureza (EVANS, 1999).

Nesse cenário, as simulações computacionais se tornam ferramentas essenciais para validar informações empíricas e prever condições ótimas ou ideais. Sendo assim pode-se dizer que as simulações computacionais podem contribuir para o contexto das diversas estratégias científicas (GARCIA, 2015). Um dos métodos úteis nas simulações de sistemas complexos que pode ser usado é o Método de Monte Carlo, ou MMC (LANDAU e BINDER, 2000).

O MMC foi desenvolvido em 1944 no projeto Manhattan durante Segunda Guerra Mundial. Nesta época ele foi utilizado como uma das ferramentas de pesquisa para o desenvolvimento da bomba atômica (YORIYAZ, 2009). Isso foi possível, devido aos algoritmos serem simples e eficientes, de modo que, em sua aplicação, se obtém resultados satisfatórios, mesmo em condições extremamente difíceis. Assim, justificase seu amplo uso em diversas áreas do conhecimento, como economia, física, química, medicina, entre outras (WOLLER, 1996).

O método em destaque se apresenta como uma proposta promissora, utilizando modelos estatísticos matemáticos para simular reações químicas elementares, nesse caso, na oxidação de monóxido de carbono para formar dióxido de carbono (HOFFMANN et al, 2017).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MÉTODO MONTE CARLO

Uma das definições mais consolidadas do Método Monte Carlo é um método determinísticos e estocásticos, no qual uma sequência de números aleatórios é gerada para a realização de uma simulação (METROPOLIS & ULAM, 1949).

A utilização da simulação computacional através do Método Monte Carlo (MMC) usa uma técnica de eventos aleatórios de maneira a nos aproximar dos fenômenos físico-químicos das reações catalíticas (HROMKOVIC, 1991). O MMC é conhecido há muitos anos, mas passou a ser efetivamente utilizado somente nas últimas décadas (ROGERS, 2006). Em parte, o considerável crescimento do uso deste método se deve, diretamente, ao rápido avanço tecnológico dos computadores, o que traz benefícios tanto à velocidade de processamento quanto à capacidade de armazenamento de informações.

A característica do MMC é que sua utilização não permite obter a solução exata do problema, porém, se espera ao menos, uma boa estimativa do valor exato, à medida que um número considerável de amostragens é processado. Este aspecto explica a relação do aumento do uso dessa técnica concomitantemente ao avanço tecnológico na área computacional (YORIYAS, 2009).

Esse método é também muito utilizado para o estudo do comportamento termodinâmico de sistemas macroscópicos, cuja diferença do método de dinâmica molecular é exatamente o uso de uma sequência de números aleatórios (ARCE et al., 2016).

O MMC é utilizado nas áreas de ciências exatas e em processos com aplicações tecnológicas nas áreas de economia, análise probabilística, pericias forense e médica e outras áreas (FERMINO et al., 2013; CARVALHO et al., 2016).

2.1.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO MONTE CARLO

O MMC pode trazer diversas vantagens que Chapman (2007) traduz como "as distribuições das variáveis do modelo não precisam ser aproximadas, correlações e outras interdependências podem ser modeladas", o computador realiza todo trabalho de geração dos valores aleatórios. O nível de precisão da simulação pode ser melhorado através de um simples aumento do número de interações, a validade da teoria da simulação de Monte Carlo é amplamente reconhecida, o que permite que

seus resultados sejam facilmente aceitos. Alterações no modelo podem ser feitas rapidamente e os novos resultados podem ser comparados com os anteriores.

Por outro lado, pode também apresentar algumas desvantagens, destacandose, o fato de utilizar fatores numéricos que podem limitar o tempo de processamento do cálculo de interesse e as dificuldades em estimar as relações existentes entre as variáveis. Outro problema é que, quanto maior o tamanho da amostra maior será a exigência das características do *hardware*. Com isso, tornam-se necessárias as maquinas "superpotentes" para as simulações com grandes números de possibilidades, e com tamanho de rede maior. Assim, para definir o número de simulações, deve-se fazer um balanço entre a qualidade e quantidade dos resultados desejados (CARDOSO & AMARAL, 2000; CHAMPMAN, 2007).

Como consequências, modelos matemáticos pouco representativos e grandezas de influência mal caracterizadas podem gerar desvios significativos nos cálculos probabilísticos, tornando-se mais difíceis de serem detectados.

2.1.2. APLICAÇÕES DO MÉTODO MONTE CARLO

O método de simulação de Monte Carlo favorece aplicações em diferentes setores, como energia, indústrias, engenharia, medicina, pesquisa e desenvolvimento de petróleo e gás, transportes, meio ambiente, física, química e áreas afins.

Pode-se dizer que, para todas estas áreas, o princípio básico de uma simulação de Monte Carlo parte de valores obtidos aleatoriamente das distribuições de probabilidades; essas interações proporcionam cálculos a passos sucessivos, e de diferentes ordens de grandeza (JACOBONI; REGGIANI, 1983).

Associado a essas distribuições probabilísticas para o MMC foram relacionadas as interações moleculares representativos dos processos de adsorção e dessorção.

2.2. PRINCÍPIOS TEÓRICOS E PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Existem diversas formas de descrever o fenômeno de adsorção. Figueiredo (1987) define como a "interação entre os reagentes e a superfície do catalisador" já Rouquerol (1999) e Ruthven *apud* Nascimento (2014) amplia esse significado das seguintes formas:

"A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a

adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas" (RUTHVEN, 1984 *apud* NASCIMENTO, 2014, p.14).

A adsorção ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido e é definida como o enriquecimento de material ou o aumento da densidade do fluido na proximidade de uma interface. Sob certas condições, existe um aumento apreciável na concentração de um componente particular e o efeito global é então dependente da extensão da área interfacial (ROUQUEROL et al., 1999, p.1).

Por estes motivos a maioria dos adsorventes usados nas indústrias possuem elevada área superficial específica, ou seja, com elevada porosidade e partículas extremamente finas. Tudo isso contribui para que a adsorção possua grande importância tecnológica como dessecantes, catalisadores ou suporte de catalisadores e na separação, purificação de líquidos e controle de poluentes (ROUQUEROL, 1999)

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador é um fenômeno de adsorção e resulta da existência de forças de atração na superfície. De acordo com a natureza das forças envolvidas, tem-se a adsorção química e física como os dois tipos de adsorção. A adsorção física é um processo semelhante a condensação, envolvendo forças de van der Walls, não há alteração química nas moléculas adsorvidas e o calor de adsorção possui baixo valor de entalpia. Na adsorção química, envolve a formação de ligações químicas, sendo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação (FIGUEIREDO, 1987; FOGLER, 2002; NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção química, deve ser, a primeira etapa da reação catalítica, permitindo o enfraquecimento das ligações das moléculas de reagentes e facilitando a conversão em produtos. Porém as moléculas gasosas sofrem, primeiro, uma adsorção física, ou seja, aproximam-se da superfície através de um caminho de baixa energia. O tipo de adsorção que afeta a velocidade da reação é a quimissorção, na qual os átomos ou moléculas adsorvidas são mantidas na superfície por forças covalentes do mesmo tipo que aquelas que ocorrem entre átomos ligados em moléculas. A quimissorção sobre os sítios ativos é o que catalisa a reação. Para facilitar essa distinção entre adsorção física e adsorção química a tabela 2.1 apresenta alguns dados que evidenciam a caracterização (FIGUEIREDO, 1987; FOGLER, 2002; NASCIMENTO et al., 2014).

