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

CLÁUDIO MARQUES OLIVEIRA

Estudo de Reação Química Bimolecular, com Formação de Intermediário, Via Método de Monte Carlo e Modelo de Urna de Ehrenfest.

> JEQUIÉ – BA MAIO / 2019

CLÁUDIO MARQUES OLIVEIRA

Estudo de Reação Química Bimolecular, com Formação de Intermediário, Via Método de Monte Carlo e Modelo de Urna de Ehrenfest.

> Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto. Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque.

JEQUIÉ –BA MAIO / 2019

O48e Oliveira, Cláudio Marques

Estudo de reação bimolecular, com formação de intermediário, via método de Monte Carlo e Modelo de Urna de Ehrenfest / Cláudio Marques Oliveira.- Jequié, 2019.

39f.

(Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação do Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira Neto e coorientação do Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque)

Rafaella Câncio Portela de Sousa - CRB 5/1710. Bibliotecária – UESB - Jequié



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB Recredenciada pelo Decreto Estadual Nº 9.996, de 02.05.2006 Programa de Pós-Graduação em Química

Cláudio Marques de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10/04/2019.

Comissão Examinadora: Prof. Dr. Nemésio/Matos de Oliveira Neto (CBPF, Rio de Janeiro-RJ,2006) (Orientador) Prof. Dr. Rodrigo Vejga Tenorio Albuquerque (UFBA, Salvador-BA, 2011) (Coorientador) Prof. Dra. Alexilda Oliveira de Souza (UNICAMP, Campinas-SP, 2001) Prof. Dr. Lauro Antônio Barbosa (UFMG, Belo Horizonte-MG, 2007)



Dedico este trabalho ao meu filho Theo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, em especial minha mãe Gildete e meu pai Arlindo pela motivação ao longo da caminhada.

A minha esposa Heloiza pelo apoio em minha trajetória acadêmica.

Aos colegas, Lucas, Henrique, Francis, Erlan e Abad pela parceria.

Ao meu orientador Nemésio pela paciência e por me ensinar a "vender o peixe".

Ao professor Rodrigo, pelo fornecimento da energia necessária para que eu pudesse finalizar este trabalho.

A professora Alexilda pela cooperação estrutural, viabilizando o laboratório para a realização da Reação de Fenton.

As amigas, Aline, Angêla, Lane e Lécia pelas palavras de conforto e esclarecimentos necessários para que eu conseguisse chegar até aqui.

A João Vitor, pelas inúmeras vezes que se mostrou disponível a me ajudar no que fosse necessário.

A Danilo, pela cooperação fundamental para a simulação dos dados da pesquisa.

Ao meu "Cumpadre" Alex, pelas palavras de sabedoria.

Aos meus melhores amigos, Cleiton, Rogério, Mateus e Pedro, pelo conforto de sua existência.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

LISTA DE FIGURAS

Pág.
Figura 1. Aspectos da simulação, realidade e teoria2
Figura 2. Modelo esquemático da urna de Ehrenfest4
Figura 3. Probabilidade de transição entre estados de configuração do sistema, em função do parâmetro θ, a partir da Atualização de Metropolis7
Figura 4. Representação da barreira energética para a reação A + C \rightarrow A [#] (1º etapa)
$e \; A^{\#} + B \rightarrow C + P (2^o \; etapa), \; com \; E_{21} = 0, 58$
Figura 5. Representação da barreira energética para a reação A + C \rightarrow A [#] (1 ^o etapa)
$e A^{\#} + B \rightarrow C + P$ (2° etapa), com E _{2.1} = 5,09
Figura 6. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: E _{2.1} = 0,5 ; Θ = 0,5 (■); Θ = 1,0 (o); Θ = 3,0 (▲) ; Θ = 7,0 (+); Θ = 10 (♦); X _A = 0,80 ; X _B = 0,15 ; X _C = 0,05. Ns = 10 ; N = 1 x 10 ⁵ 10
Figura 7. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (•); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵ 10
Figura 8. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 2,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (A); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵
Figura 9. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 3,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (•); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵ 11
Figura 10. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 4,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (•); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10^5
Figura 11. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 5,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ ($+$); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵
Figura 12. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 0.5$; $\Theta = 0.5$ (\bullet); $\Theta = 1.0$ (\circ); $\Theta = 3.0$ (\bullet); $\Theta = 7.0$ ($+$); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0.80$; $X_B = 0.15$; $X_C = 0.05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵
Figura 13. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ ($+$); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵ 13
Figura 14. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 2,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\bullet); $\Theta = 7,0$ ($+$); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵ 14

Figura 15. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 3,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamondsuit); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.....14

Figura 17. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 5,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0.05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵......15

Figura 20. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 2,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (•); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵......17

Figura 24. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,40$ (\bullet); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\blacktriangle); $X_B = 0,30$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamond); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 0,5......19

Figura 25. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,40$ (\bullet); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\bullet); $X_B = 0,30$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamond); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10......19

Figura 26. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,30$ (\blacksquare); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\blacktriangle); $X_B = 0,40$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamondsuit); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 0,5.....20

Figura 27. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,30$ (\bullet); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\bullet); $X_B = 0,40$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamond); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10.....20

Figura 28. Evolução temporal do consumo da fração molar da espécie A, normalizada. Parâmetros da simulação: $X_B = 0,15$; $X_{cat}^0 = 0,05$; $N = 1x10^5$ amostras e $N_s = 10$. $X_A = 0,80$ (**•**); 0,60 (**□**); 0,40 (**•**); 0,20 (**•**); 0,15 (**•**) e 0,10 (**◊**)21

Figura 29. Evolução temporal do consumo da fração molar da espécie B, normalizada. Parâmetros da simulação: $X_A = 0,15$; $X_{cat}^0 = 0,05$; $N = 1x10^5$ amostras e $N_s = 10$. $X_B = 0,80$ (**•**); 0,60 (**•**); 0,40 (**•**); 0,20 (**•**); 0,15 (**•**) e 0,10 (**◊**)21

Figura 30. Ordem de reação da espécie A* em função de A, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,40$; $X_A = 0,30$; $X_A = 0,20$; $X_A = 0,10$; $X_A = 0,05$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,40$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10. **Slope = 0,92647 e R² = 0,99948**22

Figura 31. Ordem da reação A* em função de C, com parâmetros da simulação: $X_c = 0,04$; $X_c = 0,08$; $X_c = 0,12$; $X_c = 0,16$; $X_c = 0,2$; $\Theta = 7,0$; $X_A = 0,40$; $X_B = 0,40$; Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10,0. **Slope = 0,97573 e R² = 0,9998**......23

Figura 32. Ordem da reação da espécie A, com parâmetros da simulação: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 7,0$; $X_A = 0,80$; $X_A = 0,60$; $X_A = 0,40$; $X_A = 0,20$; $X_A = 0,15$; $X_A = 0,10$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. R² = 0,99846 e Slope = 0,87062.....23

Figura 33. Ordem da espécie B, com parâmetros da simulação: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,80$; $X_B = 0,60$; $X_B = 0,40$; $X_B = 0,20$; $X_B = 0,15$; $X_B = 0,10$; $X_A = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. **R² = 0,99974 e Slope = 0,87293**......24

Figura 34. Ordem de reação da espécie C, com parâmetros da simulação: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 7,0$; $X_C = 0,05$; $X_C = 0,04$; $X_C = 0,03$; $X_C = 0,02$; $X_C = 0,01$; $X_B = 0,15$; $X_A = 0,80$; $N_S = 10$; $N = 1 \times 10^5$. **Slope = 0,02594 e R² = 0,93629**......24

Figura 35. Ordem da reação da espécie A, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,80$; $X_A = 0,60$; $X_A = 0,40$; $X_A = 0,20$; $X_A = 0,15$; $X_A = 0,10$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 5,0. R² = 0,99789 e Slope = 0,87787......25

