

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

CRISTIANO OLIVEIRA DA SILVA

APLICAÇÃO DE MODELAGEM ESTOCÁSTICA NO ESTUDO
CINÉTICO DE UMA REAÇÃO QUÍMICA BIMOLECULAR E
CONSECUTIVA

JEQUIÉ – BA
OUTUBRO / 2024

CRISTIANO OLIVEIRA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE MODELAGEM ESTOCÁSTICA NO ESTUDO
CINÉTICO DE UMA REAÇÃO QUÍMICA BIMOLECULAR E
CONSECUTIVA**

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. Nemésio M. de Oliveira-Neto

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo V. T. de Albuquerque

**JEQUIÉ – BA
OUTUBRO / 2024**

S586a Silva, Cristiano Oliveira da.

Aplicação de modelagem estocástica no estudo cinético de uma reação química bimolecular e consecutiva / Cristiano Oliveira da Silva.- Jequié, 2024.

45f.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, sob orientação da Prof. Dr. Nemésio M. de Oliveira Neto e coorientação do Prof. Dr. Rodrigo V. T. de Albuquerque)

1.Método de Monte Carlo 2.Modelo de Urna de Ehrenfest 3.Reação Bimolecular 4.Quase Equilíbrio I.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II.Título

CDD – 540

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

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANO OLIVEIRA DA SILVA

“Aplicação de modelagem estocástica no estudo cinético de uma reação química bimolecular e consecutiva”

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:

Documento assinado digitalmente
 **NEMESIO MATOS DE OLIVEIRA NETO**
Data: 30/10/2024 20:43:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nemésio M. de Oliveira-Neto
(UFV, Viçosa – MG, 2007)
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **RODRIGO VEIGA TENORIO DE ALBUQUERQUE**
Data: 30/10/2024 18:46:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo V. T. de Albuquerque
(UFBA, Salvador – BA, 2011)
(Coorientador)

Documento assinado digitalmente
 **IGNACIO SEBASTIAN GOMEZ**
Data: 30/10/2024 17:42:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ignacio Sebastián Gomez
(Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2016)

Documento assinado digitalmente
 **BRUNO SILVA ANDRADE**
Data: 30/10/2024 20:24:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bruno Silva Andrade
(UEFS, Feira de Santana – BA, 2011)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Química em: __/__/__

*À minha mãe Maria Salete, por ter
enfrentado tantos obstáculos em
meu favor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por ter me sustentado até aqui.

Aos meus familiares por terem me dado apoio e motivação durante esses anos.

Aos professores Dr. Nemésio Matos e Dr. Rodrigo Albuquerque pela orientação, pelas correções e pela dedicação, fundamentais no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também aos mesmos por terem me acolhido no grupo de pesquisa durante a minha iniciação científica.

A Danilo e a Bruno, pela cooperação e ajuda durante a minha iniciação científica.

Agradeço também aos meus amigos e colegas pela ajuda e pelo companheirismo durante o meu trajeto na graduação e pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à todos professores das disciplinas cursadas.

Ao Núcleo de Ações Inclusivas para Pessoas com Deficiência (Naipd) pelo apoio a mim oferecido durante esses anos todos.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pelo acolhimento e suporte estrutural, fundamentais para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu pudesse concluir esta etapa na minha vida.

*Se a meta principal de um capitão fosse
preservar seu barco, ele o conservaria ao
porto para sempre.*

São Tomás de Aquino

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Esquema simplificado do MUE desenvolvido neste estudo	7
Figura 2 Evolução das frações molares das espécies envolvidas na reação simulada ao longo do tempo computacional	8
Figura 3 Efeito do Parâmetro θ no perfil de formação do produto	9
Figura 4 Efeito do parâmetro E_{21} no perfil de formação do produto	11
Figura 5 Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de θ	13
Figura 6 Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de θ	14
Figura 7 Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de E_{21}	16
Figura 8 Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de E_{21}	17
Figura 9 Efeito da fração molar inicial do reagente B no perfil de existência do intermediário reacional	19
Figura 10 Fração molar da espécie intermediária em função do tempo computacional para diferentes valores do parâmetro θ	20
Figura 11 Fração molar da espécie intermediária em função do tempo computacional para diferentes valores do parâmetro θ em diferentes cenários de E_{21}	24
Figura 12 Região de parâmetros nos quais o estado quase estacionário é observado	26
Figura 13 Fração molar das espécies envolvidas na reação em função do tempo computacional	27

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 Taxas iniciais de formação do produto e instantes nos quais o produto atinge a fração de 0,30 para diferentes valores do parâmetro θ .	10
Tabela 2 Taxas iniciais de formação do produto e instantes nos quais o produto atinge a fração de 0,30 para diferentes valores do parâmetro E_{21}	12
Tabela 3 Efeito do parâmetro θ no comportamento do intermediário reacional para valores de E_{21} iguais a 0,50 e 1,00	15
Tabela 4 Efeito do parâmetro E_{21} no comportamento do intermediário reacional para valores de θ iguais a 0,50 e 1,00	18
Tabela 5 Dados referentes à influência da fração molar inicial do reagente B sobre o comportamento cinético da espécie intermediária	20
Tabela 6 Resultados da simulação e valores teóricos para a fração molar do intermediário reacional dentro do regime de estado estacionário	23
Tabela 7 Valores da razão k_2/k_1 para cada cenário em θ e E_{21} pertencentes à curva que delimita a região de parâmetros para os quais se observa o comportamento de estado estacionário.	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MMC – Método de Monte Carlo

MUE – Modelo de Urna de Ehrenfest

PMC – Passo de Monte Carlo

LISTA DE SÍMBOLOS

E_1 – Energia de ativação para a primeira etapa elementar do mecanismo de reação

E_2 – Energia de ativação para a segunda etapa elementar do mecanismo de reação

E_{21} – Razão entre as energias de ativação E_2 e E_1

k_B – Constante de Boltzmann

P_1 – Probabilidade de ocorrência de transição para a primeira etapa elementar do mecanismo

P_{-1} – Probabilidade de ocorrência de transição para a reação inversa na primeira etapa elementar do mecanismo

P_2 – Probabilidade de ocorrência de transição para a segunda etapa elementar do mecanismo

T – Temperatura absoluta

X_A – Fração molar do reagente A

X_B – Fração molar do reagente B

$X_{AB^\#}$ – Fração molar do intermediário $AB^\#$

X_C – Fração molar do reagente C

X_P – Fração molar do Produto P

θ – Razão entre o produto $k_B T$ e E_1

k_1 – Constante cinética da primeira etapa elementar da reação

k_2 – Constante cinética da segunda etapa elementar da reação

k_2/k_1 – Razão das constantes de velocidade k_1 e k_2 .

APLICAÇÃO DE MODELAGEM ESTOCÁSTICA NO ESTUDO CINÉTICO DE UMA REAÇÃO QUÍMICA BIMOLECULAR E CONSECUTIVA

Autor: Cristiano Oliveira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira-Neto

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque

RESUMO: Uma reação química consecutiva, composta de duas etapas bimoleculares e formação de um intermediário reacional, foi simulada via Método de Monte Carlo e Modelo de Urna de Ehrenfest. Os resultados indicam que o modelo desenvolvido foi adequado à simulação do mecanismo de reação proposto, tendo em vista a obtenção de perfis cinéticos característicos de sistemas físico-químicos reais cujos mecanismos de reação se assemelhem ao modelo aqui proposto. Foi observado que os parâmetros de simulação que guardam relação direta com a temperatura e energias de ativação influenciam nos perfis cinéticos das espécies envolvidas na reação, comportamento análogo ao observado em sistemas físico-químicos reais. Observou-se que o intermediário reacional tende a exibir um comportamento de estado estacionário em alguns cenários, no qual sua taxa de reação é praticamente nula por um determinado intervalo de tempo a partir do ponto de máximo em sua fração molar que permanece baixa ao longo do tempo. Foi possível definir uma região de parâmetros para os quais esse comportamento é observado, bem como verificar a concordância entre os resultados obtidos da simulação com os resultados teóricos, previstos a partir de equações diferenciais obtidas na aproximação de estado estacionário. A adição da reversibilidade na primeira etapa elementar do mecanismo de reação faz com que o equilíbrio químico seja alcançado em um tempo maior em comparação ao cenário no qual se considera somente a reação direta, pois dessa forma, o intermediário pode reagir no sentido de formação dos reagentes que o originaram, afetando o perfil reacional global.