Assim, após a análise dos processos de adsorção, os estudos de mecanismo se tornam importantes no sentido de aprofundarmos o conhecimento quando se trata de reações químicas heterogêneas. Tabela 2.1. Comparação entre a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

Propriedade	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças	van der Walls Não há transferência de elétrons	Forças eletrostáticas (covalentes)
Adsorventes	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvatos	Todos os gases entre os	Alguns gases reativos
	pontos críticos	quimicamente
	Moléculas intactas	Dissociação dos átomos, íons,
Faixa de	Baixas temperaturas	Geralmente elevadas
Temperatura		
Calor de	Baixo (≈calor de fusão,	Alto (≈calor de reação)
Adsorção	sempre exotérmico	Normalmente exotérmico
Таха	Muito rápida	Fortemente dependente da
		temperatura
Energia de	Baixa	Geralmente alta (não ativado:
Ativação		baixa)
Cobertura da	Multicamada	Monocamada
superfície		
Reversibilidade	Altamente reversível	Pouco reversível
Aplicações	Determinação da área	Determinação das concentrações
	superficial e tamanho de poro	da superfície
		Cinética de adsorção e dessorção
		Determinação dos centros ativos

Considerando como processos de adsorção (quimissorção e fisissorção), a Figura 2.1, adaptada de Farias (2014), mostra dois modelos de colisão presente nos processos de adsorção química (SANCHEZ et al., 2016) conhecidas como colisão sobre uma superfície regular (Figura 2.1.A) e outra sobre uma superfície irregular (Figura 2.1.B). No caso da superfície irregular, a molécula é capturada pela superfície defeituosa denominada de sítio ativo.



Figura 2.1. Modelo de colisão em superfície regular (A) e irregular (B).

Um fato relevante dentro dos processos de adsorção química e física é que os sítios ativos podem ser pensados como lugares onde intermediários altamente reativos são estabilizados o tempo suficiente para reagirem. Essa estabilização é a

chave no projeto de qualquer catalisador. Somorjai (1994) define um centro ativo como um ponto na superfície de um catalisador que pode formar ligações químicas fortes com um átomo ou uma molécula adsorvida.

Uma representação desse modelo numa superfície irregular pode ser observada na Figura 2.1, nela quatro moléculas distintas (representado por esferas vazias 1, 2, 3 e, 4) interagem com a superfície em distintos centros ativos sob a ação de forças atrativas ou repulsivas e forças potencias intermolecular. Além disso, outras características da superfície podem influenciar na capacidade adsortiva ou fisissortiva, destacando-se a geometria do catalisador, porosidade e outras características físicas e químicas (SOUZA, 2005).

2.3. MECANISMOS DE ADSORÇÃO

Geralmente, em reações heterogêneas bimoleculares, dois possíveis tipos de mecanismos cinéticos podem ser considerados, isto é, o mecanismo Eley-Rideal ou o Langmuir-Hinshelwood (BOND, 1987; FIGUEREDO & RIBEIRO, 1987)

O mecanismo Eley-Rideal (MER) considera que somente uma das moléculas adsorve e é ativada e a outra em fase líquida ou gasosa reage com ela diretamente sem adsorver, como é ilustrado na Figura 2.2. Assim que se forma o produto, ele é dessorvido imediatamente. Se a reação for ativada, a energia requerida para superar a barreira procede da energia translacional ou interna da espécie vinda da fase líquida (SANTOS, 2007).

2.3.1. MECANISMO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

Langmuir foi um dos primeiros pesquisadores a desenvolver um estudo analítico satisfatório sobre adsorção. No modelo de Langmuir se considera que: (1) a superfície de um sólido deve conter um número definido de sítios para a adsorção, (2) uma única molécula deve ser adsorvida em um sítio, (3), as energias dos sítios devem ser uniformemente (ou homogeneamente) distribuídas, (4) todos os sítios devem apresentar a mesma entalpia de adsorção, (5) a adsorção não depende da presença ou mesmo da ausência de algum composto químico adsorvido na sua vizinhança, isto é, não depende do grau de cobertura e (6) quando o equilíbrio é alcançado, a taxa de adsorção é semelhante à taxa de dessorção (SCHMAL, 2010).

Langmuir-Hinshelwood enunciam que o produto de uma reação pode ser obtido quando duas ou mais espécies químicas são adsorvidas em equilíbrio térmico com a superfície e esse comportamento pode ser exemplificado por Guedes dos Santos (2007) e Farias (2014) pela Figura 2.3. Deste modo, ocorre um impulso na entalpia originada na superfície obtendo-se, portanto, modelos de equações aplicáveis nos processos de adsorção. (FIGUEIREDO, 1987).



Figura 2.2. Mecanismo de Eley-Rideal. A e B são os reagentes, A* é o reagente A ativado na superfície e C é o produto.

A abordagem para a determinação de mecanismos catalíticos heterogêneos é geralmente denominada abordagem de Langmuir-Hinshelwood (LH), uma vez que ela é tem origem nas ideias cinéticas propostas por Hinshelwood, são baseados nos princípios de Langmuir para a adsorção e popularizadas por Houge e Watson, tal que algumas vezes, também pode ser chamado de métododo de Langmuir-Hinshelwood-Houge-Watson (LHRW) (HINSHELWOOD, 1940; FROMENT & MEZAKIS, 1970; FOGLER, 2002).

Este mecanismo consiste, primeiramente, em considerar uma sequência de etapas para a reação de adsorção. Após determinada a sequência, deve-se escolher entre mecanismos tais como adsorção molecular ou atômica e reação em sitio único ou duplo. Logo após, as leis de velocidade são descritas para as etapas individuais considerando que todas as etapas são reversíveis (SOMORJAI, 1994; FOGLER 2002).

Quando se considera que uma reação entre duas moléculas de reagentes formando um único produto, as leis que regem o mecanismo LH, podem ser orientadas pelas premissas enunciadas por Figueiredo (1987), tal que, "(i) Os reagentes são adsorvidos e não se dissociam nos sítios livres do catalisador, (ii) a reação química ocorre entre as moléculas vizinhas quimissorvidas e (iii) o produto C é finalmente dessorvido". Por exemplo, quando qualquer espécie química "A" somada a qualquer



Figura 2.4. Mecanismo de Langmuir-Hinselwood. A e B são os reagentes, A* e B* são os reagentes A e B ativados na superfície e C é o produto.

Finalmente, uma etapa limitante de velocidade é postulada, e as etapas que não são, serão utilizadas para eliminar todos os termos dependentes da fração de cobertura. A suposição mais questionável no uso dessa técnica para obter uma lei de velocidade é a hipótese de que a atividade da superfície em direção à adsorção, dessorção ou reação na superfície é independente da fração de cobertura, ou seja, a superfície é essencialmente uniforme para todas, desde que as etapas de reação sejam consideradas.

Na reação de oxidação do monóxido de carbono são identificadas as etapas descritas nas reações das Equações 1 a 5.

Etapa I (Rápida)	
$CO + S \leftrightarrow COS$	(1)
$O_2 + S \leftrightarrow O_2 S$	(2)
Etapa II (Lenta e Limitante da Velocidade)	
$O_2S + S \rightarrow 2OS$	(3)
$COS \rightarrow C + OS$	(4)
$C+S \rightarrow CS$	(5)
$CS + OS \leftrightarrow COS + S$	(6)
Etapa III (Rápida)	
$COS + OS \leftrightarrow CO_2 + 2S$	(7)

Nas reações da Etapa I, o monóxido de carbono e o oxigênio são adsorvidos pelos sítios (*S*), formando o intermediário ativo composto do monóxido de carbono e

o sítio (COS), bem como o oxigênio interage com o sítio vazio e forma um complexo ativado (O₂S). Esta etapa ocorre com muita rapidez.

Na segunda etapa, ocorrem as reações entre os intermediários ou complexos ativos, os complexos ativados, contudo está etapa é lenta e define a velocidade da reação. Na última etapa, os intermediários mais instáveis formam os produtos seletivamente. Quando ambos os reagentes são adsorvidos, a velocidade deve depender, a princípio, dos equilíbrios de adsorção dos reagentes e da velocidade da reação química na superfície (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

Nos dois casos existe adsorção química antes da reação. A adsorção química pode ser dissociativa ou não-dissociativa, desde que se observem quebra de ligações químicas iniciais ou não, sendo que este é considerado o passo limitante da reação (SANTOS, 2007).