Figura 36. Ordem da reação para a espécie B, com parâmetros da simulação: $X_B = 0,80$; $X_B = 0,60$; $X_B = 0,40$; $X_B = 0,20$; $X_B = 0,15$; $X_B = 0,10$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 5,0. **Slope =0,92653 e R² = 0,99611**.....25

Figura 40. Ordem da reação para a espécie A. com parâmetros da simulação: $X_A = 0,80$; $X_A = 0,60$; $X_A = 0,40$; $X_A = 0,20$; $X_A = 0,15$; $X_A = 0,10$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10. R² = 0,96265 e Slope = 0,02282.....27

Figura 41. As Figuras, **a**,**c** e **e** possuem os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 1,0$; 2,0 e 3,0 com $\Theta = 0,5$ (**•**); $\Theta = 1,0$ (**o**); $\Theta = 3,0$ (**•**); $\Theta = 7,0$ (**+**); $\Theta = 10$ (**•**); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵ respectivamente. Já as Figuras **b**, **d** e **f**

possuem os seguintes parâmetros: catalisador Fe^{3+} (1 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) e H ₂ O ₂ (2 x ³ mol .L ⁻¹); catalisador Fe^{3+} (2 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) e H ₂ O ₂ (1 x 10 ⁻⁶ mol. L ⁻¹); catalisador F	10 ⁻ e ³⁺
$(1x10^{-6} \text{ mol.Le } H_2O_2 (4 x 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}) respectivamente$	-32
Figura 42 . Resultado da simulação para a figura 41 a com parâmetros: $X_A = 0,40$ (); $X_A = 0,30$ (o); $X_A = 0,20$ (() ; $X_A = 0,10$ (+); $X_A = 0,05$ (() ; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,40$; $= 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10 ⁵ . E ₂₁ = 10	(■ Xc 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros da simulação e a influência na linearidade com o aumento d	lo valor de
barreira	- 	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM:	Azul de Metileno.

DM: Dinâmica Molecular.

- EU: Urna de Ehenfest.
- MMC: Método de Monte Carlo.
- PMC: Passos de Monte Carlo.
- POA: Processos Oxidativos Avançados.
- RF: Reagentes de Fenton.

LISTA DE SÍMBOLOS

- P Probabilidade de Transição das Moléculas.
- Ea Energia de Ativação.
- kB Constante de Boltzmann.
- T Temperatura Absoluta.
- θ Razão entre k_{BT} e E_{a.}
- N Número de Moléculas.
- X Fração Molar.
- M Número Total de Caixas Disponíveis.

Estudo de Reação Química Bimolecular, com Formação de Intermediário, Via Método de Monte Carlo e Modelo de Urna de Ehrenfest.

Autor: Cláudio Marques Oliveira Orientador: Nemésio Matos de Oliveira Neto Coorientador: Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque

RESUMO: Neste trabalho foi simulada uma reação bimolecular, composta por duas etapas elementares, em fase homogênea, com a formação de um intermediário reacional utilizando o Método de Monte Carlo. Os resultados mostraram que o algoritmo proposto foi adequado para a obtenção de perfis reacionais cujas frações molares dos componentes envolvidos na reação aproximam-se dos mesmos obtidos por métodos experimentais. Os principais resultados mostraram que a relação entre as energias de ativação entre a segunda e a primeira etapa, tem influência fundamental no perfil de formação do produto reacional, bem como na taxa de consumo dos reagentes, destacando um efeito mais acentuado, para a segunda etapa do mecanismo proposto, seguido pelo fator de probabilidade de transição (θ), o qual possui efeito menos acentuado, mais significativo, quando comparado a energia de perfil de formação do intermediário reacional foi ativação. Ο afetado. significativamente pela fração molar do catalisador presente no sistema, mas o aumento da quantidade inicial do reagente, na primeira etapa do mecanismo, altera somente a velocidade de formações do intermediário, mas não afeta o perfil dos dados simulados, ao longo de todo o tempo da simulação. O método das velocidades iniciais foi utilizado para a determinação das ordens parciais das reações elementares estudadas. Como uma possível aplicação do modelo proposto em sistemas reais, foi realizado um estudo de forma qualitativa do perfil de curva gerada com a degradação do corante AM através da Reação de Fenton, esta possui uma importância indiscutível na atualidade.

Palavras- chave: Método de Monte Carlo, Modelo de Urna de Ehrenfest, Cinética Química e catálise, Intermediário reacional, Reação de Fenton

Study of Bimolecular Chemical Reaction, with Intermediate Formation, Via Monte Carlo Method and Ehrenfest Urn Model.

Author: Cláudio Marques Oliveira Adviser: Nemésio Matos de Oliveira Neto Coorientator: Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque

ABSTRACT: In this work a bimolecular reaction composed of two elementary stages, in homogeneous phase, with the formation of a reaction intermediate using the Monte Carlo method was simulated. The results showed that the proposed algorithm was properly to obtain reaction profiles whose molar fractions of the components involved in the reaction approximate the same ones obtained by experimental methods. The main results showed that the relationship between the activation energies between the second and the first stage has a fundamental influence on the reaction product yield profile, as well as on the reactants consumption rate, highlighting a much more pronounced for second step of proposed mechanism, which has a less pronounced effect, more significant, when compared to the activation energy. The formation profile of the reaction intermediate was significantly affected by the molar fraction of the catalyst present in the system, but the increase of the initial amount of the reagent in the first stage of the mechanism only changes the rate formation of the intermediate, but does not affect the profile of the data simulations, over the whole simulation time. The initial rate method was used to determine the partial reaction-orders of the elementary reactions studied. As a possible application of the proposed model in real systems, a qualitative study of the curve profile generated with the degradation of the AM dye through the Fenton Reaction was performed, which has an indisputable importance at the present time.

Keywords: Monte Carlo method, Ehrenfest urn model, Chemical kinetics and catalysis, reaction intermediate, Fenton reaction

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	01
2.OBJTEIVOS	05
2.1. Objetivo Geral	05
2.2. Objetivos Específicos	05
3. MATERIAIS E MÉTODOS	05
4.RESULTADO E DISCUSSÃO	07
4.1 Estudo sobre a Probabilidade de Transição	07
4.2 Estudo do Efeito de E ₂₁	08
4.3 Estudo da Regeneração da Espécie C	19
4.4 Estudo da Ordem das Espécies	20
4.5 Aplicação do Método Computacional á Química Experimental	28
4.5.8 Metodologia	29
4.6 Comparação entre os Resultados Obtidos na Simulação com os Res	sultados
de Bancada da Reação de Fenton	30
4.6.1 Análise do Efeito em A* Variando a Fração molar de A e C	32
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	36

1.INTRODUÇÃO

A simulação computacional é uma importante ferramenta na aquisição de conhecimento (NETZ., 1992), pois de um modelo matemático é possível reproduzir de forma satisfatória as características de um sistema original (EHRLICH.,1985). Os modelos computacionais, ainda possuem a vantagem de poderem ser construídos com diversas configurações. Caso a modelagem seja de reações químicas, ainda existe o benefício da economia de reagentes, a não exposição do pesquisador a insalubridade, como também a possível extrapolação dos parâmetros, condição tal que raramente ocorreria em sistemas reais (GAVIRA., 2003).