Palavras-Chave: Método de Monte Carlo, Modelo de Urna de Ehrenfest, Reação Bimolecular, Quase Equilíbrio.

APPLICATION OF STOCHASTIC MODELING IN THE KINETIC STUDY OF A CONSECUTIVE BIMOLECULAR CHEMICAL REACTION

Author: Cristiano Oliveira da Silva

Advisor: Prof. Dr. Nemésio Matos de Oliveira-Neto

Co-advisor: Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque

ABSTRACT: A consecutive chemical reaction, composed of two bimolecular steps and formation of a reaction intermediate, was simulated via the Monte Carlo Method and Ehrenfest Urn Model. The results indicate that the developed model was suitable for simulating the proposed reaction mechanism, especially when considering the kinetic profiles obtained, characteristic of real physical-chemical systems whose reaction mechanisms resemble the model proposed here. It was observed that the simulation parameters that are directly related to temperature and activation energies influence the kinetic profiles of the species involved in the reaction, a behavior analogous to that observed in real physicochemical systems. It was observed that the reaction intermediate tends to exhibit steady-state behavior in some scenarios, in which its reaction rate is practically zero for a certain time interval from the maximum point in its mole fraction that remains low throughout the time. It was possible to define a region of parameters for which this behavior is observed, as well as verify the agreement between the results obtained from the simulation and the theoretical results, predicted from the differential equations obtained in the steady state approximation. The addition of reversibility in the first elementary step of the reaction mechanism means that chemical equilibrium is reached in a longer time compared to the scenario in which only the direct reaction is considered, as this way, the intermediate can react towards the formation of reactants that originated it, affecting the global reaction profile.

Keywords: Monte Carlo Method, Ehrenfest Urn Model, Bimolecular Reaction, Quasi-Equilibrium.

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3. MATERIAIS E MÉTODO	5
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	8
4.1 Influência dos parâmetros θ e E_{21} sobre a taxa de formação do produto	8
4.2 Influência dos parâmetros θ e E_{21} sobre o perfil cinético do intermediário de reação	12
4.3 Influência da fração molar inicial da espécie B sobre o perfil cinético do intermediário de reação	17
4.4 Aproximação de estado estacionário para o mecanismo reacional proposto	21
4.5 Influência da adição da etapa reversível sobre o perfil reacional global	24
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	26
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1. INTRODUÇÃO

O advento de computadores com alto poder de processamento possibilitou o desenvolvimento de diversos métodos computacionais usados como ferramenta de apoio na investigação de vários problemas nas mais diversas áreas científicas. Isso fez com que a química teórica experimentasse um grande avanço no conhecimento obtido, sobretudo a partir das décadas de 1950 e 1960.¹ Nesse cenário, a modelagem computacional consolidou-se como um terceiro pilar no desenvolvimento da química, sendo complementar às tradicionais abordagens teóricas e empíricas.² A modelagem computacional possibilita o desenvolvimento de algoritmos capazes de reproduzir satisfatoriamente as características físico-químicas de diversos sistemas com diferentes graus de complexidade, bem como realizar previsões do comportamento de sistemas ainda não estudados e/ou com informações escassas ou de condições experimentais muitas vezes difíceis de serem obtidas normalmente em laboratórios químicos.³

Atualmente existem diversos métodos computacionais que podem ser utilizados na resolução e/ou investigação de vários problemas no campo da química teórica. Dentre estes se destacam os chamados métodos estocásticos, sendo o Método de Monte Carlo usualmente lembrado. O MMC, popularizado por este nome em alusão ao caráter probabilístico dos jogos de roleta nos cassinos de Monte Carlo em Mônaco, é um método estocástico de simulação caracterizado pelo uso da geração de números aleatórios visando à obtenção de uma distribuição de probabilidade do espaço amostral de uma ou mais propriedades de um sistema sob investigação.^{4,5} Uma das principais características deste método é a sua eficiência na obtenção de resultados satisfatórios com algoritmos simples e a possibilidade de extrapolação de algumas condições experimentais extremamente difíceis de serem obtidas em um laboratório, o que possibilita a sua aplicação em sistemas com alto grau de complexidade, não sendo necessários grandes equipamentos com alta capacidade de processamento, podendo ser realizados em microcomputadores, isto é, computadores de uso pessoal, que são relativamente baratos.⁶

O desenvolvimento de algoritmos que fazem uso de métodos estocásticos, objetivando a geração de dados que simulem parâmetros experimentais, apresenta atualmente grande relevância científica, visto que o estudo de diversos sistemas físico-químicos do ponto de vista teórico possibilita uma melhor compreensão de

resultados experimentais bem como a extrapolação de algumas condições laboratoriais de difícil controle e/ou reprodutibilidade. Nessa perspectiva foram publicados recentemente trabalhos relevantes reportando a aplicação de métodos estocásticos ao âmbito da cinética química e catálise.⁷⁻¹³

Além do MMC, destaca-se também a abordagem de sistemas físico-químicos utilizando o Modelo de Urna de Ehrenfest, proposto em 1907 por Paul Ehrenfest, a fim de provar estatisticamente o teorema H de Boltzmann. O MUE descreve o fluxo de uma quantidade de partículas entre dois estados (urnas) de configurações distintas diretamente conectadas. Em cada instante de tempo, uma partícula escolhida aleatoriamente é transportada de uma urna a outra, até que se alcance o equilíbrio termodinâmico. Este conceito simples pode ser estendido para fenômenos mais complexos o que faz do MUE uma ferramenta de abrangente aplicabilidade na ciência.¹⁴

No âmbito experimental, um grande número de reações químicas ocorre em etapas, o que significa que para se completarem, necessitam passar por mais de uma etapa elementar. Tais reações são caracterizadas pela presença de uma ou mais espécies intermediárias no mecanismo de reação. Intermediários reacionais são espécies de baixíssima estabilidade, possuindo tempo de vida extremamente curto, por esta razão, são isoláveis somente sob condições muito especiais. A maior parte das informações sobre a estrutura e as propriedades dos intermediários reacionais vem de evidências experimentais indiretas, incluindo observação espectroscópica ou inferência de resultados cinéticos. Um entendimento detalhado dos intermediários reacionais está no cerne das transformações químicas e, portanto, da química sintética moderna.¹⁵ Do ponto de vista ambiental, alguns processos químicos importantes, como os Processos Oxidativos Avançados, muito utilizados na descontaminação de ambientes aquáticos, se processam por meio da formação de um ou mais intermediários reacionais. Como exemplos destes processos, podem ser citados a oxidação do íon tiosulfato por peróxido de hidrogênio e as reações de formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e radicais sulfatos ($\text{SO}_4\bullet^-$), fortes agentes oxidantes originados a partir dos precursores peróxido de hidrogênio e peroximonosulfato/peroxidissulfato respectivamente.¹⁶⁻¹⁸ Um melhor entendimento acerca de aspectos cinéticos de reações químicas consecutivas é também de grande relevância para a indústria química, pois processos importantes como a obtenção do polietileno a partir do etileno, a síntese de ácido sulfúrico a

partir do dióxido de enxofre e a obtenção do etanol a partir da hidratação do etileno ocorrem por meio de reações químicas consecutivas.¹⁹⁻²¹

O estudo do comportamento cinético de espécies intermediárias possibilita ainda, uma compreensão mais profunda das várias etapas envolvidas em mecanismos reacionais complexos. Tal conhecimento é vital na projeção e otimização de processos químicos em ambientes de laboratório e aplicações industriais. Para além desta aplicação industrial, estudos teóricos podem ser realizados com o intuito de avaliar/estudar aproximações matemáticas realizadas via equações diferenciais que modelam o sistema dinâmico aqui proposto. Uma destas aproximações, a aproximação de estado estacionário, possui grande aplicação no estudo em Cinética Química, e, portanto, um entendimento de tal aproximação é de suma importância.²² Nesta perspectiva, propõe-se neste trabalho um modelo matemático visando ao estudo computacional de uma reação química consecutiva, sendo esta composta de duas etapas bimoleculares e elementares com formação de um intermediário reacional. O MMC e o MUE foram utilizados na construção do modelo, objetivando a simulação do mecanismo reacional em estudo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar o Método de Monte Carlo e o Modelo de Urna de Ehrenfest na modelagem de uma reação química bimolecular e consecutiva, a fim de estudar computacionalmente a cinética reacional deste sistema.