2.4. REAÇÃO NA SUPERFÍCIE

Partindo dos princípios básicos dos mecanismos de adsorção deve-se considerar que a velocidade de adsorção do CO em uma superfície sólida (MASEL, 1996), será dada por e na qual S representa o sitio ativo disponível:

$$CO + S \leftrightarrow CO \cdot S$$
 (8)

é dada por

$$V_{ad} = k_{CO} \left(P_{CO} C_V \frac{C_{CO,S}}{K_{CO}} \right)$$
(9)

Vad = velocidade de adsorção

 $K_{co} = k_{co}/k_{-co}$ constante de equilíbrio de adsorção, isto é a razão entre a constante de adsorção, k_{co} , e a constante inversa de adsorção do monóxido de carbono, k_{-co}

 K_{co} = constante de velocidade de adsorção de CO

 P_{co} = pressão parcial de CO

 C_v = concentração molar dos sítios vazios

Cco.s = concentração CO adsorvido na superfície

Na obtenção de uma lei de velocidade de adsorção, a reação na equação citada acima pode ser tratada como uma reação elementar. A velocidade de fixação das moléculas de monóxido de carbono no sitio ativo sobre a superfície é proporcional ao

número de colisões que essas moléculas fazem, a cada segundo, com um sítio ativo na superfície. A velocidade de colisão é diretamente proporcional à pressão parcial de CO, (P_{co}). Pelo fato das moléculas de monóxido de carbono adsorverem somente nos sítios ativos vazios, a velocidade de fixação (vf) é também diretamente proporcional a concentração de sítios vazios, (C_v). A combinação desses dois fatos significa que a velocidade de fixação, (vf) de moléculas de monóxido de carbono à superfície é diretamente ao produto da pressão parcial de monóxido de carbono (P_{CO}) e da concentração de sítios vazios (C_v), ou seja:

$$v_f = k_{co} P_{co} C_v \tag{10}$$

A velocidade de desprendimento (v_d) da molécula na superfície pode ser um processo de primeira ordem, isto é, o desprendimento de moléculas de monóxido de carbono da superfície é, em geral, diretamente proporcional à concentração de sítios ocupados pelas moléculas adsorvidas (C_{cos}) e multiplicada pela constante de dessorção de CO, assim:

$$v_{d} = K_{-co} C_{cos}$$
(11)

Após um reagente ter sido adsorvido na superfície, ele é capaz de reagir de três maneiras, sendo elas: sítio único, sitio duplo ou Eley-Rideal. Sabendo-se que as reações envolvendo as duas primeiras maneiras são ditas seguirem a cinética de Languimur-Hinshelwood, logo sendo considerado como base para a pesquisa deste trabalho.

Dando sequência às etapas, em cada um dos casos precedentes, os produtos formados da reação de adsorção na superfície pelos sítios ativos (S) são, logo após, dessorvidos. Um processo de dessorção de uma espécie pode ser descrita pela equação:

$$C \cdot S \leftrightarrow C + S \tag{12}$$

A velocidade de dessorção de CO2, será :

$$V_{des} = k_{des} \left(\frac{C_{CO_2, S} - P_{CO_2} C_V}{K_{des}} \right)$$
(13)

em que,

V_{des} = velocidade de dessorção

 $K_{des} = k_{des}/k_{des}$ constante de equilíbrio de dessorção, isto é a razão entre a constante

de dessorção (kco) e a constante inversa de dessorção, k-co)

kdes = constante de velocidade de dessorção de CO2

Cco_{2S} = concentração CO₂ dessorvido na superfície

P_{CO2} = pressão parcial de CO₂

C_v = concentração de sítios vazios.

2.4.1. ETAPAS DE UMA REAÇÃO NA SUPERFÍCIE CATALÍTICA

O processo pelo qual reações catalíticas heterogêneas ocorrem, seguem uma sequência de etapas individuais apresentada por Figueiredo (1987) e Fogler (2002), que podem ser elencadas na Tabela 2.2.

Etapa	Característica da Etapa
(1) Difusão Externa	Transferência de massa (difusão) do(s) reagente(s) do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula do catalisador
(2) Difusão Interna	Difusão do reagente a partir da entrada através dos poros do catalisador, para a vizinhança da superfície catalítica interna
(3) Adsorção	Adsorção do reagente na superfície catalítica
(4) Reação	Reação da superfície do catalisador (A \rightarrow B)
(5) Dessorção	Dessorção dos produtos da superfície
(6) Difusão Interna	Difusão dos produtos do interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa
(7) Difusão Externa	Transferência de massa do(s) produto(s) da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida

Tabela 2.2. Etapas de uma reação catalítica.

A velocidade de etapa mais lenta de um mecanismo de reação será exatamente a mesma velocidade global dessa reação. Assim, as etapas de difusão externa e interna do início, bem como, de difusão interna e externa do final da reação serão etapas muito rápidas, ou seja, apresentam velocidade elevada; maior rapidez. Já as etapas de adsorção, reação e dessorção são lentas, ou seja, as concentrações na vizinhança imediata dos sítios ativos são indistinguíveis daquelas no interior da fase fluida. Nessa situação, as etapas de transporte e/ou de difusão não interferem na rapidez global da reação. Contudo, quando afetam, a mudança de condições de escoamento pelo catalisador deve alterar a velocidade da reação (FIGUEIREDO, 1987; FOGLER; INCROPERA & WITT, 2002).

Há muitas variações de situações descritas nas etapas de adsorção. Algumas vezes, naturalmente, dois reagentes são necessários para ocorrer uma reação, e estes podem ser submetidos às etapas listadas. Outras reações entre duas substâncias podem ter somente uma delas adsorvida.

2.4.2. O MODELO ZGB PARA A OXIDAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO

O modelo de ZGB foi idealizado por Ziff, Gulari e Barshad em 1986 no qual desenvolveram estudo envolvendo cinética de transição de fase em um modelo de reação irreversível na superfície de um adsorvente. No estudo de Ziff et al. (1986) foi usada a reação de oxidação do monóxido de carbono e oxigênio em dióxido de carbono.

Este modelo descreve a reação de oxidação do monóxido de carbono numa superfície de um catalisador através de uma sequência de etapas, das quais destacam-se, a disposição das moléculas de CO e O₂ em uma mistura gasosa que são adsorvidas sobre os sítios de uma rede regular e essas moléculas chegam à superfície de acordo com as suas pressões parciais. Isto se refere a probabilidade de uma molécula de monóxido de carbono (CO) chegar numa tentativa de adsorção,Yco; sendo que 1 - Yco representa a probabilidade de uma tentativa de adsorção para a molécula de oxigênio (O₂) (ZIFF et al., HOENICKE, 2002).

A molécula de monóxido de carbono (CO) exige apenas um único sítio vazio para ser adsorvida, enquanto que a molécula de O₂ é adsorvida se ela encontrar, só e somente só, um par de sítios vazios adjacentes. Ocorrendo a adsorção, a molécula de oxigênio se dissocia e os dois átomos (2O*) livres podem reagir independentemente.

Se, depois de um passo de adsorção, um par CO—O aparece em sítios vizinhos mais próximos na rede, eles reagem imediatamente, formando uma molécula

de dióxido de carbono, que abandona o sistema, deixando dois novos sítios vazios na rede.

Portanto, o parâmetro Yco é indispensável para descrever a dinâmica do modelo. Os sítios de adsorção e reação definidos sobre uma rede quadrada regular e a evolução dinâmica podem deixar a rede completamente ocupada, em algum momento, somente por moléculas de CO ou somente por átomos de O, conforme Ziff et al. (1986).

No modelo analisado foram estudados os princípios básicos do processo de adsorção do oxigênio (O) em combinação com monóxido de carbono (CO) via simulação computacional para compreender os mecanismos de adsorção e dessorção dentro da própria reação.

Além da compreensão sobre as representações estruturais do monóxido de carbono e oxigênio atômico, pelo Princípio de Sabatier, "complexos intermediários formados com o catalisador não devem ser nem demasiadamente estáveis, nem demasiadamente instáveis", há uma estabilidade óptima à qual corresponde a atividade catalítica máxima. Esta estabilidade se refere a força da ligação de adsorção química. Compreende-se logo, que se a adsorção for muito forte a ligação com a superfície se torna mais difícil de romper; assim, a substância atua envenenando o catalisador. Se a adsorção for muito fraca, a concentração das espécies adsorvidas se torna muito pequena e consequentemente a reação será muito lenta (FIGUEIREDO, 1987).