A simulação das reações químicas, permite prever e estudar a cinética do processo, tal qual, propor um mecanismo mínimo que se encaixe com os resultados experimentais de bancada, possibilitando uma forma de testá-los e realizar comparações. Também é possível a previsão destes, como dos entes químicos intermediários e produtos de reação (NETZ., 1992; JALALI., 2014; BASHIRI., 2015). Possibilita um elo entre a teoria e a prática experimental e contribui para o avanço de ambas atualmente. A previsão do comportamento de milhões de moléculas em sistemas complexos já é amplamente conhecida na literatura (STUDART., 2001). Para Oliveira – Neto (2008),

(...) nos casos em que a física teórica e a física experimental são duvidosas, inconclusivas e até mesmo impraticáveis, um experimento computacional torna – se relevante para tentar produzir respostas, que poderão indicar mais conclusivamente se o modelo teórico representa sistemas reais ou não, e até mesmo propor observações experimentais não apreciadas.

Um modelo computacional tenta reproduzir um fenômeno real de forma simples, para estudar e entendê-lo em sentido amplo (NETZ., 1992). Um dos papeis mais importantes da modelagem computacional para a ciência, é a sua capacidade de fazer previsões. Por meio delas, é possível uma condução mais segura e eficiente nas decisões relacionadas a pesquisa (SZÉKELY, T. et al.,2014). A etapa inicial para a realização de uma simulação é a formulação de uma hipótese, como por exemplo: A reação de Fenton é de pseudo-primeira ordem?, a partir desta pergunta será produzido um modelo, no qual será testado e comparado com os resultados experimentais de bancada para a concordância ou discordância destes. Caso ocorra discordância a hipótese foi inadequada e o modelo terá quer ser revisado. A importância da simulação pode ser representada na figura abaixo:



Figura 1: Aspectos da simulação, realidade e teoria. Fonte: (Netz., 1992).

A Figura acima, demonstra que a simulação computacional pode ser utilizada para testar modelos criados a partir de observações de fenômenos reais, como para testar teorias sem aproximações que resultariam em erros e verificar a precisão de resultados experimentais.

De acordo com SZÉKELY T. *et al* (2014), a escolha do método computacional depende do sistema real que se deseja simular. Desta forma, existem diversos tipos de métodos, usando diferentes níveis de detalhe e exigindo recursos computacionais adequados. Dentre eles estão os métodos de dinâmica molecular (DM), que consiste em integrar as equações de movimento, na qual a evolução do sistema é feita em passos discretos de tempo. Conhecendo a força em cada partícula é possível obter a velocidade e a posição em cada instante de tempo (RINO.,2013). Existem modelos que se baseiam na teoria dos orbitais moleculares. Duas abordagens para esses métodos podem ser empregadas. Encontram - se os métodos chamados ab initio, em que as soluções são obtidas com a resolução de todas as equações e sem nenhuma referência a outros resultados, e os semi-empíricos, onde existem algumas simplificações baseadas em resultados experimentais e em outros resultados teóricos (LEVINE, I. N.,1991).

Ainda sobre os métodos computacionais, temos a Teoria do funcional da densidade, DFT que é uma das ferramentas utilizadas para a investigação em densidade eletrônica em química e consiste na descrição do efeito de muitos corpos através do formalismo de uma única partícula, são frequentemente considerados

métodos ab initio para determinação da estrutura eletrônica molecular (ORTOLAN,A.O.,2014). Em DFT, a energia total é expressa em termos da densidade de elétrons. Os métodos DFT podem ser muito precisos por um baixo custo computacional (HOHENBERG .P.,1964).

Dentre os métodos clássicos teóricos, se destaca a mecânica molecular. Na qual se baseia na aproximação de Born-Oppenheimer. Se caracteriza por considerar os movimentos nucleares e por tratar os elétrons indiretamente, sendo diferentes dos métodos quânticos de orbitas moleculares, apresentados por estudar a estrutura eletrônica, para uma posição nuclear fixa (COELHO, L. W., 1998).

O método de quarta ordem de Runge-Kutta é provavelmente um dos mais populares e utilizados para obter soluções aproximadas do valor inicial. Consiste na comparação de um polinômio de Taylor com o intuito de eliminar o cálculo das derivadas. Pode ser entendido como uma melhoria do método de Euler, com uma melhor estimativa da derivada da função (STERZA, R.F.,2016).

Além dos métodos já citados, tem - se os métodos estocásticos (foco deste trabalho). Estes se tornaram conhecidos, com o advento do primeiro computador – (ENIAC), em 1945. Foram batizados de Método de Monte Carlo (MMC), inspirado nos jogos de roleta dos casinos de Monte Carlo no principado de Mônaco, nome sugerido por N. Metrópolis a Stanislaw Ulam (METROPOLIS., 1987).

O Método de Monte Carlo, é uma técnica de simulação computacional com larga aplicação em ciência, utiliza a geração de números aleatórios para atribuir valores que se deseja investigar (OLIVEIRA – NETO., 2006). É um método muito eficiente, no qual tem a capacidade de reduzir modelos complexos em eventos simples e esses estudos podem ser realizados em um microcomputador, através da observação de um objeto e as várias repetições deste (KROESE,D.P., 2015). Dentre as aplicações do MMC, destacam – se a utilização em análise econômica (JÚNIORA, A.F.S., 2011), Ciência dos materiais, física nuclear, economia e fluxo de tráfego (BATTAILE,C.C.,2002).

Os métodos estocásticos também são utilizados para resolver vários problemas da cinética química, visto que nem sempre é possível alcançar regimes com altas pressões e temperaturas, como também serve para fazer a previsão do tempo de equilíbrio (PEREIRA, F. 2018).

No presente trabalho as equações elementares foram simuladas através do MMC e do modelo de urna de Ehrenfest, este último é utilizado para descrever o

equilíbrio termodinâmico (LOPEZ – CASTILHO., 2007). De acordo com GOMES (2009), o modelo de Urna de Ehrenfest, pode ser definido como,

(...) N bolas numeradas (de 1 a N) distribuídas em duas urnas. Considerando que inicialmente quase todas as bolas estão localizadas na urna 1. Então, a cada intervalo de tempo um número entre 1 e N é sorteado aleatoriamente e a bola correspondente é trocada de urna. Em cada etapa apenas uma bola é trocada de urna. O número de bolas total N é fixo, tal que N₁+N₂ = N.

Para a compreensão do modelo de Urna de Ehrenfest, utilizaremos a reação do tipo A + B \rightarrow C. Inicialmente, todas as moléculas estão dentro dos seus compartimentos enumeradas. Inicialmente elas se encontram no compartimento A e B . O compartimento C está vazio. Faz – se, então o primeiro sorteio. Se existir moléculas em A e B com o número igual ao que foi sorteado as mesmas irão para o compartimento C, quimicamente isso significa que A + B se transformou em C. Quando a molécula sorteada não é encontrada no compartimento, nada ocorre. Para o compartimento C não é necessário nenhum sorteio visto que a reação segue irreversivelmente para C. Os sorteios devem ser realizados até o atingimento do equilíbrio ou seja a variação do valor médio seja mínima ou nula (LOPEZ – CASTILHO., 2007).



Figura 2: Modelo esquemático da urna de Ehrenfest

Será estudado a reação genérica elementar bimolecular de duas etapas, do tipo A + C \rightarrow A[#] (primeira etapa) e B + A[#] \rightarrow C + P (segunda etapa), na qual o MMC é aplicado sendo que as funções de probabilidade de transição dependem da energia de ativação e da temperatura (PEREIRA, F. 2018) , este modelo servirá para a

realização de um estudo cinético como para simular alguns aspectos elementares da reação de Fenton, na qual apresenta uma estequiometria equivalente, sendo dada por, $H_2O_2 + Fe^{2+/3+} \rightarrow HO \cdot IHO \cdot_2 + Fe^{2+/3+}$. A reação de Fenton é de extrema importância na atualidade, por causa de sua versatilidade na descontaminação ambiental, através da oxidação de compostos orgânicos a dióxido de carbono e água (NOGUEIRA, 2007).

1. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a cinética de reações bimoleculares, do tipo A + C \rightarrow A[#] (1^a Etapa) e A[#] + B \rightarrow C + P (2^a Etapa), via simulação computacional.

2.2. Objetivos específicos

- Implementar a simulação da reação bimolecular catalisada através do método de Monte Carlo e modelo de Urna de Ehrenfest;
- Investigar a cinética da reação bimolecular;
- Realizar a reação de Fenton para a obtenção de resultados experimentais;
- Comparar os resultados simulados com os resultados experimentais de bancada obtidos com a reação de Fenton.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste trabalho, softwares de código aberto, como o Sistema Operacional Linux, Intel® Fortran 90 para a compilação do código fonte, como também o programa ORIGIN para a geração dos gráficos. As simulações foram realizadas em um computador com processador Intel Core i5-2630QM de quatro núcleos e 4Gb de memória.

Utilizou – se o Método de Monte Carlo (MMC) para a simulação da primeira parte da dinâmica, através da atualização Metropolis na qual considera probabilidades de transição dependente tanto da energia de ativação, fator estérico e temperatura e

para a modelagem da segunda parte da dinâmica utilizou – se o modelo de urna de Ehrenfest.

O período da pesquisa foi entre os anos de 2017 e 2019 no laboratório de Física Geral da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia UESB, campus de Jequié.

A equação genérica bimolecular em estudo é a seguinte:

$$A + C \to A^{\#} \tag{3.1}$$

$$A^{\#} + B \to C + P \tag{3.2}$$

Em que, A, B e C representam as moléculas dos reagentes e dos produtos, respectivamente. C representa uma espécie que pode atuar como um catalisador, A[#] representa uma espécie intermediária.

O Método de Monte Carlo, serviu para simular os sorteios das moléculas através da geração de números aleatórios, comparando – os com valores definidos dentro de um intervalo de probabilidade. Já o modelo de urna de Ehrenfest, representa aqui o fator de colisão entre as moléculas, na qual por meio de troca das bolas entre caixas, descreve as transformações químicas.

A relação entre o número total de moléculas é definida aqui como N ≡ NA + NC + NB + NP. O número total de caixas disponíveis M é limitado por N, tal que N ≤ M. Diz – se que a capacidade é máxima (caixa cheia) quando N = M nas respectivas urnas. Para definirmos a probabilidade de transição, na qual é chamado aqui de atualização de Metrópolis, é dado as seguintes equações:

$$P_1 = \exp \left(\frac{(\beta E_1)}{\beta} \right)$$
(3.3)

$$P_2 = \exp\left(\frac{-\beta E_2}{2}\right) \tag{3.4}$$

Na qual, P_1 e P_2 correspondem as probabilidades de transição da primeira e segunda etapa respectivamente. Sendo, $\beta = (k_B T)^{-1}$, em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta. Por simplicidade definiremos $\Theta \equiv k_B T/E_a$. O primeiro é um parâmetro adimensional que relaciona a temperatura T à energia de ativação E₁ e E₂.

Para a simulação das equações (3.1) e (3.2) foram seguidos os seguintes passos abaixo:

Passo 1: Primeiramente, tenta-se selecionar duas moléculas de cada tipo (A e C), e se a tentativa falha, o passo termina. Se as escolhas forem bem-sucedidas, um número aleatório Z ϵ (0,1) é gerado e comparado com P_1 da eq. (3.3). Se Z $\leq P_1$ a reação ocorre e A reage com C para formar A[#]. Se Z > P_1 , as moléculas A e C permanecem sem reagir, após essa etapa é realizado o passo (II).

Passo 2: No passo (II), tenta – se selecionar duas moléculas do tipo (A [#] e B), e se a tentativa falha, o passo termina. Se as escolhas forem bem-sucedidas, um número aleatório Z ϵ (0,1) é gerado e comparado com P_2 da eq. (3.4). Se Z $\leq P_2$ a reação ocorre e A[#] reage com B para formar C + P. Se Z > P_2 , as moléculas A[#] e B permanecem sem reagir, após essa etapa é realizado o passo (I) e (II) M vezes e um passo de Monte Carlo é concluído.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo sobre a probabilidade de transição

Para um estudo exploratório do comportamento do fator de probabilidade de transição ($P_1 e P_2$), dados nas equações (3.3) e (3.4), foi plotado um gráfico de P em função de Θ , na qual pode ser observado na Figura 3. Infere – se que na medida em que se aumenta a relação térmica, dado aqui por Θ , aumenta-se também a probabilidade de transição das moléculas reagentes.



Figura 3. Probabilidade de transição entre estados de configuração do sistema, em função do parâmetro θ, a partir da Atualização de Metropolis.

4.2. Estudo do efeito de E₂₁

Através dos resultados simulados expostos nas Figuras 6 a 23, verifica - se que X_A, X_B e X_C não alcançaram o tempo de meia vida em nenhum conjunto de parâmetros utilizados. Quando se atribuiu o valor de $E_{21} = 3$ para Xa, na qual pode ser visto na Figura 9, esta espécie teve seu desempenho afetado para as curvas com O = 0,5 (quadrado) e Θ = 1,0 (circulo), fazendo com que não alcançassem o equilíbrio no tempo estudado. Esse efeito pode ser justificado por causa da diminuição na probabilidade de transição, decorrente da temperatura utilizada, (representada aqui por Θ) que não foi suficiente para superar a barreira energética. Logo, as transições só ocorrem ocasionalmente. Analisando o mesmo conjunto de parâmetros para a espécie B, como pode ser visto na Figura 14, verificou – se um efeito diferente. O consumo significativo da referida espécie para a curva com Θ = 1. Isso pode ser explicado, através da diferença nas concentrações de Xa e Xb, sendo 0,80 e 0,15 respectivamente. Dessa forma, quando a fração molar da espécie A atingiu 0,60 em 999 PMC, a espécie B possuía 0,00017, quase atingindo o equilíbrio. Para o conjunto de parâmetros que forneceu o comportamento da curva com Θ = 1, percebeu-se que, quando se consome 25% da espécie A tem – se um consumo de 99,88% de B.

Analisando X_A, X_B e X_C com E₂₁ = 0,5 como mostrado nas Figuras, 6,12 e 18 respectivamente, para vários valores de Θ . Sabe – se que a primeira barreira é duas vezes maior que a segunda, como mostra de forma genérica na Figura 4.



Caminho da Reação



Nesse caso o consumo das espécies A e C com formação de A* são favorecidas porque as transições ocorrem com eficiência na primeira etapa, em

consequência do pequeno valor na relação e ${}^{-(E_{21}/\Theta)}$ ocasionado pelo valor de E₂₁ = 0,5. A segunda etapa ocorrerá com maior eficiência em relação a primeira, visto que possui um valor de barreira duas vezes menor. Quando a espécie A possui uma fração molar 0,70 em 49 PMC a espécie B possui 0,087 no mesmo tempo, representando 12 e 42% respectivamente. Nas Figuras 18 a 23 observa – se que não houve regeneração de C, isso porque a quantidade de X_A é muito maior (na ordem de 5 vezes) acarretando um consumo total de X_B na segunda etapa e por consequência a não regeneração da espécie C.

Analisando X_A, X_B e X_C com E₂₁ = 5,0 e Θ = 0,5 como pode ser visto nas Figuras 11,17 e 23, o valor da segunda barreira é cinco vezes maior do que a primeira. Conforme mostrado de forma genérica na Figura 5.



Figura 5. Representação da barreira energética para a reação A + C \rightarrow A[#] (1º etapa) e A[#] + B \rightarrow C + P (2º etapa), com E_{2.1} = 5,0.