2.2 Objetivos específicos

Simulação computacional de reações químicas através do método de Monte Carlo e Modelo de Urna de Ehrenfest

Observar a influência das variáveis de entrada do modelo proposto nos perfis cinéticos obtidos correlacionando-os a parâmetros cinéticos reais.

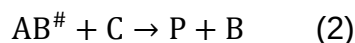
Usar a aproximação de estado estacionário para a resolução analítica das equações de taxa da reação bem como definir uma região de parâmetros na qual o comportamento de estado quase estacionário é observado.

3. MATERIAL E MÉTODO

O modelo computacional utilizado nas simulações foi escrito utilizando a linguagem Fortran 90 e compilado a partir do INTEL® Fortran *Compiler*. Foram utilizados neste trabalho, softwares de código aberto, como o Sistema Operacional Linux Mint, como também o *software* de geração de gráficos GRACE.

Na modelagem do mecanismo reacional, foi utilizado o MMC, conforme a atualização implementada por Metropolis, associado ao MUE. Em cada passo computacional o MUE define quais espécies deverão colidir e o MMC define as probabilidades de ocorrência de transição a partir dessas colisões. Dessa forma, a ocorrência de uma reação química é descrita em termos de transições das moléculas entre as diferentes urnas que representam os diferentes estados do sistema, até que se tenha alcançado o equilíbrio termodinâmico.

O modelo computacional proposto neste trabalho descreve uma reação química consecutiva hipotética. Tal reação ocorre por meio de duas etapas elementares e bimoleculares com formação de um único intermediário reacional. Na primeira etapa elementar da reação (Equação 1), ocorre a reação entre a espécie do tipo A com a espécie do tipo B para formar a espécie intermediária $AB^\#$. Na segunda etapa elementar (Equação 2), o intermediário $AB^\#$ reage com uma espécie do tipo C para formar o produto da reação (espécie P). Nesta segunda etapa, a espécie B é restaurada, voltando ao meio reacional. O mecanismo de reação descrito é representado por meios das equações 1 e 2 a seguir.



As probabilidades de transição para a ocorrência dessas duas reações são definidas pela atualização de Metropolis e estão representadas nas equações 3 e 4. Tais probabilidades são dependentes da temperatura absoluta (T) e da energia de ativação (E_a) para cada etapa elementar. Na modelagem, foram definidos os parâmetros adimensionais θ (theta) e E_{21} . O primeiro é definido como a razão entre o produto $k_B T$ e a energia de ativação da primeira etapa elementar da reação (E_1), sendo $\theta \equiv k_B T / E_1$, em que k_B é a constante de Boltzmann. O segundo sendo definido como a razão entre as energias de ativação da primeira e da segunda etapa

do mecanismo reacional, isto é, $E_{21} \equiv E_2/E_1$.

$$P_1 = e^{\frac{-E_1}{k_B T}} = e^{-\frac{1}{\theta}} \quad (3)$$

$$P_2 = e^{\frac{-E_2}{k_B T}} = e^{-\frac{E_{21}}{\theta}} \quad (4)$$

A dinâmica computacional para o mecanismo de reação proposto foi definida usando o MUE. Para tanto, considerou-se um hipotético sistema químico formado por um total de N moléculas, em que $N = N_A + N_B + N_C + N_{AB^\#} + N_P$, sendo N_A , N_B , N_C , $N_{AB^\#}$ e N_P o número de moléculas dos tipos A, B, C, $AB^\#$ e P, respectivamente. Para cada tipo de molécula foi definida uma urna. Inicialmente todas as N moléculas encontram-se distribuídas entre as urnas A, B e C, com a urna A contendo N_A moléculas em suas caixas e de forma análoga, as urnas B e C contém respectivamente N_B e N_C moléculas distribuídas em suas caixas. As urnas $AB^\#$ e P estão inicialmente vazias, uma vez que a reação ainda não começou. Cada urna contém M caixas indexadas de 1 a M , de modo que o número total de moléculas N é limitado pelo número de caixas disponíveis M , isto é $M \geq N$.

Após a definição das variáveis de entrada, a dinâmica da simulação é definida pela execução dos seguintes passos:

Passo 1: Tenta-se selecionar duas moléculas, sendo uma do tipo A e outra do tipo B. Caso a tentativa falhe, esse passo termina. Se as escolhas forem bem-sucedidas, um número aleatório $z \in [0,1]$ é gerado e comparado com a probabilidade P_1 . Se $z > P_1$, as partículas A e B permanecem em suas caixas. Se $z \leq P_1$, a transição ocorre e A reage com B para formar o intermediário $AB^\#$. Realiza-se então o passo 2.

Passo 2: Tenta-se selecionar duas moléculas: uma do tipo $AB^\#$ e outra do tipo C, se a tentativa falha, o passo termina. Se as escolhas forem bem-sucedidas, um número aleatório $z \in [0,1]$ é gerado e comparado com a probabilidade P_2 . Se $z > P_2$, as moléculas $AB^\#$ e C permanecem em suas caixas. Se $z \leq P_2$, a transição ocorre e $AB^\#$ reage com C para formar P e B.

A Figura 1 contém de modo simplificado, o desenho esquemático do MUE associado ao MMC bem como as transições das moléculas entre as diferentes urnas, conforme a dinâmica da simulação.

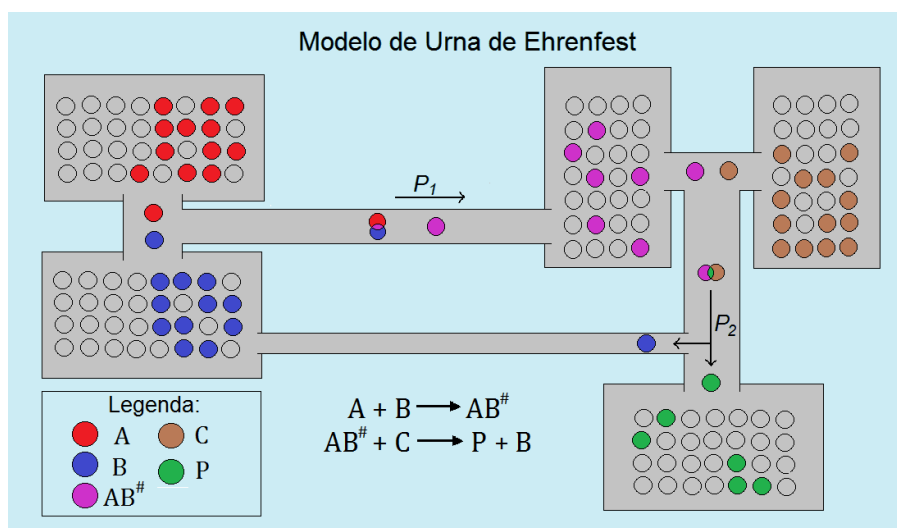


Figura 1. Esquema simplificado do MUE e MMC desenvolvido neste estudo.

Um passo de Monte Carlo (PMC), unidade análoga ao tempo, é concluído ao se executar M vezes os passos 1 e 2. Todos os resultados aqui apresentados foram obtidos impondo-se inicialmente o número de moléculas do intermediário ($N_{AB^{\#}}$) e do produto (N_P) iguais a zero, tais resultados foram também obtidos com $M = 10^5$ caixas e foi realizada uma média sobre 10 amostragens com as mesmas condições iniciais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta a evolução temporal, em PMC (tempo computacional), das frações molares das espécies envolvidas na reação simulada em uma determinada condição inicial de fração molar dos reagentes A, B e C. Observou-se que o produto da reação (espécie P) é formado à medida que as espécies A e C vão sendo consumidas. Por outro lado, a espécie B inicialmente tem sua fração molar diminuída, em decorrência da reação com a espécie A para formar o intermediário $AB^\#$, e com o avanço da simulação, a sua fração molar aumenta gradativamente até ser totalmente regenerada. Em contrapartida, a taxa de variação do intermediário $AB^\#$ é positiva logo nos primeiros instantes da simulação e, após atingir o pico de formação, em cerca de 10 PMC, passa a ter sua fração molar gradativamente diminuída, devido à reação com a espécie C, até ser totalmente consumido. Nesta primeira simulação foram atribuídos os valores de $\theta = 1,0$ e $E_{21} = 1,0$ para os parâmetros de simulação, o que significa que as energias de ativação da primeira e da segunda etapa são iguais.