Neste sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de estudos que visam à organização e popularização destes métodos e a disponibilização de ferramentas computacionais para uso na Química e nas ciências catalíticas.

OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o modelo ZGB utilizando as redes regulares e não regulares através de simulações computacionais usando o Método Monte Carlo.

3.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender os fenômenos físico-químicos das reações catalíticas através de processos aleatórios por meio dos métodos probabilísticos;
- (ii) Avaliar e comparar as frações molares da reação de oxidação do monóxido de carbono em função das frações molares em redes quadrada, triangular e Voronoi;
- (iii) Estudar o modelo ZGB a fim de comparar as janelas de ativação das redes regulares e não-regulares.

METODOLOGIA

4.1. CENTRAL DE PROCESSAMENTO DE DADOS

Todas as simulações foram feitas em um servidor Dell localizado na Central de Processamento de Dados (CPD) da Coordenação Setorial de Informática da UESB/*Campus* de Jequié. Este servidor possui 2 (dois) processadores Intel® Xeon® CPU E5620 @2.40 GHz, 16 GB de Memória RAM com 2 (dois) HDs de 240 GB espelhados. Sistema Operacional Linux, distribuição: Debian Wheezy 64 bites.

4.2. SIMULAÇÃO DOS SÍTIOS ATIVOS

A simulação promovida pelo MMC utiliza um método probabilístico (DURÁN-GARCIA & DURÁN-APONTE, 2013) através de uma colisão aleatória de uma molécula de gás nas redes: quadrada, triangular e Voronoi, redes em estudo, que representam a superfície de um catalisador atuando na distribuição dos átomos no qual se desenvolve a interação.

Assim, primeiramente, um sítio na rede (SILVA, 2007) é escolhido aleatoriamente pela molécula e, se esse sítio se encontrar ocupado, outro sitio é procurado até se dar a adsorção da molécula ou parte dela (por exemplo CO), caso essa molécula seja dividida, pode ser adsorvida por um sítio vizinho próximo, caracterizando uma espécie de difusão. Logo, pode aparecer também a dessorção que simplesmente é a remoção das substâncias a partir da superfície. (SILVA, 2007; FOGLER, 2002).

No caso da rede quadrada, ela possui quatro vizinhos próximos que podem participar da adsorção. As análises foram feitas do mesmo modo para as redes triangular e a do tipo Voronoi. A diferença se apresenta principalmente pelo número de sítios vizinhos; na rede triangular tem-se 6 (seis) sítios adjacentes e para a rede do tipo Voronoi existem números variáveis de sítios vizinhos, entre três e oito sítios, porém uma média aproximadamente de seis sítios vizinhos

Quando acontece a adsorção da molécula de monóxido de carbono em um sitio ou de oxigênio gasoso em dois sítios, especificamente, o CO e O serão ligados para dessorção de CO₂, e consequentemente liberar os sítios (FOGLER, 2002).

Uma segunda representação de interação das redes com moléculas supõe que a molécula de oxigênio gasoso (O₂) pode colidir com a superfície e ocupar até dois sítios, sendo estes escolhidos aleatoriamente e com preferência entre vizinhos próximos, pois a adsorção acontecerá basicamente com o oxigênio atômico. Se qualquer um dos sítios estiver ocupado, a reação será interrompida; caso contrário, os dois dessorvem e logo após adsorvem sobre outros dois locais, e todos os sítios serão controlados de forma aleatória para molécula de monóxido de carbono.

Se qualquer um dos locais ativos tem monóxido de carbono, ele reagira com o vizinho mais próximo do átomo de oxigênio, seguindo o mesmo processo ocorrido para adsorção e dessorção de dióxido de carbono.

Por fim, no terceiro caso, após a dessorção da molécula de dióxido de carbono e, como já demonstrado nas representações dos processos de adsorção, os dois centros de reação (CO) e O ficarão desocupados ao se produzir CO₂.

Em relação aos mecanismos cinéticos estudados, pode-se considerar pelos conhecimentos das reações químicas heterogêneas bimoleculares, dois modelos: o mecanismo Eley-Rideal (MER) e o Langmuir-Hinshelwood (LH), sendo o segundo, o mecanismo de estudo relacionado a pesquisa em questão. Foram incorporadas as análises de estudos dos clássicos mecanismos de Lagmuir-Hinshelwood (LH) por considerar a mobilidade do monóxido de carbono formadas por espécies adsorvidas contendo oxigênio.

4.3. SOBRE O PROGRAMA

Através do "arquivo de entrada" define-se a escolha da rede a ser simulada (quadrada, triangular ou Voronoi) para o cálculo da taxa de produção (X) em função das frações molares do monóxido de carbono (Y_{co}). A dinâmica do modelo é realizada executando-se os seguintes passos:

- Caso a molécula de monóxido de carbono seja escolhida, há uma tentativa de adsorção da molécula em um sitio disponível (passo 2); caso não seja esta molécula, execute o passo 3.
- Adsorção da molécula de monóxido de carbono, caso ocorra ela se posiciona nos sítios vizinhos, e ainda com a possibilidade de dessorção de dióxido de carbono caso o seu "vizinho" seja o átomo de oxigênio; caso não aconteça, execute o passo 3.
- Aleatoriamente ocorre a tentativa de adsorção da molécula de oxigênio gasoso; caso ela seja escolhida, há uma tentativa de adsorção desta molécula em dois sítios vazios (passo 4), já que temos a adsorção de dois átomos de oxigênio;

caso não seja esta molécula, volte para o passo 1, onde será aleatoriamente escolhida a molécula de monóxido de carbono;

4. Tentativa de adsorção da molécula de oxigênio gasoso, caso ocorra ela checa os sítios vizinhos, e ainda com a possibilidade de dessorção de dióxido de carbono caso o seu "vizinho" seja a molécula de monóxido de carbono; caso não aconteça, retorne para o cálculo da fração molar em questão e retorne ao passo 1.

Após repetir N vezes os passos de 1 a 4, sendo N o número de moléculas definidas para o sistema, definimos o Passo de Monte Carlo (PMC). Assim, nossos resultados são analisados pelas frações molares, em unidade de passos de Monte Carlo (PMC). O processo é repetido pelo número de PMC estipulado inicialmente.

Segue o fluxograma que representa a dinâmica do modelo:



4.3.1 PROGRAMA EM C COM O GCC

No estudo realizado o modelo de urna foi aplicado da seguinte forma: para compilar o programa em C com o GCC é necessário executar o comando no terminal, onde "prog.c" é o nome do arquivo que contém o código. Os outros dois parâmetros, "-o prog", indicam o arquivo de saída do compilador que é o arquivo executável que conterá o programa. Precisa especificar o nome do arquivo executável de saída, pois o padrão precisa usar o arquivo "a.out". Em geral, se usa o mesmo nome do arquivo de código, removendo a extensão ".c". Para executar o programa, a forma convencionada é digitar o seguinte comando: *gcc main_agora.c -o a.out* onde *a* é o arquivo de saída do programa no terminal, no qual os caracteres *./a.out* & indicam o executável do programa.

O código requere inicialmente um arquivo que designa a rede especifica a ser utilizada, logo se fornece para cada sitio um número de tentativas.

Dando sequência as simulações no programa, foi alterado, no início, o número de tentativas que serão os mesmos representados para a média sobre 10³, 10⁴, 10⁵, e assim sucessivamente, pontos gerados quando o sistema entra em equilíbrio, ou seja, valores correspondentes aos PMC. No caso deste trabalho foi alcançado até no máximo simulações com 10⁸ PMC. Em todas as redes foram utilizadas a variação para o mínimo de Yco igual a 0,01 e máximo de Yco igual a 0,99, considerando que haveriam resultados mais expressivos no sentido da visibilidade gráfica.