Nesse caso, as transições praticamente não ocorrem, isso porque a probabilidade de transição adquire um valor muito baixo devido o aumento na relação e ${}^{-(E_{2,1}^{(\Theta)})}$ ocasionado pelo valor de $E_{21} = 5,0$. A segunda etapa nessa situação possui uma barreira cinco vezes maior em relação a primeira, tornando as transições praticamente desprezíveis. Em 80 PMC as espécies A, B e C atingiram as frações 0,74999; 0,14998 e 0,00002 respectivamente, mantendo aproximadamente os mesmos valores até o termino do tempo simulado como mostra a Figura 11. Em termos percentuais o consumo das espécies foram: A = 6,25; B = 0,013 e C = 99,96 %. A espécie C foi em tese totalmente consumida pelo fato de representar exatamente a quantidade da espécie A que sofreu transição, como pode ser observado na Figura 23. Esse efeito gerado pelo conjunto de parâmetros estudados promoveu um comportamento constante nas curvas.



Figura 6. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 0.5$; $\Theta = 0.5$ (•); $\Theta = 1.0$ (o); $\Theta = 3.0$ (•); $\Theta = 7.0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0.80$; $X_B = 0.15$; $X_C = 0.05$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵.



Figura 7. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (•); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵.



Figura 8. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 2,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamondsuit); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵.



Figura 9. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 3,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (•); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵.



Figura 10. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 4,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (**A**); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (**A**); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 11. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 5,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\bullet); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 12. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 0.5$; $\Theta = 0.5$ (•); $\Theta = 1.0$ (o); $\Theta = 3.0$ (A); $\Theta = 7.0$ (+); $\Theta = 10$ (O); $X_A = 0.80$; $X_B = 0.15$; $X_C = 0.05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 13. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (A); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (O); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 14. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 2,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (**A**); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (**A**); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 15. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 3,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (A); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (◊); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 16. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 4,0$; $\Theta = 0,5$ (\blacksquare); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 17. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 5,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (A); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (A); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 18. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 0.5$; $\Theta = 0.5$ (\bullet); $\Theta = 1.0$ (\circ); $\Theta = 3.0$ (\bullet); $\Theta = 7.0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0.80$; $X_B = 0.15$; $X_C = 0.05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 19. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\bullet); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 20. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 2,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (•); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (•); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 21. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 3,0$; $\Theta = 0,5$ (•); $\Theta = 1,0$ (o); $\Theta = 3,0$ (A); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (A); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 22. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 4,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.



Figura 23. Resultado da simulação, com os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 5,0$; $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\bullet); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵.

4.3. Estudo da Regeneração da espécie C

Através dos resultados simulados, foi percebido que a espécie C, não se regenera quando se utiliza valores de B < A, isso se justifica porque a primeira se esgota no decorrer das simulações não havendo quantidade suficiente para a regeneração de C na segunda etapa. A regeneração de C é importante, para que tenhamos por exemplo, um comportamento similar à de um catalisador. As Figuras 24 a 27 demonstram esse efeito.



Figura 24. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,40$ (\blacksquare); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\blacktriangle); $X_B = 0,30$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamondsuit); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 0,5.



Figura 25. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,40$ (\bullet); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\blacklozenge); $X_B = 0,30$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamondsuit); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10.



Figura 26. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,30$ (\bullet); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\blacklozenge); $X_B = 0,40$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamondsuit); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 0,5.



Figura 27. Resultado da simulação para o estudo da regeneração do catalisador, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,30$ (\bullet); $X_{cat} = 0,05$ (o); $X_{A^*} = 0,00$ (\blacklozenge); $X_B = 0,40$ (+); $X_P = 0,00$ (\diamondsuit); $\Theta = 7,0$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10.

4.4. Estudo da ordem das espécies

O resultado expresso nas Figuras 28 e 29, demonstram o efeito da concentração no consumo das espécies Xa e Xb em função do tempo computacional, na qual pôde – se verificar que na medida em que se diminui as frações molares dos referidos entes em estudo, ocorre um aumento na taxa de consumo das espécies.



Figura 28. Evolução temporal do consumo da fração molar da espécie A, normalizada Parâmetros da simulação: $X_B = 0,15$; $X_{cat}^0 = 0,05$; N = 1x10⁵ amostras e N_s = 10. $X_A = 0,80$ (**•**); 0,60 (**•**); 0,40 (**•**); 0,20 (**•**); 0,15 (**•**) e 0,10 (**◊**).



Figura 29. Evolução temporal do consumo da fração molar da espécie B, normalizada Parâmetros da simulação: $X_A = 0,15$; $X_{cat}^0 = 0,05$; $N = 1x10^5$ amostras e $N_s = 10$. $X_B = 0,80$ (**•**); 0,60 (**•**); 0,40 (**•**); 0,20 (**•**); 0,15 (**•**) e 0,10 (**◊**).

As Figuras 30 a 40 exibem os resultados simulados para o cálculo da ordem das espécies, na qual pôde – se verificar que conforme a relação E_{21}/Θ aumenta, a ordem das espécies A e B passam a se distanciar dos valores estabelecidos na literatura para este tipo de reação (reação elementar de ordem 1). A justificativa para este afastamento é a redução da probabilidade de transição. Quando a probabilidade de transição diminui, a concentração da espécie não causa influência na velocidade. Dessa forma, foi possível chegar a uma equação de velocidade genérica para a nossa reação, sendo: $dx_p/dt = X_a^{\alpha} X_B^{\beta} X_c^{\gamma}$. Em que α , β e Υ representam os valores das ordens de reação.



Figura 30. Ordem de reação da espécie A* em função de A, com parâmetros da simulação: X_A = 0,40 ; X_A = 0,30 ; X_A = 0,20 ; X_A = 0,10; X_A = 0,05; Θ = 7,0; X_B = 0,40 ; X_C = 0,05. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10. **Slope = 0,92647 e R² = 0,99948**.



Figura 31. Ordem da reação A* em função de C, com parâmetros da simulação: $X_c = 0,04$; $X_c = 0,08$; $X_c = 0,12$; $X_c = 0,16$; $X_c = 0,2$; $\Theta = 7,0$; $X_A = 0,40$; $X_B = 0,40$; Ns = 10; $N = 1 \times 10^5$. $E_{21} = 10,0$. **Slope = 0,97573 e R² = 0,9998**.



Figura 32. Ordem da reação da espécie A, com parâmetros da simulação: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 7,0$; $X_A = 0,80$; $X_A = 0,60$; $X_A = 0,40$; $X_A = 0,20$; $X_A = 0,15$; $X_A = 0,10$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. R² = 0,99846 e Slope = 0,87062.



Figura 33. Ordem da espécie B, com parâmetros da simulação: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,80$; $X_B = 0,60$; $X_B = 0,40$; $X_B = 0,20$; $X_B = 0,15$; $X_B = 0,10$; $X_A = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. R² = 0,99974 e Slope = 0,87293.



Figura 34. Ordem de reação da espécie C, com parâmetros da simulação: $E_{2.1} = 1,0$; $\Theta = 7,0$; $X_C = 0,05$; $X_C = 0,04$; $X_C = 0,03$; $X_C = 0,02$; $X_C = 0,01$; $X_B = 0,15$; $X_A = 0,80$; Ns = 10; $N = 1 \times 10^5$. **Slope = 0,02594 e R² = 0,93629**.



Figura 35. Ordem da reação da espécie A, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,80$; $X_A = 0,60$; $X_A = 0,40$; $X_A = 0,20$; $X_A = 0,15$; $X_A = 0,10$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 5,0. **R² = 0,99789 e Slope = 0,87787**.



Figura 36. Ordem da reação para a espécie B, com parâmetros da simulação: $X_B = 0,80$; $X_B = 0,60$; $X_B = 0,40$; $X_B = 0,20$; $X_B = 0,15$; $X_B = 0,10$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 5,0. **Slope =0,92653 e R² = 0,99611**.