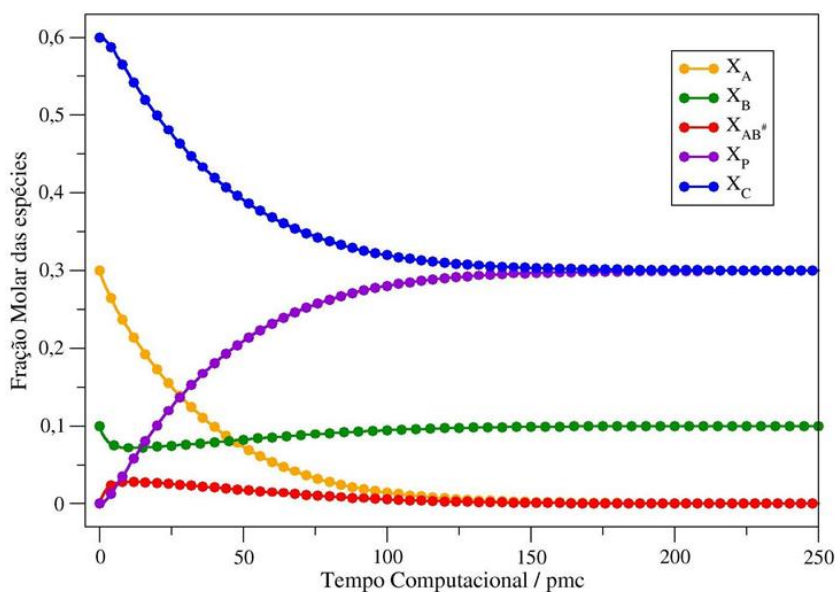


Figura 2. Evolução das frações molares das espécies envolvidas na reação simulada ao longo do tempo computacional. Parâmetros de simulação: $\theta = 1,0$; $E_{21} = 1,0$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

4.1 Influência dos parâmetros θ e E_{21} sobre a taxa de formação do produto.

Nesta seção foram avaliados univariadamente os efeitos dos parâmetros θ e E_{21} sobre a taxa de formação do produto (P), sem levar em consideração o efeito das mudanças nas frações molares iniciais das espécies envolvidas na reação.

A Figura 3 mostra o perfil de formação do produto reacional em função do tempo computacional, considerando diferentes valores para o parâmetro de simulação θ , mantendo-se a razão entre as energias de ativação das etapas elementares em um valor igual a 1,0 ($E_{21} = 1,0$). O aumento do valor do parâmetro θ leva a um aumento nas taxas iniciais de formação do produto reacional devido à elevação das constantes de velocidade da reação, calculadas a partir da atualização de Metropolis (Equações 3 e 4). Observou-se também que a partir do valor de $\theta = 1,0$ as curvas simuladas tendem a exibirem uma convergência nos valores de frações molares nos mesmos instantes de tempo, de modo que aumentos subsequentes neste parâmetro não acarretam mudanças significativas nas taxas de reação. No cenário em que se atribuiu o valor de $\theta = 0,25$ (curva verde) o estado estacionário não pode ser alcançado considerando o intervalo de tempo computacional mostrado na simulação para os parâmetros escolhidos.

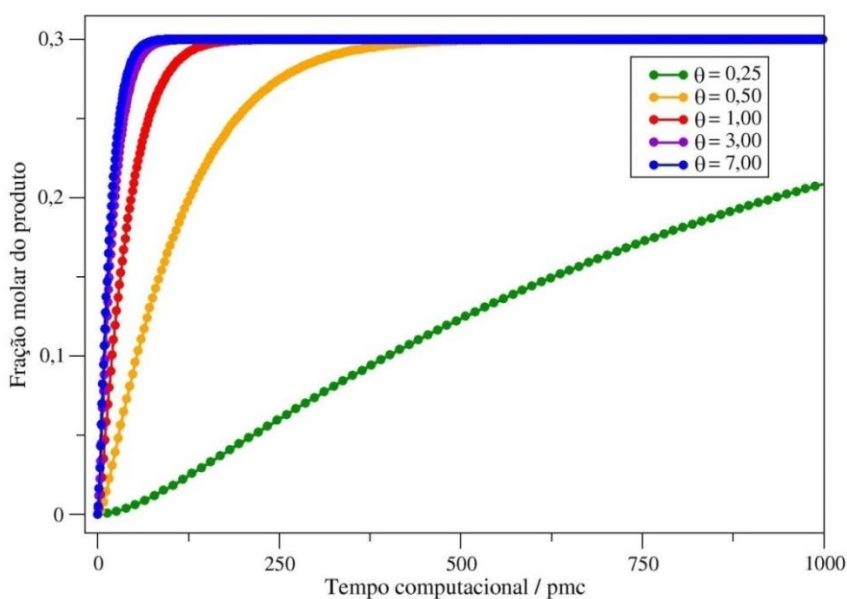


Figura 3. Efeito do Parâmetro θ no perfil de formação do produto. Parâmetros de simulação: $E_{21} = 1,00$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

Aumentos no valor do parâmetro θ podem ser entendidos como aumentos no produto $k_B T$, mantendo-se fixos os valores para as energias de ativação das etapas elementares. O produto $k_B T$ é um fator de escala para valores de energia em sistemas moleculares, nos quais as taxas de ocorrência das reações químicas dependem não somente de sua energia, mas da razão entre esta e o produto $k_B T$.²³ Deste modo, alterações no valor de θ influenciam diretamente na cinética das

reações aqui simuladas, uma vez que as probabilidades de ocorrência de transição são funções que dependem diretamente do produto $k_B T$ (Equações 3 e 4) para valores fixos de E_2 e E_1 . Aumentos na velocidade de formação do produto são, portanto consequências do aumento do fator $k_B T$ frente às barreiras energéticas para os processos elementares descritos nas Equações 1 e 2.

A Tabela 1 contém as velocidades iniciais de formação do produto P referentes aos perfis cinéticos exibidos na Figura 3. Essas velocidades foram calculadas dividindo-se a variação na fração molar do produto pelo intervalo de tempo no qual essa variação ocorreu. Para tanto, considerou-se os 3 PMC iniciais. Os tempos nos quais o equilíbrio é alcançado foram obtidos diretamente dos arquivos de dados gerados nas simulações. Ao observar a Tabela 1, percebe-se que para um mesmo valor de E_{21} , a velocidade inicial de formação do produto é aumentada quando se aumenta o valor de θ ($k_B T/E_1$). Outro efeito acarretado pelo aumento no valor atribuído ao parâmetro θ na formação do produto é que o intervalo de tempo no qual a reação atinge o equilíbrio tende a ser menor. Para $\theta = 0,50$ o equilíbrio é alcançado em cerca de 914 PMC, já para $\theta = 7,00$ o tempo de alcance do equilíbrio é de 147 PMC. Os resultados obtidos nestas simulações reproduzem um comportamento observado em sistemas físico-químicos reais, nos quais um aumento na energia fornecida ao sistema resulta em aumentos nas taxas das reações químicas, uma vez que a energia cinética média das partículas é aumentada.²⁴

Tabela 1. Taxas iniciais de formação do produto e instantes nos quais o produto atinge a fração de 0,30 para diferentes valores do parâmetro θ . $E_{21} = 1,00$.

$\theta \equiv \frac{k_B T}{E_1}$	$\frac{dX_P}{dt}$	Tempo a partir do qual $X_P = 0,30$ (pmc)
0,25	0,000020	—
0,50	0,000450	914 ± 1
1,00	0,002730	325 ± 1
3,00	0,008250	164 ± 1
7,00	0,010900	147 ± 1

Os dados exibidos por meio da Figura 4 mostram o efeito da variação do parâmetro E_{21} para um valor fixo de $\theta = 1,00$. Os resultados mostram que a taxa de formação do produto reacional diminui consideravelmente na medida em que se aumenta o valor atribuído ao parâmetro E_{21} na simulação. Verifica-se ainda que a formação do produto ocorre com maior velocidade para os valores de E_{21} iguais a

0,50 e 1,00. Já para $E_{21} = 3,00$, a formação de produto se dá de forma consideravelmente mais lenta. Quando se atribuiu $E_{21} = 7,00$, obteve-se uma fração molar do produto P igual a 0,02604 ao final de 500 PMC, estando, portanto muito distante da fração 0,30. Já para $E_{21} = 10,0$ não foi observada produção significativa do produto P.