4.4. ESTUDOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE MONOXIDO DE CARBONO NAS REDES REGULARES E NÃO-REGULARES

As redes em estudo podem ser caracterizadas como uma distribuição regular (redes quadrada e triangular) de sítios ativos com interconexões entre elas, além de uma distribuição não-regular (rede Voronoi), na qual representam a superfície de um catalisador. As redes: quadrada, triangular, representada pela Figura 4.1 e Voronoi, figura 4.2, se caracterizam por possuir tamanho L x L, na qual cada vértice representaria um sitio ou centro ativo. O tamanho da rede iniciou-se: a) para a rede quadrada L x L = 30 x 30 até o L x L = 150 x 150; b) para a rede triangular L x L = 30 x 30 até L x L = 100 x 100 e, c) para a rede Voronoi L x L = 20 x 20 até L x L = 80 x 80. As figuras citadas acima são representadas para cada modelo de rede correspondente:



Figura 4.1. Modelo de rede triangular



Figura 4.2. Modelo de rede Voronoi

Considera-se que cada sítio poderá estar ocupado por uma molécula com probabilidade p ou não ocupado, 1 - p. As informações sobre o processo de adsorção seguem para todas as redes em questão, porém as quantidades de sítios vizinhos são diferentes, como já mencionados anteriormente. Para a rede quadrada temos quatro vizinhos mais próximos, para a rede triangular caracteriza-se por apresentar seis sítios vizinhos, porém a rede Voronoi é definida por um determinado conjunto de n pontos contendo variáveis vizinhos mais próximos de n. Sabendo-se que a média é aproximadamente seis sítios vizinhos assim como a rede triangular.

Uma característica dos sítios ativos são as ligações com os seus respectivos vizinhos mais próximos que aumentaria a probabilidade de ocorrência. As condições do código consideram a rede totalmente desocupada, utilizando condições periódicas de contorno (cpc), ou seja, os sítios dispostos na última coluna da rede são considerados vizinhos dos sítios dispostos na primeira coluna (e vice-versa), bem

como, os sítios dispostos na última linha da rede são vizinhos dos que se encontram na primeira linha e vice-versa (ZIFF et al., 1986).

Para cada rede de tamanho diferente considerada nas simulações, toma-se diferentes intervalos de tempo (passos de Monte Carlo - PMC) para a obtenção do estado estacionário do sistema. Por convenção, cada passo de Monte Carlo (PMC) corresponde à consideração de todos os sítios da rede; assim, para um sistema de L^2 sítios, um PMC equivale a L^2 tentativas de adsorção, onde cada tentativa é realizada em um intervalo de tempo $\Delta t = 1 / L^2$.

Foi trabalhado com variáveis relacionadas aos sítios vazios, e então, um PMC corresponde à importância de todos os sítios considerados. As ligações quebradas são distribuídas sobre a rede de forma aleatória e os locais de treliça formam os locais de adsorção para a superfície como demonstrado na Figura 4.2 para a rede Voronoi, procedendo com as mesmas características para as outras redes, porém em intervalos de tempos diferentes devido ao número de vizinhos próximos relacionados a cada rede estudada.

4.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO MONTE CARLO PARA OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

No modelo ZGB a superfície catalítica é representada por uma rede regular onde nos sítios são depositados os reagentes da reação de oxidação do monóxido de carbono.

Na figura 4.3 (LEITE, 2002) foi esquematizado o processo de adsorção de uma molécula de monóxido de carbono na rede. Neste processo ao qual foi encontrado um sítio vazio, a molécula de monóxido que se encontra na fase gasosa, é imediatamente adsorvida.

O processo de adsorção da molécula de oxigênio gasoso é um pouco diferente, conforme se visualiza na Figura 4.4 (LEITE, 2002). Com isso, a molécula necessita de dois sítios vizinhos e vazios para a adsorção. Assim, segundo o modelo ZGB, escolhe-se um sítio vazio aleatoriamente da rede e, a partir dele, será escolhido de forma totalmente aleatória, um de seus primeiros vizinhos. Se este também for um sítio desocupado, a molécula é adsorvida imediatamente, dissociando-se, de forma que cada sítio se torna ocupado por um átomo de oxigênio. Se o sítio vizinho escolhido já estiver ocupado, a molécula não pode ser adsorvida, e este processo não ocorre.



Figura 4.3. Representação do processo de adsorção da molécula de CO no modelo ZGB .



Figura 4.4. Representação do processo de adsorção da molécula de O₂ no modelo ZGB.



Figura 4.5. Representação do processo de reação no modelo ZGB.

Finalmente, mostra-se na Figura 4.5 (LEITE, 2002)o único processo considerado no modelo ZGB capaz de criar sítios vazios na rede, ou seja, o processo de reação. As tentativas de ocorrência desse processo são realizadas após toda tentativa de adsorção bem sucedida e, conforme esquematizado, a reação só ocorre quando um a molécula de monóxido de carbono tem como um de seus vizinhos um átomo de oxigênio. Quando isto ocorre, essas duas espécies reagem instantaneamente e os dois sítios ocupados anteriormente por essas espécies tornam–se desocupados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PROCESSOS PRELIMINARES NA MODELAGEM

A simulação desenvolvida pelo MMC utiliza uma colisão aleatória de uma molécula de gás nas redes: quadrada, triangular e Voronoi que representam a distribuição dos átomos no qual se desenvolve a interação sobre a superfície do catalisador.

Primeiro, um sítio na rede é escolhido aleatoriamente pela molécula de monóxido de carbono (CO) e se esse sítio se encontra ocupado, procura o vizinho mais próximo livre, e consequentemente essa molécula será adsorvida. Em relação a rede quadrada os quatro vizinhos mais próximos serão colocados em ordem aleatória. Seguem as mesmas informações para a rede triangular e Voronoi. Quando ocorre adsorção de moléculas nessas redes, em qualquer um dos sítios, após ser adsorvido pela molécula de CO estes sítios serão desocupados devido a reação entre as moléculas, pois, logo acontecerá a dessorção de dióxido de carbono (CO₂).

Segundo, se a molécula de gás trata-se de uma molécula de oxigênio (O₂), se dará o seguinte processo: dois sítios vizinhos são escolhidos aleatoriamente sobre a superfície se um ou outro local é ocupado, a reação será cessada, de outra forma, os dois desassociam e adsorvem sobre outros dois locais, e todos os sítios são controlados de forma aleatória para a molécula de monóxido de carbono. Se qualquer um dos locais ativos tem CO, é feito reagir com o imediato átomo de O (oxigênio atômico), seguindo o mesmo processo ocorrido para adsorção e dessorção de CO₂. Por fim, no terceiro caso temos a demonstração da dessorção da molécula de CO₂ e como demonstrado nas representações dos processos de adsorção os dois locais ficarão desocupados.

As análises nas redes triangular e Voronoi são feitas da mesma maneira, com a diferença que a rede triangular possui seis vizinhos e a rede Voronoi oscila de três a 8 vizinhos, porém consideramos uma média de seis sítios vizinhos.

Os mecanismos cinéticos estudados na reação heterogênea bimolecular podem ser restringidos pelo: a) mecanismo Eley-Rideal (MER), e b) mecanismo Langmuir-Hinshelwood (MLH), sendo o segundo o mecanismo foco deste trabalho. O mecanismo MER, se refere a uma reação catalisada sob a superfície; a molécula em fase gasosa colide com outra molécula previamente adsorvida nessa superfície. A velocidade para formar o produto depende da pressão parcial do gás x (Px), não adsorvido e do grau de recobrimento da superfície (sítios ocupados) θy do gás

adsorvido. No mecanismo MLH as reações catalíticas ocorrem na superfície, então a colisão ocorre entre fragmentos moleculares e átomos que são adsorvidos na própria superfície.