Figura 37. Ordem da reação para a espécie C, com parâmetros da simulação: $E_{2.1} = 5,0$; $\Theta = 7,0$; $X_C = 0,05$; $X_C = 0,04$; $X_C = 0,03$; $X_C = 0,02$; $X_C = 0,01$; $X_B = 0,15$; $X_A = 0,80$; Ns = 10; N = 1 x 10⁵. **Slope = 0,99932 e R² = 0,99985**.



Figura 38. Ordem da reação para a espécie A, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,45$; 0,40 ; 0,35 ; 0,30; 0,25; $X_{cat} = 0,05$; $X_B = 0,50$; $\Theta = 7,0$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵. $E_{21} = 0,5$. **Slope = 0,91112 e R² = 0,99661**.



Figura 39. Ordem da reação para espécie B, com parâmetros da simulação: $X_B = 0,45$; 0,40 ; 0,35 ; 0,30; 0,25; $X_{cat} = 0,05$; $X_A = 0,50$; $\Theta = 7,0$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵. $E_{21} = 0,5$. **Slope = 0,89093 e R² = 0,98653**.



Figura 40. Ordem da reação para a espécie A, com parâmetros da simulação: $X_A = 0,80$; $X_A = 0,60$; $X_A = 0,40$; $X_A = 0,20$; $X_A = 0,15$; $X_A = 0,10$; $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10. **R**² = 0,96265 e Slope = 0,02282.

E _{2.1}	θ	R ²	Slope	Espécie
0,5	7,0	0,99661	0,91112	dx _{A/} dt →A
0,5	7,0	0,98653	0,89093	dx _{B/} dt →B
1,0	7,0	0,99846	0,87062	dx _{A/} dt →A
1,0	7,0	0,99974	0,87293	dx _{B/} dt →B
5,0	7,0	0,99789	0,87787	dx _{A/} dt →A
5,0	7,0	0,99611	0,92653	dx _{B/} dt →B
5,0	7,0	0,99985	0,99932	$dx_{C}/dt \rightarrow C$
10	7,0	0,96265	0,02282	dx _{A/} dt →A
10	7,0	0,99948	0,92647	dx _{A*/} dt→A
10	7,0	0,9998	0,97573	dx _{A*/} dt →C

Tabela 1: Parâmetros da simulação e a influência na linearidade com o aumento do valor de barreira.

4.5. Aplicação do Método Computacional á Química Experimental

A Reação de Fenton é um dos processos oxidativos avançados mais promissores que existe atualmente, refere – se a reação entre íons Fe²⁺ e H₂O₂, na intenção de produzir os radicais ·OH. A reação se dá pela redução do peróxido de hidrogênio pelos radicais hidroxila (SILVA, 2014).

Utilizando estes reagentes muitas moléculas orgânicas são facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo (FENTON, 1876). É uma grande vantagem em relação aos tratamentos que simplesmente transferem os poluentes de uma fase para outra, como filtração, adsorção, precipitação, dentre outros (Loures et al., 2013). A eficiência do processo depende da concentração dos reagentes [Fe²⁺], [Fe³⁺], [H₂O₂] e características de meio reacional, como: pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos. O pH é um fator apontado como determinante na eficiência da reação (SOUZA et al., 2010) , possuindo um valor ótimo entre 2,5 e 3,0. Em pH superiores a estes, ocorre uma diminuição na disposição do catalisador Fe^{2+/3+} no meio reacional pela ocorrência de hidrólise, na qual serão formadas espécies coloidais férricas, como por exemplo, Fe(OH)₃, ocasionando a precipitação destas. Em valores abaixo de 2,5 a velocidade de degradação também diminui, por causa da alta concentração de H⁺, que acarreta o sequestro de radicais hidroxila, fenômeno explicado pelo princípio de Le Chatelier (NOGUEIRA, 2007; KOSLOWSKI et al., 2016; CARLA et al 2013)..

Quando se utiliza os íons Fe³⁺ ao invés dos ferrosos, serão formados radicais com menor potencial de redução, como o radical hidroperoxila HO₂. e Superóxido O₂.

Os radicais hidroperoxila reagem com a matéria orgânica, formando radical orgânico que posteriormente reagirá com o oxigênio, produzindo peróxido orgânico (RO₂-), para se decompor em CO₂ e H₂O (AGUIAR., 2007). De acordo com estas reações, o ferro age como um catalisador. A seguir, pode ser visto a reação de Fenton, com a utilização de dois catalisadores diferentes,

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH = 76 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad T = 25 \text{ °C}$$
(4.5.6)
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 + H^+ \qquad k = 1 \text{ x } 10^{-2} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad T = 25 \text{ °C}$$
(4.5.7)
Fonte: AGUIAR., 2007

Por conta do alto potencial padrão de redução, os radicais 'OH, realizam reações inespecíficas, entretanto, é possível prever algumas delas, como: abstração do átomo de hidrogênio em hidrocarbonetos alifáticos , adição eletrofílica em compostos que possuem ligação π , transferência eletrônica em compostos organoclorados , reações do tipo radical – radical , regenerando o precursor H₂O₂ (NOGUEIRA., 2007).

Os vários POA, encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio ou RF como geradores de radicais hidroxila. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco e óxidos de ferro, como: Hematita, goetita, magnetita dentre outros) (HIGARASHI et al, 2000).

4.5.8 Metodologia

O experimento foi conduzido a partir da oxidação de 10 mL de uma solução aquosa do corante azul de metileno (10 mg.L⁻¹), com 1 mL de H₂O₂, nas concentrações: 1×10^{-6} , 2×10^{-3} e 4×10^{-3} mol.L⁻¹, bem como 1 ml de solução aquosa de FeCl₃.6H₂O nas seguintes concentrações: 1×10^{-6} e 2×10^{-4} mol.L⁻¹, monitorada por medidas em espectrofotômetro UV/Vis (Shimadzu, modelo UVmini 1240) em 664 nm para o AM. As medidas foram obtidas em amostras aplicadas diretamente na cubeta do aparelho, na qual a variação da absorbância foi acompanhada em tempo real, em temperatura ambiente, para as reações realizadas em intervalos de tempo

de 1 a 30 minutos, sob agitação com uma pipeta de Pasteur em temperatura e pressão ambiente. O pH foi ajustado previamente em 2,5 através de uma solução de H₂SO₄ (0,5 mol/L). A conversão em cada intervalo de tempo, foi determinada com base nos valores médios de absorbância conforme a equação,

Conversão (%) =
$$(A_0 - A/A_0) \times 100$$
 (4.5.9)
A₀ = valor de absorbância no tempo zero;
A = valor de absorbância no tempo t.

Os experimentos foram realizados entre os anos de 2017 e 2018 no Centro de Pesquisas em Química (CEPEQ), da Universidade Estadual do Sudoeste de Bahia – UESB, campus de Itapetinga.