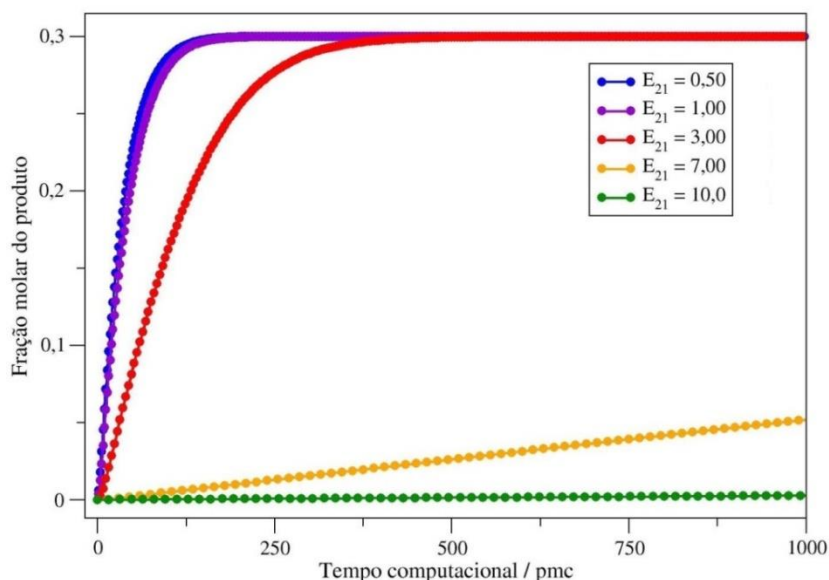


Figura 4. Efeito do parâmetro E_{21} no perfil de formação do produto. Parâmetros de simulação: $\theta = 1,00$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

A esse efeito, pode se atribuir o fato de a probabilidade de transição adquirir valores muito baixos quando se aumenta a relação entre as energias de ativação da primeira e segunda etapa (E_2/E_1). Significa que mesmo se formada com relativa facilidade na primeira etapa da reação, a espécie intermediária $AB^\#$ terá menor probabilidade de interagir com a espécie C na segunda etapa devido ao valor mais alto da segunda barreira energética. Sendo assim, quando se atribui altos valores para E_{21} (curvas laranja e verde), as probabilidades de transição são praticamente desprezíveis devido aos valores maiores da energia de ativação da segunda etapa. Em analogia com sistemas químicos, isso representa que o aumento da segunda barreira energética da reação, faz com que uma menor fração de moléculas da espécie intermediária possua energia cinética igual ou superior a um valor mínimo necessário para que os reagentes possam interagir, formar o estado de transição e, consequentemente, formar os produtos reacionais.²⁵

Para efeito de comparação, também foram calculadas as taxas iniciais de formação do produto P nas simulações realizadas objetivando o estudo da influência

do parâmetro E_{21} no perfil reacional do produto, mantendo-se constante o parâmetro θ ($k_B T/E_1$). Conforme os dados apresentados na Tabela 2, observa-se que o aumento da razão E_2/E_1 resulta em diminuição da velocidade de formação do produto P. Aumentos sucessivos de E_{21} acarretaram ainda em aumentos no intervalo de tempo em que o equilíbrio químico é atingido. Vale ressaltar que alterações no parâmetro E_{21} afetam diretamente a probabilidade P_2 de $AB^\#$ reagir com C após as colisões entre essas espécies, uma vez que a razão $k_B T/E_1$ é constante nestas simulações. Como a energia de ativação para a segunda etapa elementar da reação aumenta frente à primeira barreira energética, as velocidades de formação do produto tendem a diminuir com aumento de E_{21} . Para um valor de E_2 igual à metade de E_1 , a taxa de formação do produto é de 0,004180, cerca de 1,5 vezes maior do que o resultado obtido no experimento computacional em que foi considerada uma igualdade nas barreiras energéticas, isto é, $E_{21} = 1$, e 10 vezes maior do que o resultado obtido no experimento em que foi considerado uma energia de ativação da segunda etapa 3 vezes maior do que o valor da energia de ativação da primeira etapa.

Tabela 2. Taxas iniciais de formação do produto e instantes nos quais o produto atinge a fração de 0,30 para diferentes valores do parâmetro E_{21} . $\theta = 1,00$

E_2/E_1	$\frac{dX_P}{dt}$	Tempo a partir do qual $X_P = 0,30$ (pmc)
0,50	0,004180	304 ± 1
1,00	0,002730	314 ± 1
3,00	0,000400	789 ± 1
7,00	0,000020	—
10,0	0,000000	—

4.2 Influência dos parâmetros θ e E_{21} sobre o perfil cinético do intermediário de reação.

O modelo de mecanismo reacional aqui proposto supõe a formação de um intermediário reacional ao fim da primeira etapa elementar da reação. Esse intermediário é então consumido pela espécie C, levando à recuperação do reagente B e a formação do produto da reação. Nesta seção serão discutidos os efeitos dos parâmetros θ , E_{21} e X_B^0 no perfil de existência do intermediário reacional. X_B^0 representa aqui a fração inicial do número de partículas atribuída ao reagente B, isto é, N_B/N , conforme definido anteriormente.

Os resultados exibidos nas Figuras 5 e 6 indicam que aumentos nos valores do parâmetro θ alteram o perfil de existência do intermediário ao longo do tempo computacional. Na Figura 5 temos o gráfico obtido, considerando um valor fixo de $E_{21} = 0,5$, isto é, a energia de ativação da segunda etapa (E_2) igual à metade da energia de ativação da primeira etapa (E_1) e o valor inicial para a fração molar do componente B igual a 0,10 ($X_B^0 = 0,10$). Os pontos de máximo nos gráficos da fração molar do intermediário em função do tempo computacional indicam que o instante de tempo no qual a fração molar máxima da espécie intermediária é alcançada, tende a ser ligeiramente menor conforme se aumenta o valor atribuído ao parâmetro θ . Entretanto, a diferença entre estes instantes são praticamente desprezíveis considerando todo o intervalo de tempo computacional no qual a reação química foi simulada.

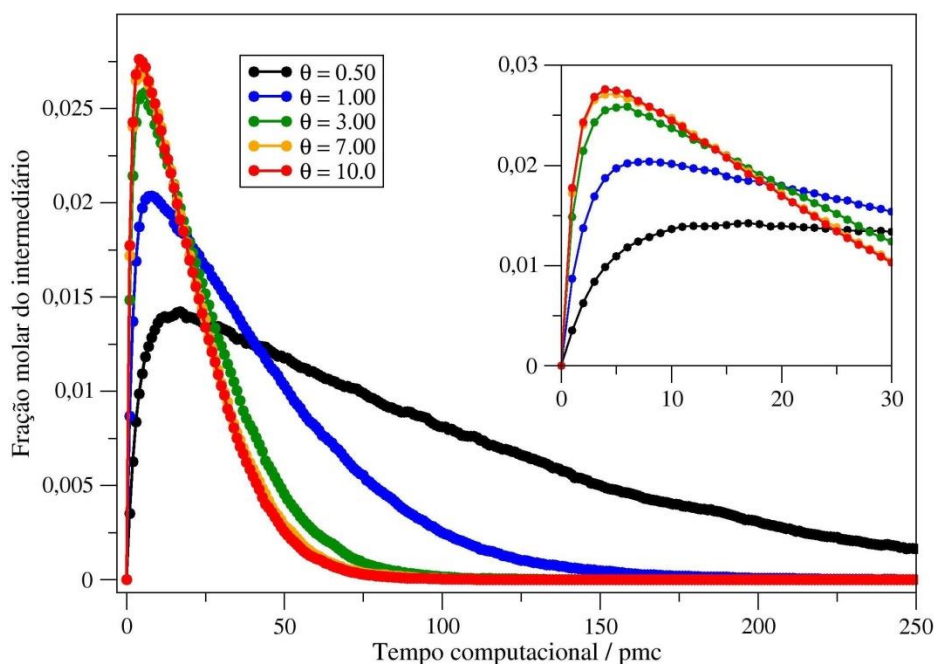


Figura 5. Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de θ . Parâmetros de simulação: $E_{21} = 0,50$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

Para os valores de θ iguais ou superiores a 3,00, o instante de tempo de máximo na fração molar do intermediário reacional é praticamente o mesmo, conforme o gráfico da Figura 5. A fração molar máxima do intermediário é tanto maior quanto maior o valor atribuído ao parâmetro θ . Além disso, esses valores de fração molar máxima tendem a convergirem para um mesmo resultado, a partir de valores de θ iguais ou superiores a 3,00. Após atingir o pico de formação em 17 PMC e com $\theta = 0,50$, o intermediário reacional apresentou uma menor taxa de

consumo ao longo do tempo computacional a partir do pico de formação, em comparação às outras curvas, não sendo totalmente consumido ao final de 300 PMC.