5.2. COMPARAÇÃO DO MODELO ZGB COM A REDE QUADRADA L X L

O primeiro passo foi analisar e comparar os resultados do modelo ZGB com nossa rede quadrada para diferentes tamanhos de rede, na qual comparamos a taxa de produção de oxigênio atômico (X) em função das frações molares de monóxido de carbono na fase gasosa (Y_{co}). Na Figura 5.1 mostramos nosso resultado obtido através das simulações computacionais para a rede quadrada e comparada com o modelo ZGB, proposto por Ziff, Gulari e Barshad, no nosso caso para comprimentos L=150, tamanho da rede 150 x 150 sítios na ordem de 10⁶ tentativas relacionadas ao número de moléculas.

Com os dados obtidos com o modelo ZGB, foi percebido que os comportamentos são idênticos apesar de ter ocorrido um pequeno deslocamento ao modelo de rede quadrada e sobre a qual agem moléculas aleatórias descritas pelas tentativas aos sítios ativos. Ressaltamos que o autor (ZIFF et al., 1986) calcula sobre uma superfície de tamanho 128x256 sítios usando condições de contorno periódicas (cpc) para $Y_{CO} = 0,5$, nela 55% dos sítios reagem e são ocupados por átomos de O, 2% são ocupadas por moléculas de CO, e todo o restante permanece disponível.



Figura 5.1. Taxas de produção de O (linhas contínuas), CO (linhas tracejadas) e de CO₂ (linhas pontilhadas) em função das frações molares de monóxido de carbono (Yco), comparando o modelo ZGB com a rede quadrada 150x150 usando 10⁶ PMC.

Aproximando a região de interesse da Figura 5.1 e ampliada na Figura 5.2, observamos os resultados para a rede quadrada e notamos que 53% dos sítios são ocupados por átomos de O e 4% por moléculas de CO, considerando que os demais sítios estão desocupados, usando as mesmas condições para Yco = 0,5. Isso pode ser a explicação para o pequeno desvio analisado. No processo de comparação em relação à janela de ativação para análise de Y₁ e Y₂ a fim de obter os resultados para o estado estacionário no sistema, como consequência mostra-se que os limites são: Y₁ = 0,389 ± 0,005 e Y₂ = 0,525 ± 0,001, enquanto na rede quadrada simulada obtivemos os seguintes resultados: Y₁ = 0,371 e Y₂ = 0,520, respectivamente.



Figura 5.2. Ampliação da cobertura da superfície do catalisador para dessorção de dióxido de carbono em função de Yco comparando o modelo ZGB com a rede 150 x 150, 22500 sítios ativos na ordem de 10⁶ PMC.

A principal justificativa para explicar esse pequeno deslocamento em Y_{co} , são os números de sítios ativos, já que a rede quadrada possui 22500 sítios, número bastante inferior a rede do modelo ZGB.

Os sítios não ocupados por moléculas são centros ativos que favorecem a adsorção. Podemos perceber na Figura 5.1 que poucas moléculas de CO permanecem na superfície da rede durante todo o processo reativo até atingir o valor próximo de $Y_{co}=0,45$. Quando ocorre o aumento do Y_{co} para valores superiores ao valor de Y_2 a atividade aumenta e quando é alcançado, ocorre um aumento nas frações molares de CO e cada sítio da rede é ocupado causando assim o "envenenamento" na superfície catalítica. Da mesma forma acontece quando Y_{co} é reduzido a Y_1 , o "envenenamento" acontece para a molécula de oxigênio.

5.3. CALCULO DA REDE QUADRADA DE TAMANHO LXL

Após a análise do modelo ZGB com a rede quadrada em questão, foi comparado os resultados dos cálculos para diferentes tamanhos de rede L x L: 30x30, 40x40, 52x52, 60x60, 80x80, 100x100 e 150x150, porém, mostramos unicamente alguns desses resultados, especificamente para: 30x30, 52x52 e 150x150 com a finalidade de comparar a menor, a intermediaria e a maior rede identificando os limites da janela reativa, relacionando a taxa de produção (X) em função das frações molares de CO na fase gasosa (Yco) como descritos na Figura 5.3.



Figura 5.3. Comparação entre os tamanho da rede 30x30 com 10⁸ PMC, 52x52 com 10⁷ PMC e 150x150 com 10⁶ PMC.

Desse modo, foi determinado o estado estacionário reativo como demonstração na Figura 5.4, e que ocorre na região para Y₁ < Y_{CO} < Y₂, onde Y₁ tem os seguintes valores: 0,372; 0,380; 0,370 e Y₂ igual a 0,520; 0,521; 0,521 para os tamanhos de rede (L x L) 30x30, 52x52 e 150x150 respectivamente, considerando os cálculos baseados na ordem de 10^8 , 10^7 e 10^6 PMC.

Como pode ser visto na Figura 5.4, o que percebemos é que a dessorção do CO_2 acontece antes quando a rede comparada é maior, em 0,370. Mostra eficiência para a adsorção de O_2 na região de baixos valores de Y_{CO} , e fornece condições favoráveis para a adsorção de monómeros de CO e para a ocorrência de reação superficial. Da mesma maneira, pelas razões acima explicadas, na região de baixas concentrações de Y_{CO} , a dessorção para a rede 52x52 será em 0,373.



Figura 5.4. Região de dessorção de CO₂ para comparação entre as redes quadradas com tamanhos 30x30, 52x52 e 150x150 com respectivos PMC 10⁸, 10⁷ e 10⁶.

Portanto, vemos que melhores resultados são obtidos para rede de maior tamanho: 150 x 150, pois aumenta o número de sítios ativos na superfície, no modelo de uso de um catalisador, logo havendo mais possibilidade de adsorção das moléculas. Fora desse intervalo o que foi apresentado é um envenenamento do catalisador, pois já teremos a superfície toda recoberta pelo CO puro ou O puro.

5.4. CALCULO DA REDE TRIANGULAR DE TAMANHO LXL

Uma similar análise para comportamentos da rede triangular foi realizada. Os tamanhos das redes descritas na Figura 5.5, apesar de outros cálculos realizados de tamanhos de redes, especificamente apresentam tamanhos de rede L x L: 40×40 , $60 \times 60 = 90 \times 90$, buscando uma coerência do cálculo quando comparadas com outras redes. Os PMC utilizados foram respectivamente 10^8 , $10^8 = 10^7$.

Nessa figura percebemos que a janela de ativação permanece maior quando consideramos as maiores redes, neste caso, estabelecido para rede triangular de tamanho 90x90. Ressaltamos que não conseguimos simular com 10⁸ PMC por limitações de hardware do servidor e tempo de processamentos demasiadamente longos. Foi observado que a partir de um tamanho L x L abaixo desse valor há pouca alteração nos limites da janela de ativação, consequentemente, explica-se esse comportamento devido a uma tendência de atingir o limite termodinâmico (N $\rightarrow \infty$), que é suficiente para o tamanho dessa rede.

A análise para Y₁ e Y₂ da Figura 5.5 mostra que para a menor rede analisada 40 x 40, os limites da janela são para Y₁ = 0,341 e Y₂ = 0,550; para a rede intermediária 60 x 60, o ponto inicial e final são Y₁= 0,332 e Y₂=0,562; para a maior rede 90 x 90, pudemos encontrar Y₁= 0,192 e Y₂=0,570.

Na rede triangular, a reação é mais favorável para maiores tamanhos da rede (mais sítios ativos) e a reação se inicia em menores valores de frações molares, Y_{co}. Portanto, isso se deve a maior quantidade de vizinhos próximos envolvidos no processo reacional. Também, esses sítios reagem mais facilmente ao possuir interconexões entre os sítios ou átomos representativamente, isto é, a distribuição espacial sobre a superfície catalítica com dependência do número de sítios possibilita a adsorção de oxigênio.



Figura 5.5. Comparação de X em função de Yco para a rede triangular com diferentes tamanhos de rede 40x40, 60x60 e 90x90.

5.5. CALCULO DA REDE VORONOI DE TAMANHO LXL

Analisando as redes do tipo Voronoi como mostrado na figura 5.6 chegamos aos seguintes resultados de Y₁ e Y₂: 0,380 e 0,551 para a rede 20 x 20; 0,332 e 0,560 para a rede 52 x 52, e 0,231 e 0,609 para a rede 80 x 80. Mais uma vez confirmamos que uma rede com maior número de sítios vizinhos ativos tende a uma maior janela de ativação.