4.6. Comparação entre os resultados obtidos na simulação com os resultados de bancada da reação de Fenton

A Figura 41 (b), (d) e (f), demonstram um comportamento característico nas curvas da reação de Fenton, na qual descrevem um alto consumo da espécie orgânica (no caso em estudo o AM) nos primeiros 15 minutos da reação e um consumo menor nos tempos seguintes, até o alcance do equilíbrio. Isso ocorre devido a perda do poder oxidativo, acarretando a desaceleração da reação. Esse fenômeno é amplamente conhecido na literatura (PAULINO et al., 2015; CHAN., 2003). O percentual de consumo nos tempos iniciais pode variar, a depender da concentração. Foi realizado um estudo com três concentrações para um melhor entendimento no perfil das curvas geradas pela degradação do AM. Para a obtenção da Figura 41 (b), foi utilizada as seguintes concentrações: 2 x 10⁻⁴ mol/L de FeCl₃6H₂O e 1 x 10⁻⁶ mol/L de H₂O₂, tendo como resultado um consumo do AM nos primeiros 15 minutos de 40,76 % e nos tempos seguintes uma taxa de consumo médio de 0,69 %. As concentrações de RF para a obtenção da curva 40 (d), foram: 2 x 10⁻³ mol/L de H₂O₂ e 1 x 10⁻⁶ mol/L de FeCl₃6H₂O, tendo como resultado um consumo do corante AM nos primeiros 15 minutos de 31,6% e nos tempos seguintes uma taxa de consumo médio de 0,3%. Para a curva 41 (f), as concentrações utilizadas foram: 4 x 10⁻³ mol/L de H₂O₂ e 1 x 10⁻⁶ mol/L de FeCl₃6H₂O na qual apresentou um consumo do corante AM nos primeiros 15 minutos de 38,61% e nos tempos seguintes uma taxa de consumo médio de 0,52%. Um comportamento qualitativo similar aos da curva do consumo do corante AM na reação de Fenton, pôde ser percebido nas Figuras (a), (c) e (e) que representam as simulações com os seguintes parâmetros, $E_{21} = 1,0$, com $\Theta = 0,5$ (quadrado), $E_{21} = 2,0$ com $\Theta = 1,0$ (circulo) e $E_{21} = 3,0$ com $\Theta = 0,5$ (triângulo),respectivamente. Conseguimos de forma qualitativa reproduzir a curva tipo Fenton, isso porque nos primeiros tempos computacionais (100 PMC) ocorre uma produção em torno de 50% da espécie P que equivale ao consumo do AM na reação de Fenton, obedecendo os resultados advindos da literatura. Nos tempos computacionais seguintes a inclinação da curva vai diminuindo demostrando que está havendo uma redução na velocidade de produção da espécie P. As Figuras 41 **b**,**d** e **f** foram obtidas nos experimentos em bancada e as Figuras 41 **a**, **c** e **e** nas simulações.





Figura 41. As Figuras, **a**,**c** e **e** possuem os seguintes parâmetros: $E_{2.1} = 1,0$; 2,0 e 3,0 com $\Theta = 0,5$ (\bullet); $\Theta = 1,0$ (\circ); $\Theta = 3,0$ (\blacktriangle); $\Theta = 7,0$ (+); $\Theta = 10$ (\diamond); $X_A = 0,80$; $X_B = 0,15$; $X_C = 0,05$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵ respectivamente. Já as figuras **b**, **d** e **f** possuem os seguintes parâmetros: catalisador Fe³⁺ (1 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹) e H₂O₂ (2 x 10⁻³ mol.L⁻¹); catalisador Fe³⁺ (2 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹) e H₂O₂ (1 x 10⁻⁶ mol. L⁻¹); catalisador Fe³⁺ (1 x 10⁻⁶ mol. L⁻¹) e H₂O₂ (4 x 10⁻³ mol. L⁻¹) e H₂O₂ (4 x 10⁻³ mol. L⁻¹) respectivamente.

4.6.1. Análise do Efeito em A* variando a fração molar de A e C

Foi feito um estudo do efeito da concentração de A na geração de A*. A Figura 42 a, demonstra um resultado da simulação com os seguintes parâmetros: X_A = 0,40 (•); $X_A = 0.30$ (o); $X_A = 0.20$ (A); $X_A = 0.10$ (+); $X_A = 0.05$ (\diamond); $\Theta = 7.0$; $X_B = 0.40$; $X_{C} = 0,05$. Ns = 10 ; N = 1 x 10⁵ e E₂₁ = 10. No qual pode ser observado que ao se aumentar o valor de A, ocorre um aumento na produção de A* nos primeiros 50 PMC, tendo queda suave nos tempos seguintes. Esse comportamento da espécie A pode ser associado ao H₂O₂ da reação de Fenton. Na medida em que se aumenta o valor de H₂O₂, também ocorre um aumento na produção da espécie intermediária. Dessa forma, foi realizado um experimento para verificar o efeito da concentração de H₂O₂ no consumo do AM, (consumo este diretamente proporcional a geração dos radicais). Também foi objetivo verificar qual o máximo da concentração de H2O2 que ainda realiza o consumo da espécie AM. A literatura traz que quanto maior a relação entre a quantidade de H₂O₂ /Fe³⁺, maior e mais alta a fração da espécie que está sendo degradada, porém não estabelece qual o limite dessa relação. A Figura 42 b, demonstra que na proporção de 2000 a 3000 vezes de H2O2/Fe3+, a taxa de degradação da espécie continua sendo favorecida. Já na relação de 4000 e 5000 vezes, a taxa de degradação começa a diminuir por causa do excesso de H₂O₂ que começa a sequestrar radicais [.]OH, bem como ocorre a recombinação entre radicais [.]O₂H. No presente trabalho a espécie catalítica é o íon Fe³⁺, gerador dos radicais [.]O₂H, logo o fenômeno majoritário é a recombinação dos radicais hidroperoxila (NOGUEIRA, 2007 ; ANGELOTTI et al., 2008; MARTINS et al., 2011; MELO et al., 2009 ; CARLA, et al, 2013).



Figura 42. Resultado da simulação para a Figura 42 **a** com parâmetros: $X_A = 0,40$ (•); $X_A = 0,30$ (o); $X_A = 0,20$ (•); $X_A = 0,10$ (+); $X_A = 0,05$ (•); $\Theta = 7,0$; $X_B = 0,40$; $X_C = 0,05$. Ns = 10; N = 1 x 10⁵. E₂₁ = 10.

O mesmo efeito na produção de A* é observado quando se aumenta a fração molar da espécie C nas simulações, no entanto ao fazer uma comparação com

resultados experimentais da reação de Fenton, na qual aumentou - se a concentração da espécie catalítica Fe³⁺, o comportamento é o inverso. Isso se dá por causa da hidrólise e consequente precipitação das espécies catalíticas, tirando – as do meio reacional. Nesse aspecto o nosso modelo se limita.



Figura 43. Parâmetros da simulação para a Figura 43 **a**: $X_c = 0.04$ (•); $X_c = 0.08$ (o); $X_c = 0.12$ (•); $X_c = 0.16$ (+); $X_c = 0.2$ (•); $\Theta = 7.0$; $X_A = 0.40$; $X_B = 0.40$; Ns = 10; $N = 1 \times 10^5$. $E_{21} = 10.0$

5.CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

O modelo desenvolvido foi capaz de simular a reação proposta, na qual foi observado que há uma influência dos parâmetros termodinâmicos na ordem global da reação. Foi observado também que a quantidade da espécie A influencia nas taxas de formação e consumo do intermediário reacional. Foi observado que espécies A e C afetam o perfil de formação do intermediário. Observamos que a espécie C é recuperada somente nos casos em que a fração molar do reagente B é maior ou igual à fração molar do reagente A. Uma análise comparatória dos resultados simulados, com dados dos resultados de bancada, para reação de Fenton, mostrou certa similaridade no perfil da taxa de degradação do AM com o perfil de formação do produto na simulação.

Temos como perspectivas, desenvolver um novo modelo considerando a reversibilidade das etapas bimoleculares das reações, como também desenvolver um estudo abordando o efeito do tempo de existência do intermediário na dinâmica do modelo (perfis das frações molares, ordem global da reação entre outros).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AGUIAR, A*; FERRAZ .A. Mecanismo e Aplicações da Reação de Fenton Assistida por Compostos Fenólicos Redutores de Ferro. **Quimica Nova**, Vol. 30, No. 3, 623-628, 2007.

[2] ANDRÉ, P. O.; ROBERTO, B. F. Ordens não inteiras em cinética química. **Quimica Nova**, Vol. 33, No. 6, 1412-1415, 2010.