A Figura 6 mostra o efeito do parâmetro θ no perfil de existência do intermediário reacional para $E_{21} = 1,00$. Nessa simulação, o pico de formação do intermediário foi atingido em 5 PMC quando se atribuiu valores para θ iguais a 3,00; 7,00 e 10,0. Para $\theta = 0,50$ a concentração máxima do intermediário foi atingida em 30 PMC. Já para $\theta = 1,00$ o pico de formação se deu num tempo computacional de 10 PMC. Os pontos de máximo para a fração molar do intermediário ocorreram em tempos computacionais muito próximos nas cinco simulações efetuadas, além disso, os valores da fração molar máxima alcançada pelo intermediário são muito próximos nas cinco curvas. Aqui, de forma semelhante ao que ocorreu no cenário anterior (Figura 5), o intermediário foi consumido de forma consideravelmente mais lenta quando se atribuiu o valor de 0,50 ao parâmetro θ . No entanto, o valor máximo da fração molar do intermediário é próximo dos valores máximos para os outros valores de θ . Aqui, o valor máximo da fração molar de $AB^\#$ independe de θ , diferente do comportamento observado na Figura 5. Outro fato verificado é que a fração máxima alcançada pelo intermediário é sempre menor do que as frações iniciais das espécies reagentes. Para efeito de comparação, a fração máxima alcançada pela espécie intermediária ficou sempre abaixo de 10% da fração inicial do reagente A, que é a espécie limitante da reação global.

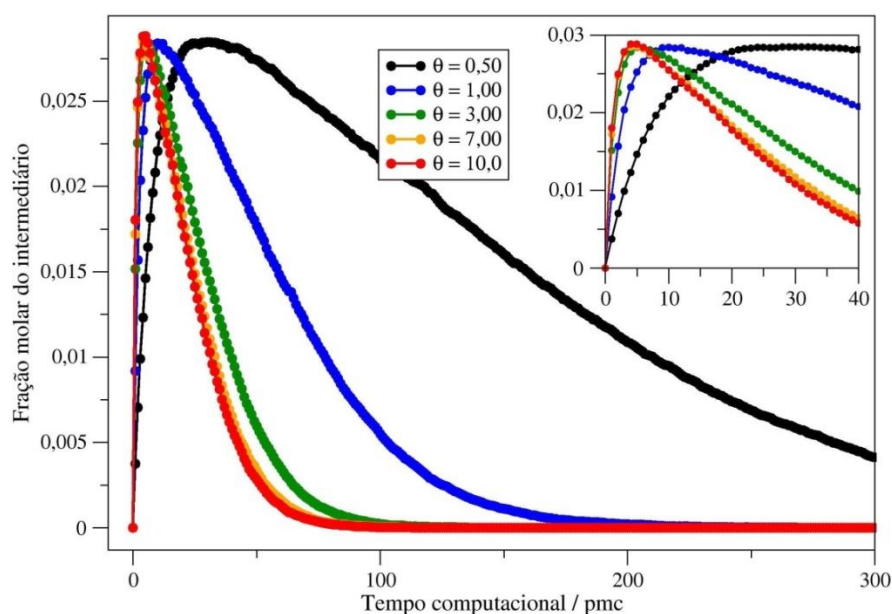


Figura 6. Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de θ . Parâmetros de simulação: $E_{21} = 1,00$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

Uma análise comparativa dos resultados exibidos nos gráficos das Figuras 5 e 6 pode ser feita observando os valores contidos na Tabela 3. Nesta tabela estão contidos os dados da fração molar máxima alcançada pelo intermediário reacional (pontos de máximo das Figuras 5 e 6), os tempos computacionais nos quais ocorrem a fração molar máxima do intermediário e os dados relativos à razão percentual entre a fração máxima alcançada pelo intermediário reacional ($X_{AB^\#}^{\text{Max}}$) e a fração molar inicial do reagente A (X_A^0). A escolha pela fração inicial do reagente A como parâmetro para análise do comportamento do intermediário, se dá pelo fato de que este é o reagente limitante da reação global.

Tabela 3. Efeito do parâmetro θ no comportamento do intermediário reacional para valores de E_{21} iguais a 0,50 e 1,00.

$\theta \equiv \frac{k_B T}{E_1}$	E_2/E_1	$X_{AB^\#}^{\text{Max}}$	$X_{AB^\#}^{\text{Max}}/X_A^0$ (%)	Tempo em que $X_{AB^\#}$ é máximo (pmc)
0,50	0,50	0,01422	4,74	17 ± 1
	1,00	0,02846	9,49	30 ± 1
1,00	0,50	0,02037	6,79	8 ± 1
	1,00	0,02839	9,46	10 ± 1
3,00	0,50	0,02585	8,62	6 ± 1
	1,00	0,02841	9,47	5 ± 1
7,00	0,50	0,02708	9,03	5 ± 1
	1,00	0,02851	9,50	5 ± 1
10,00	0,50	0,02761	9,20	4 ± 1
	1,00	0,02881	9,60	5 ± 1

As Figuras 7 e 8 a seguir mostram o efeito do parâmetro E_{21} no perfil de existência do intermediário reacional para valores de θ iguais a 1,00 e 0,50 respectivamente. A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a espécie intermediária $AB^\#$ tende a não ser totalmente consumida no período de tempo observado com o aumento do parâmetro E_{21} , ficando “aprisionada” devido a valores maiores da energia de ativação para a segunda etapa elementar da reação. Tal efeito foi mais acentuado no cenário com o menor valor de θ . (Figura 7).

Na Figura 7 é possível observar que a taxa de consumo do intermediário, após o mesmo alcançar seu valor máximo na fração molar, tende a ser cada vez menor frente a sucessivos aumentos na razão E_2/E_1 , de modo que o consumo dessa espécie é praticamente desprezível quando $E_{21} \geq 3$. Como as taxas de consumo do intermediário são praticamente desprezíveis nestes casos, seu tempo de existência no meio reacional é aumentado. Dessa forma, o intermediário

reacional tende a ser continuamente produzido, aumentando sua fração molar até um valor máximo, limitado neste caso pela fração molar inicial do reagente B. O consecutivo aumento no valor do parâmetro E_{21} ocasiona uma gradual diminuição na constante de velocidade k_2 , acarretando em uma redução nas taxas de reação entre $AB^\#$ e C na segunda etapa do mecanismo reacional. Tal efeito foi bem pronunciado nas curvas com E_{21} iguais a 3,00 e 5,00, nesses dois casos, o intermediário da reação muito lentamente após o pico de formação, no intervalo de tempo computacional considerado na simulação.

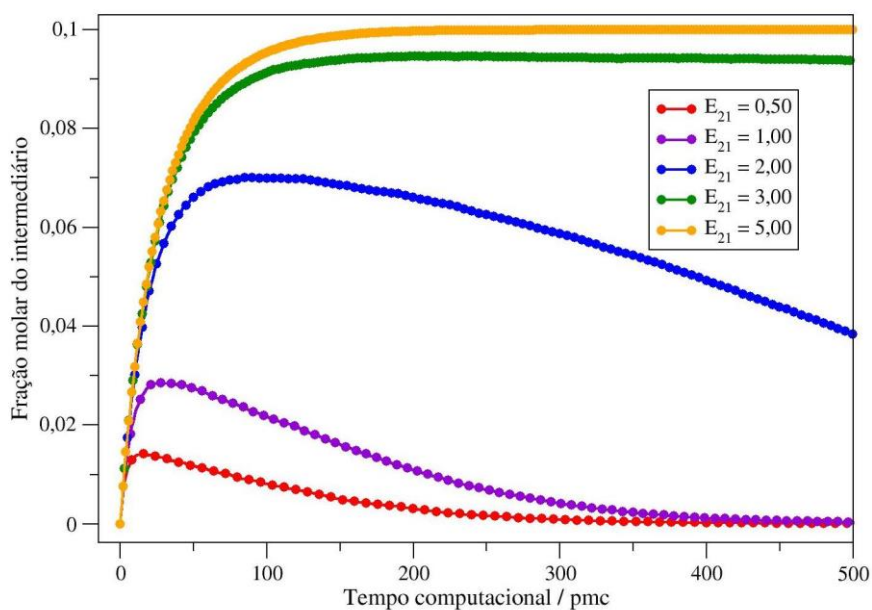


Figura 7. Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de E_{21} . Parâmetros de simulação: $\theta = 0,50$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