A dessorção de CO₂ analisando a Figura 5.6 deixa claro que em relação aos outros tamanhos de rede, para L = 20, acontece bem depois, verificando assim, que o menor número de sítios vizinhos faz com que o processo reacional seja menos frequente perceptivelmente com uma janela de ativação consideravelmente menor.

Realizou-se simulações para comprimentos da rede L = 20, 32, 40, 52, 60 e 80 e mais uma vez observando o comportamento dos cálculos obtidos. É importante mencionar que sempre tentamos dirigir nosso objetivo para atingir o limite termodinâmico do processo reacional. Por esse motivo foi dado foco as redes de comprimento para L = 20, 52 e 80, considerando todas as redes. Para cada tamanho da rede foram repetidos em duplicada cada cálculo e garantir resultados semelhantes e satisfatorios. Não foram feitos os cálculos de desvio padrão assim como a margem de erros correspondentes.



Figura 5.6. Comparação de X em função de Yco para a rede Voronoi variando o comprimento L = 20, 52 e 80 com 10⁸ PMC para os dois primeiros, e com 10⁷ PMC para o último.

5.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS MENORES COMPRIMENTOS DAS DIFERENTES REDES

Dando continuidade as comparações, selecionamos os menores comprimentos (L) de cada rede como demonstrado na Figura 5.7, a fim de analisar as diferenças entre os cálculos.

O que foi visto é que existe uma discrepância, principalmente da rede quadrada quando comparada as outras duas redes: triangular e do tipo Voronoi. Tanto na adsorção de oxigênio como na dessorção de CO₂ além de vermos semelhanças entre as malhas triangular e a do tipo Voronoi. Apesar do numero de sitios vizinhos na rede do tipo Voronoi ser diferentes a triangular, essa rede em média de vizinhos se

enquadra mais no perfil de semelhança com uma rede triangular. Alguns autores sugerem que a "desordem" de Voronoi apareça para não alterar o comportamento crítico reacional e que as características habituais da desordem se manifestariam em sistemas maiores.



Figura 5.7. Comparação entre os menores comprimentos gerados pelas redes quadrada, triangular e Voronoi.

5.7. COMPARAÇÃO ENTRE OS MAIORES COMPRIMENTOS DAS DIFERENTES REDES

Na análise comparamos os maiores tamanhos de rede como mostrado na Figura 5.8, e tentar compreender a dinamica de reação relacionada aos sitios, vizinhos próximos e interconexão entre eles.

Verificamos mais uma vez a diferença entre as redes quadrada frente a triangular e Voronoi, seguindo o mesmo padrão de resultados quando comparamos as menores redes. Nossas principais observações são as seguintes. Ocorreram mudanças na cobertura superficial com fases de CO e O em redes quadradas, triangulares e Voronoi dependendo de Y_{CO}. A adsorção de O₂ é melhor definida nos limites da janela de reação da rede quadrada do que nos casos da rede triangular e a do tipo Voronoi, apesar de que as duas ultimas redes citadas possuem mais sitios de adsorção para O₂ e a cobertura superficial com O₂ é maior em todos os valores de Y_{CO}.

Na região de baixos valores de Y_{CO} são criadas condições favoráveis para a adsorção de monômeros de CO deficientes e para a ocorrência da reação superficial. Pelas razões acima explicadas, em regiões de baixas concentrações de Y_{CO}, a fração molar na rede quadrada começa a agir em valores de Y_{CO} maiores do que na rede triangular e Voronoi.

Em valores próximos de $Y_{CO} = 0,37$, quando os valores de frações molares são diferentes de zero, as redes triangular e Voronoi mostram uma maior alteração nessas frações molares, devido a que há mais opções para interações entre pares.



Figura 5.8. Comparativo entre os maiores comprimentos gerado pelas redes quadrada, triangular e Voronoi.

5.8. COMPARAÇÃO ENTRE OS MAIORES COMPRIMENTOS DAS DIFERENTES REDES CONSIDERANDO A MÉDIA DE CINCO PONTOS

Na Figura 5.9 mostramos uma ampliação dos cálculos para as três redes considerando a incerteza das frações molares dos cálculos em cada ponto de Yco, e observa-se que a rede triangular e Voronoi apresentam um comportamento muito semelhante em valores de Yco, enquanto a rede quadrada mostrou-se constante até certo valor, sofrendo um aumento abrupto em $Y_{CO} = 0,3700 \pm 0,0003$. Nota-se que os desvios não são muito elevados, deste modo, os resultados se apresentam como confiáveis. Nos cálculos das redes triangular e Voronoi podemos estabelecer um ponto de alteração comum na fração molar ou a abertura da janela de reação, interceptando duas retas entre $Y_{CO} = 0,3 - 0,35$ que fornece o valor $Y_{CO} = 0,32$. Nesse ponto podemos observar uma alteração no valor da incerteza que aumenta

consideravelmente para posteriormente diminuir em maiores valores de Yco. Consideramos que houve uma flutuação consideravel entre vários cálculos nesse ponto a comparação dos outros pontos. Muitas vezes a incerteza nos brinda informações relevantes nos processos estatísticos.



Figura 5.9. Comparação entre os maiores comprimentos gerados pelas redes quadrada, triangular e Voronoi considerando a incerteza.

Através dos resultados apresentados, analisando os cálculos de incerteza e dados gerados comparativamente entre as redes em estudo, pode-se dizer que a janela de ativação não tem uma significante diferença quando se trata dos números de sítios relacionados as redes triangular e Voronoi, mas sim da sua conectividade. Quando foi analisado o número médio de sítios vizinhos na rede Voronoi, rede não-regular, constatou-se que, por ter o mesmo número de sítios vizinhos que a rede triangular, rede regular, o comportamento se apresenta como idêntico.

Os resultados simulados indicam uma alteração na janela de ativação, quando comparada com a rede quadrada, passando a ser $0.32 < Y_{co} < 0.57$ para ambas as redes, triangular e Voronoi.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram utilizadas simulações de Monte Carlo como instrumento para o estudo de alguns aspectos de interesse de determinados sistemas catalíticos. Em todo o trabalho, foi fixada a atenção nos processos de adsorção e dessorção, assim como a comparação para a janela de ativação que consideramos o estado estacionário entre as redes em questão. Esta reação toma a forma do processo de oxidação do monóxido de carbono onde as principais características do sistema CO-O₂ tanto para o estado estacionário de reação como para o envenenamento, são simuladas em três tipos de rede: quadrangular, triangular e Voronoi.

O modelo apresentou, como resultado principal, o envenenamento da rede para valores onde Y_{co} > Y₂. Pode-se dizer que este envenenamento é reversível por causa do processo de dessorção.

O catalisador adquiriu algumas configurações adsorventes, de forma que, os processos como a difusão e dessorção das espécies adsorvidas na rede, permitiu que a superfície catalítica tornasse ativa para alguns valores específicos de taxa de adsorção de partículas.

As redes mencionadas mostraram comportamentos suficientemente ricos com duas diferentes regiões, as frações molares (Yco) referentes às taxas de reação (X) como parâmetro para análise do estado estacionário na reação.

As simulações são uma ferramenta de estudo preliminar na preparação de experimentos, e servir de base nos estudos na subárea de Catálise, desenvolvendo projetos e estudos relacionados as simulações de Monte Carlo vinculados aos mecanismos e processos de catalisadores "reais".

Os resultados foram satisfatórios dentro do parâmetro estabelecido pelos cálculos de incerteza, as aproximações foram realizadas coerentemente, respeitando dados relevantes feitos nos estudos anteriormente realizados.

TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho sugere os seguintes temas para estudos futuros:

Análise de reações diversas com as redes quadradas, triangular e do tipo Voronoi para validar o parâmetro de resposta de analises computacionais desenvolvidos na UESB/Jequié.

Desenvolver pesquisas empíricas para validar a simulação de diversos catalisadores em reações utilizando as redes quadradas, triangular e do tipo Voronoi.