[3] ANGELOTTI, W. F. D.; FONSECA, A. L.; TORRES, G. B.; CUSTODIO, R. Uma abordagem simplificada do Método de Monte Carlo Quântico: da solução de integrais ao problema da distribuição eletrônica. **Quimica Nova**, Vol. 31, Nº 2, 433-444 (2008).

[4] ATKINS, P; PAULA, J; Fisico – Química. 8º.ed. Rio de Janeiro ed. LTC, 2008.

[5] BASHIRI, H.R.M. Kinetic Monte Carlo Simulation of 4-Nitrophenol Ozonation

[6] BASTOS, A. C. L. M.; RODRIGUES, E. M.S; SOUZA. J.P.L.; **FÍSICO QUÍMICA.** 22⁰ ed. Universidade Federal do Paraná – UFPA, 2011. 302p.

[7] BATTAILE, C.C. SROLOVITZ, D.J. Kinetic Monte Carlo Simulation of Chemical Vapor Deposition – 2002.

[8] CARLA, C. A. L.; MARCO, A. K. A.; HÉLCIO, J. I. F.; ANTONIO, C. S. C. T.; FLÁVIO, T. S.; TERESA, C. B. P.; GISSELA, R. L.; SAMANAMUD. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.), Vol. 5, N. 2ISSN 2035-1755 March 2013.

[9] CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de Fisico – Química**, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1986.

[10] DIRK, P. K.TIM, B.THOMAS, T. ZDRAVKO, I. B. Why the Monte Carlo Method is so importante today. 2015.

[11] EHRLICH, Pierre Jacques. Pesquisa Operacional: Curso Introdutório.5. São

Paulo; Atlas, 1985.

[12] Farias, R.R. Cardoso, L.A.M. Oliveira – Neto, N.M. Junior, B.B.N. **Estudo de Reações Químicas Homogêneas via Método de Monte Carlo.***Quim. Nova,* Vol. 36, No. 5, 729-733, 2013.

[13] FARIAS,R.R. **Uma Análise das Reações Químicas Homogêaneas e Elementares vias Método de Monte Carlo**, 2012, 54F, Monografia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012.

[14] FERREIRA, J. A. Equações Diferenciais Ordinárias: **uma abordagem computacional utilizando o software wxMaxima**. Rio Grande do Sul, Dezembro, 2017.

[15] Fenton, H.J.H., *On a New Reaction of Tartaric Acid (Letter to the editor)*, Chemical News, 1876.

[16] GAVIRA, O. M. Simulação Computacional como uma Ferramenta de Aquisição de Conhecimento. 2003, 163 F, Dissertação (Engenharia de Produção), Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo –USP.

[17] Higarashi, M. M.; Moreira, J.C.; Oliveira, A. S.; Ferreira, L.F.V., A Utilização de

Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente, 2000.

[18] HOHENBERG, P. KOHN, W . Phys. Rev. 136 (1964) B864

[19] JALALI, M.H.Simulation of degradation of organic contaminants comprising ethylene glycol and phenol by iron nanoparticle using kinetic Monte Carlo method. journal, year, vol, 00–00 |1.2014.

[20] JÚNIOR, A.F.S. TABOSA, C.M. Simulação de Monte Carlo Aplicada à Análise Econômica de Pedido – 2011.

[21] K.H. Chan, W. Chu *. Modeling the reaction kinetics of Fenton_s process on the removal of atrazine. Chemosphere 51 (2003) 305–311.

[22] KOSLOWSKI, LICODIEDOFF & RIELLA. Tratamento de um Efluente Modelo Têxtil Via Reação de Fenton. HOLOS, Ano 30, Vol. 4 2016.

[23] LOBÃO, C. E. PORTO, V. J.A. **Evolução das Técnicas de Simulação**. ABEPRO. Rio de Jane Iro. 1999.

[24] LEVINE, I. N. Quantum Chemistry. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. pp. 455–544. 1991.

[25] MARTINS, C.L.T. SERRANO, A. RAUPP, D. **A Evolução da Química Computacional e sua Contribuição para a Educação em Química**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 9, n. 12, p. 13-22, jul./dez. 2008. (não usei mas fala no uso de simulação no ensino de química).

[26] MOORE, W.J. Físico – Química. Vols. 1,, 4^a ed., Edgard Blucher, São Paulo, 1976.

[27] N. Metropolis. **THE BEGINNING of the MONTE CARLO METHOD**, Los Alamos Science Special Issue 1987.

[28] NETO, A.A.S. MARULO, D. KASPER, J.V.G. Uma Análise Comparativa de Métodos de Integração Numérica para a Solução de Equações Diferenciais: Estudo de Caso.

[29] NETZ, P. A. Simulação Computacional de Processos de Reticulação: Aplicação do Método de Monte Carlo no Estudo da Cura de Resinas Epóxi com Anidrido e Amina Terciária como Iniciador, 1992, 170 f, Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1992.

[30] Nogueira.R.P, Trovó.A.G. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 400-408, 2007

[31] OLIVEIRA-NETO, N. M., Tese de Doutorado, "Álgebras de Heinsenberg generalizadas: partículas compostas e estados de quase-equilíbrio", Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (2006).

[32] ORTOLAN, A. O. **Apostila de Práticas de Química Computacional**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Química, Curso de Licenciatura em Química. Pato Branco – 2014.

[33] PAULINO, T. R. S. ARAÚJO, R. S. SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂),Eng Sanit Ambient | v.20 n.3 | jul/set 2015 | 347-352.

[34] Russel, J. B. Química Geral, Vol. 1. 2ª edição, São Paulo; Makron Books, 1994.

[35] SALGUEIRO, G. M. **Simulação de Reações Químicas Utilizando a Equação de Schrodinger**. (Doutorado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 81. 2008.

[36] SILVA, L. O. **Desenvolvimento de catalisadores alternativos para degradação de corantes orgânicos em meio aquoso.** 2014, 69F, Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2014.

[37] SILVEIRA, B. I.; Cinética Química das Reações Homogêneas. São Paulo: Editora

EDGARD BLUCHER LTDA, 1996. CAP. 1,2 e 3.

[38] Silvio R. Dahmen. A obra de Boltzmann em Física *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 3, p. 281 - 295, (2006)

[39] SOBOL, I.M. O Método de Monte Carlo. Moscou, Mir, 1983.

[40] SOUZA, K. V. DE; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de Quitosana/Fe na Degradação do Corante Azul QR-19 por Processos Foto-Fenton Utilizando Luz Artificial ou Solar, Polímeros, vol. 20, no. 3, pp. 2010.

[41] STUDART, N. RINO, P. J. Um Potencial de Interação para o Estudo de Materiais e Simulações por Dinâmica Molecular. Quím. Nova vol.24 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2001.

[42] STERZA, R.L. BRANDI, A.C. **Comparação Entre Métodos Numéricos: Runge-Kutta de Quarta Ordem e Previsor-Corretor**. Volume 7, dez. 2016. [43] SZÉKELY, T. BURRAGE, K. **Stochastic simulation in systems biology.** Computational and Structural Biotechnology Journal - 2014.

[44] Tenório de Albuquerque e Nemesio Matos Oliveira-Neto* **AN APPROACH TO THE KINETICS AND THERMODYNAMICS OF ELEMENTARY CHEMICAL REACTIONS.** 2018.

[45] TEXEIRA, A. C. S. C. Centro de Engenharia de Sistemas Químicos, Departamento de Engenharia Química – Escola politécnica da USP, <u>www.lscp.pqi.ep.usp.br/disciplinas/pqi5861, 2013</u>.

[46] USING A STOCHASTIC MODEL Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2018,

[47] Zucco, C. **Química para um mundo melhor**, Quim. Nova, Vol. 34, No. 5, 733, 2011.