Ao se repetir a simulação, alterando-se apenas o valor atribuído ao parâmetro θ de 0,50 para 1,00 (Figura 8) obteve-se mudanças significativas nos perfis reacionais obtidos. Neste cenário, o intermediário da reação apresentou uma maior taxa de consumo, a partir do pico de formação nos cinco cenários variando-se a magnitude da razão E_2/E_1 . Ao dobrar o valor atribuído ao parâmetro θ ($k_B T/E_1$) as probabilidades de ocorrência de transição são aumentadas para ambas as etapas elementares da reação simulada, conforme as Equações 5 e 6. Nesta simulação, o aumento deste parâmetro reproduz um aumento na energia cinética média das partículas em sistemas reacionais reais, aumentando o número de moléculas do intermediário reacional com energia igual ou superior à energia mínima necessária para superar a segunda barreira energética e consequentemente interagir com a

espécie C para formar o produto P, restaurando a espécie B na segunda etapa elementar da reação.

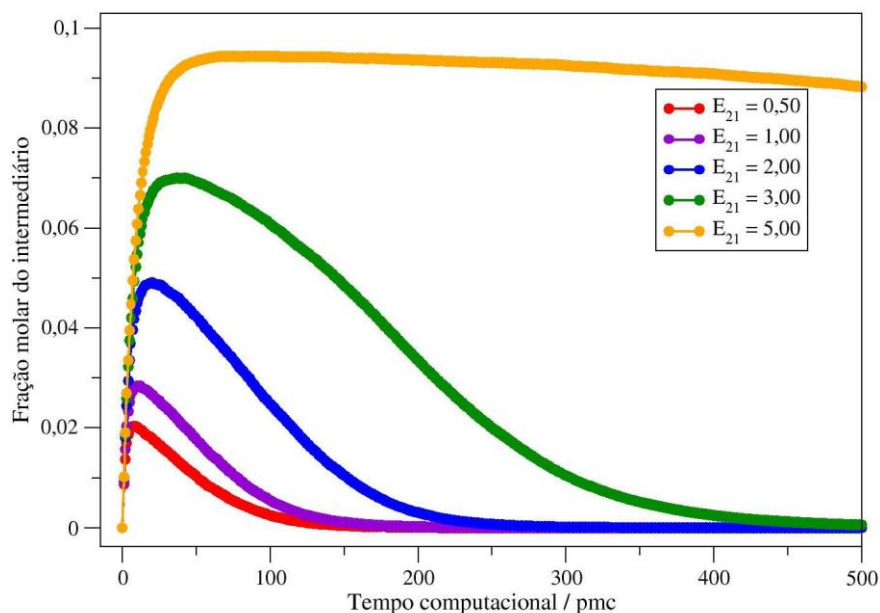


Figura 8. Fração molar do intermediário reacional em função do tempo computacional para diferentes valores de E_{21} . Parâmetros de simulação: $\theta = 1,00$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

O aumento no valor do parâmetro θ de 0,50 para 1,00 não foi suficiente para que houvesse o total consumo do intermediário reacional, dentro do intervalo de tempo considerado na simulação, quando se atribuiu um valor de E_{21} igual a 5,00 (círculos em laranja na Figura 8). Nestas condições, mesmo após executados 500 PMC, a espécie $AB^\#$ mantinha uma fração molar de 0,08830 enquanto que para os demais valores de E_{21} o intermediário foi totalmente consumido dentro desse intervalo de tempo.

Os dados referentes aos valores da fração molar máxima alcançada pelo intermediário, a razão entre esta e a fração molar inicial do reagente A, e os tempos computacionais nos pontos de máximo para a fração molar da espécie intermediária estão contidas na Tabela 4. Os dados são referentes aos resultados exibidos por meios das Figuras 7 e 8 e analisados na discussão anterior.

Tabela 4. Efeito do parâmetro E_{21} no comportamento do intermediário reacional para valores de θ iguais a 0,50 e 1,00.

E_2/E_1	$\theta \equiv \frac{k_B T}{E_1}$	$X_{AB}^{Máx\#}$	$\frac{X_{AB}^{Máx\#}}{X_A^0} (\%)$	Tempo em que $X_{AB}^{Máx\#}$ é máximo (pmc)
0,50	0,50	0,01422	4,74	17 ± 1
	1,00	0,02037	6,79	8 ± 1
1,00	0,50	0,02846	9,49	30 ± 1
	1,00	0,02839	9,46	10 ± 1
2,00	0,50	0,07003	23,34	88 ± 1
	1,00	0,04908	16,36	20 ± 1
3,00	0,50	0,09453	31,51	204 ± 1
	1,00	0,07000	23,33	37 ± 1
5,00	0,50	0,09993	33,31	406 ± 1
	1,00	0,09436	31,45	98 ± 1

4.3 Influência da fração molar inicial da espécie B sobre o perfil cinético do intermediário de reação.

Com o objetivo de analisar a influência da fração molar inicial da espécie B no perfil cinético do intermediário reacional, foram feitas simulações nas quais a fração molar inicial deste reagente foi sendo gradativamente aumentada, indo de 0,020 até 0,100, com aumentos consecutivos em 2% mantendo-se $X_A^0 = 0,60$; $X_C^0 = 0,30$; $E_{21} = 1,00$ e $\theta = 1,00$. Os resultados mostraram que alterações nas frações molares iniciais desse reagente alteram significativamente o perfil de existência do intermediário reacional. Foi observado que quanto maior a fração molar inicial do reagente B, maior é a taxa de formação, sendo também maior a concentração máxima atingida pelo intermediário reacional, além de ser ligeiramente menor o tempo gasto para que tal concentração seja alcançada. Além disso, observou-se que aumentos sucessivos no valor inicial da fração molar da espécie B acarretam em aumentos na reatividade do intermediário $AB^\#$, pois, uma vez alcançado o valor máximo de em sua fração molar, o intermediário foi totalmente consumido em intervalos de tempo cada vez menores, conforme se aumentava o valor inicial de X_B . (Figura 9). Tais comportamentos encontram-se em acordo com a Lei de Ação das Massas, que estabelece que, a uma dada temperatura, a velocidade de uma reação química é diretamente proporcional ao produto das massas ativas das espécies reagentes.²⁶ No entanto, o aumento da fração molar inicial do reagente B não ocasiona alterações significativas na razão entre a fração molar máxima alcançada pelo intermediário e a fração molar inicial do reagente B, conforme pode ser observado nos valores exibidos na quarta coluna da Tabela 5. Isto ocorre porque o aumento da fração molar inicial da espécie B ocasiona um aumento na taxa de

reação entre A e B, aumentando a velocidade de formação do intermediário reacional, conforme a Lei de Ação das Massas. Dessa forma, a fração molar máxima alcançada pelo intermediário é diretamente proporcional à fração molar inicial do reagente B, i.e, $X_{AB^\#}^{Máx.} \sim X_B^0$, fato que mantém a razão entre estas frações em torno de 30%.

Após atingir o pico de formação em 36 PMC, o intermediário reacional foi consumido de maneira significativamente lenta, em comparação aos outros cenários, quando se atribuiu $X_B = 0,020$, não sendo completamente consumido após 500 PMC, para os demais valores de X_B o intermediário foi completamente consumido dentro de um intervalo de tempo computacional de 500 PMC.