Avaliar a capacidade adsortiva e difusiva de diversos gases em compósitos porosos para validar os métodos de modelagem e simulação desenvolvidos na UESB/Jequié.

Analisar a aplicabilidade industrial das diversas reações gasosas simuladas na UESB/Jequié para valorização da ciência e tecnologia desenvolvida na Bahia.

REFERÊNCIAS

ACKOFF, Russel L. A Concept of Corporate Planning. New York. John Wiley & Sons, 1970.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

ARCE, A. D. M.; ABURTO, C. C.; ROSALES, F. F.; ZATARAIN, J. A. A., Métodos de Simulación Computacional en Biología. **EPISTEMUS 21**, p.84-92, 2016.

ATKINS, P. Physical Chemistry. New York: Freeman & Company, 2010.

ATKINS, P. **Princípios de Química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BAIRD, C.; CANN, M. Enviromental Chemistry. New York: Freeman & Company, 2012.

BAÑUELOS, E. U.; Métodos de Simulación Computacional em Biología. Epistemus 21, ano 10, p.84-92, 2016.

BOND, G.C. **Heterogeneous Catalysis- Principles and Applications**. New York: Oxford University Press, 1987.

BOND, G.C.; **Heterogeneous Catalysis- Principles and Applications**. New York: Oxford University Press, 1987.

CARDOSO, D.; AMARAL, H. F. O uso da simulação de Monte Carlo na elaboração do fluxo de caixa empresarial: uma proposta para quantificação das incertezas ambientais. **XX Encontro Nacional de Engenharia de Produção (ENEGEP**), São Paulo, 2000.

CARVALHO, ; ARMIGLIATO, ; ALMEIDA ; CORREIA, De MUSIS, **Revista Brasileira de Criminalística**, Vol.5(1), pp.46-50, 2016.

CHAPMAN, S. J. Fortran 95/2003 for Scientists and Engineers. McGraw-Hill Primis, 2007.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Verlag: Wiley, 2009.

EVANS, J. Monóxido de Carbono: mais do que somente um gás letal! **Química Nova na Escola.** n.9, maio, 1999.

FARIAS, R. R. **Uso de Heteropoliácido tipo Keggin na reação de esterificação do ácido acrílico com 1-butanol.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2014. FERMINO, M.; DANTAS, F.; CÂNDIDO, J.; DA COSTA, A. E.; AGUIAR DE PAULA, G.; de SOUZA PAULA, G. L.; Método Monte Carlo para análise de risco. **Tourism & Management Studies**, Issue 3, p.818-831, 2013.

FIERRO, G.; MORPURGO, S.; JACONO, M. L.; INVERSI, M.; PETTITI, I. Preparation, characterisation and catalytic activity of CuZn-based manganites obtained from carbonate precursors. **Applied Catalysis A**, v.166, p.407-417, 1998.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.; **Catálise Heterogênea**: Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOGLER, S. C.; **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, Louis; ANDERSEN, L. Bryce. **Principios das operacoes unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois/LTC, 1982;

FROMENT, G. F.; MEZAKIS R.; Sequential discrimination and estimation procedures for rate modeling in heterogeneous catalysis. **Chemical Engineering Science**, V.25, p. 293-301,1970.

GREENWOOD, N. N. ; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements.** Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.

GUEDES DOS SANTOS, G. L. Acilação de friedel-crafts do 2-metoxinaftaleno usando o ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO₂) como catalisador e acetonitrila como solvente. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2007.

HAMMERSELEY, J. **A Morphogenic Approach of World Shorelines.** Z. Geomorphology, vol. 8, p. 127-142, 1964.

HINSHELWOOD, C. N. **The kinetics of Chemical Change.** Oxford: Clarendon Press, 1940.

HOENICKE, G. L. Comportamento Crítico do Modelo ZGB para Catálise com Diluição de Sítios na Rede. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

HOFFMANN, M. J.; ENGELMANN, F.; MATERA, S. A practical approach to the sensitivity analysis for kinetic Monte Carlo simulation of heterogeneous catalysis. **The Journal of Chemical Physics**. v.146, n.4, 2017.

HROMKOVIC, J. *Algorithms for hard problems*: introduction to combinatorial optimization, randomization, approximation, and heuristics. [S.I.]: Springer-Verlag, London - Berlin - Heidelberg - New York, 2001.

INCROPERA, F.P.; WITT, D.P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**, New York: J. Wiley & Sons, 2002.

JACOBONI, C.; REGGIANI, L. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalente materials. **Rev. Mod. Phys**, v.55, p.645-705, 1983.

LANDAU, D. P., BINDER, K. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical **Physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

LI, F.; MA, H.; ZHANG, H.; YING, W.; FANG, W. Ethanol synthesis from syngas on Mn- and Fe-promoted Rh/ \Box -Al₂O₃. **Comptes Rendus Chimie**. v.17, p.1109–1115, 2014.

MASEL, R. L.; *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. New York: Wiley, 1996)

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. Journal of the American Statistical Association, v.44, n.247, p.335-341, sept., 1949.

NASCIMENTO, F. R.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, B. C.; MELO, Q. D.; RAULINO, C. S. G. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEWMAN, M.; BARKEMA, G. **Monte Carlo Methods in Statistical Physics**. Oxford: Clarendon Press, 1999.

PEREIRA, A. L. C.; BERROCAL, G. J. P.; MARCHETTI, S. G.; ALBORNOZ. A.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.281, p.66–72, 2008.

ROGERS, D. W. **Fifty years of Monte Carlo simulations for medical physics.** Phys. Med. Biol. **51** R287–R301. Carleton University, Ottawa, Canada, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids:** Principles, Methodology and Applications. Londres: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALINAS, S. R. A.; Introdução à Física Estatística. São Paulo: EDUSP, 2016.

SANCHEZ, C. I.; SILVA, L. A. L.; De CARVALHO, E. A. Síntese e Caracterização Estrutural de Complexos Metálicos de Cu(II) para Modificação de Eletrodo de Carbono Vítreo por Adsorção Química. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry.** Vol 8, n°. 2, p. 84-95, 2016.

SANDOVAL-IBARRA, F. D.; José L. López-Cervantes, J. L.; Gracia-Fadrique, J.; Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. **Educación Química**, v.26, p.307-313, 2015.

SANTOS SILVA, C. L.; MARCHETTI, S. G.; FARO JÚNIOR, A. C.; FREITAS SILVA, T.; ASSAF, J. M.; RANGEL, M. C. Effect of gadolinium on the catalytic properties of iron oxides for WGSR. **Catalysis today**, v.213, p.127-134, 2013.

SANTOS, G.L.G. Acilação de Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno usando o Ácido Dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO2) como catalisador e Acetonitrila como solvente. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2007.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores:** Aplicação na engenharia química. Rio de Janeiro: Synergia, 2010.

SHAMBLIN, J. E.; STEVENS, G. T. **Operations research: a fundamental approach**. New York: McGraw-Hill, 1974.

SILVA, C. S. Estudo da Acilação do Anisol com Anidrido Acético usando o solvente acetonitrila na presença do Ácido Dodecafosfotúngstico (HPW/Si40) suportado em sílica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2007.

SOMORJAI, G. A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, New York: Wiley, 1994.

SOUZA, E. **Fundamentos de termodinâmica e cinética química**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

WANG, J. S. Efficient Monte Carlo Simulation Methods in Statistical Physics. Spring-Verlag, Berlin, 1992

WOLLER, J.; **The Basics of Monte Carlo Simulations**, Physical Chemistry Lab, Spring: University of Nebraska – Lincoln, 1996.

XIAODONG, Z.; ZHENPING, Q.; FANGLI, Y.;YI, W. **Chinese Journal of Catalysis,** n.34, p.1277–1290, 2013.

YORIYAZ, H. Monte Carlo Method: principles and applications in Medical **Physics.** Revista Brasileira de Física Médica. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) p. 141-149, 2009.

ZIFF R. M.; GULARI E.; BARSHAD, Y. Kinetic Phase Transitions in an Irreversible Surface-Reaction Model. **Physical Review Letters,** v.56, n.24, p.2553-2558, 1986.