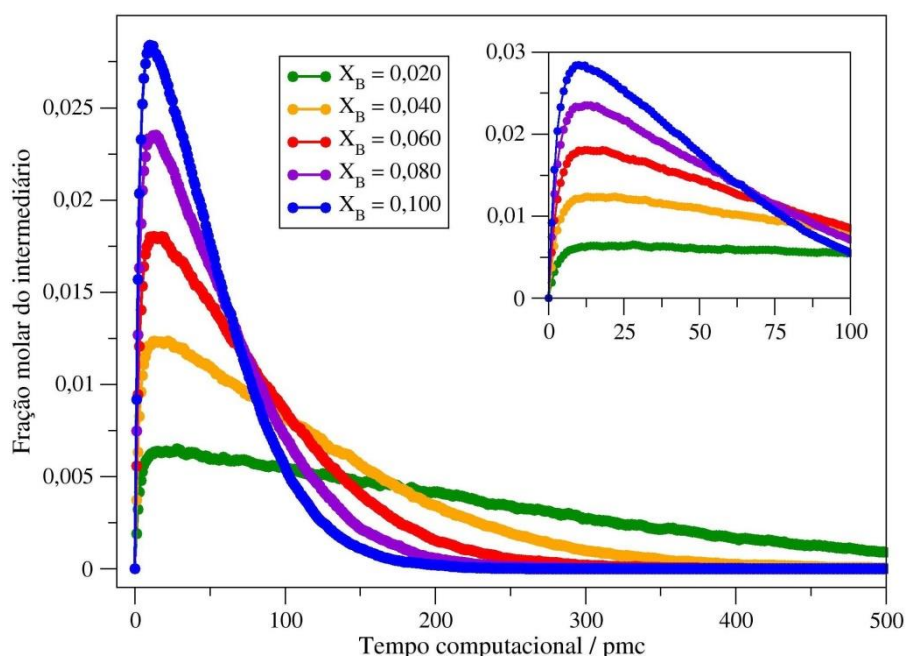


Figura 9. Efeito da fração molar inicial do reagente B no perfil de existência do intermediário reacional. Parâmetros de Simulação: $X_A^0 = 0,60$; $X_C^0 = 0,30$; $E_{21} = 1,00$; $\theta = 1,00$;

A Tabela 5 exibe os dados referentes aos principais pontos abordados na discussão anterior. Verifica-se que os principais efeitos decorrentes de aumentos na fração molar inicial da espécie B são: aumentos na taxas de reação da espécie intermediária, maiores pontos de máximo na fração molar do intermediário reacional e menores intervalos de tempo para que a espécie intermediária alcance esses pontos de máximo em sua fração molar. As taxas de variação na fração molar da espécie intermediária foram calculadas considerando-se os primeiros instantes após o início da reação.

Tabela 5. Dados referentes à influência da fração molar inicial do reagente B sobre o comportamento cinético da espécie intermediária.

X_B^0	$\frac{dX_{AB}^\#}{dt}$	$X_{AB}^{\text{Máx}}$	$X_{AB}^{\text{Máx}}/X_B^0$	Tempo no qual $X_{AB}^\#$ é máximo
0,020	0,001387	0,00652	0,3260 (32,60%)	28 ± 1
0,040	0,002757	0,01236	0,3090 (30,09%)	13 ± 1
0,060	0,004020	0,01803	0,3005 (30,05%)	18 ± 1
0,080	0,005440	0,02352	0,2940 (29,40%)	14 ± 1
0,100	0,006787	0,02839	0,2839 (28,39%)	10 ± 1

Alguns resultados obtidos nas simulações exibem um comportamento típico apresentado por espécies intermediárias em reações químicas. Tal comportamento ocorre após um curto período de indução, na qual a espécie intermediária está sendo formada, e é caracterizado a partir do instante em que essa espécie atinge um máximo valor em sua concentração, a partir de então, a taxa de variação em sua concentração é praticamente nula ao longo do tempo. A Figura 10 ilustra bem esse comportamento. Nota-se que para as quatro curvas exibidas no gráfico, a partir do instante em que a fração molar máxima é alcançada, o intermediário da reação teve variações muito pequenas em sua fração molar ao longo do tempo computacional. Esse efeito é mais pronunciado para a curva na qual foi atribuído o valor de 0,12 para a variável θ . Em comparação, para os valores maiores que 0,12 em θ , o efeito foi gradativamente menor conforme o aumento no valor atribuído a este parâmetro.

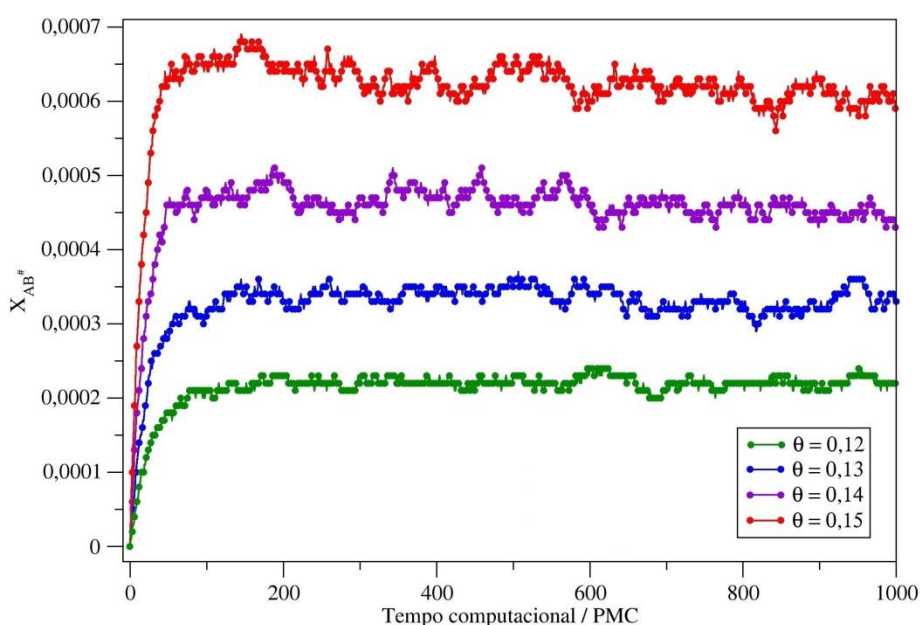
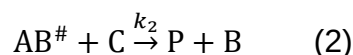
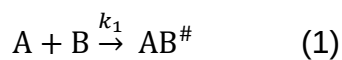


Figura 10. Fração molar da espécie intermediária em função do tempo computacional para diferentes valores do parâmetro θ . Parâmetros de simulação: $E_{21} = 0,35$; $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

A aproximação de estado estacionário é muito utilizada em estudos de cinética química para derivar uma lei de velocidade a partir de um mecanismo reacional proposto, pois a complexidade matemática de um sistema reacional tende a aumentar com o aumento no número de etapas elementares envolvidas em tal sistema, tornando-se necessário o uso de aproximações.²⁷ Na aproximação de estado estacionário, admite-se que após um intervalo de tempo inicial (período de indução), no qual as concentrações dos intermediários aumentam, as taxas de variação dos mesmos são extremamente pequenas durante a maior parte do tempo em que a reação acontece. Considera-se neste tipo de aproximação, que a concentração de um dos intermediários da reação é constante e, com isso, sua taxa de variação não se altera com o tempo. Esta condição pode ser aplicada para intermediários reacionais que permanecem em concentração baixa após um período de iniciação, quando o sistema atinge o estado estacionário. Esta aproximação foi utilizada no tratamento matemático do modelo aqui proposto. A obtenção das equações que descrevem o comportamento da espécie intermediária a partir desta aproximação nos permitiu fazer comparações entre os resultados obtidos dos experimentos computacionais com os resultados teóricos previstos a partir das equações derivadas da aproximação de estado estacionário, a qual se encontra na seção a seguir.

4.4 Aproximação de estado estacionário para o mecanismo reacional proposto

A reação proposta neste trabalho também pode ser modelada via Equações Diferenciais Ordinárias. O mecanismo reacional consiste em duas reações elementares e bimoleculares, cujas constantes de velocidade são dadas em termos probabilísticos, com $k_1 = P_1$ e $k_2 = P_2$, sendo assim, tem-se:



Para este modelo de mecanismo reacional, as taxas de variação na fração molar das espécies envolvidas na reação são dadas por:

$$\frac{dX_A}{dt} = -k_1 X_A X_B$$

$$\frac{dX_B}{dt} = -k_1 X_A X_B + k_2 X_{AB^\#} X_C$$

$$\frac{dX_{AB^\#}}{dt} = k_1 X_A X_B - k_2 X_{AB^\#} X_C$$

$$\frac{dX_C}{dt} = -k_2 X_{AB^\#} X_C$$

$$\frac{dX_P}{dt} = k_2 X_{AB^\#} X_C$$

Considerando o regime de estado estacionário, foco de nosso interesse nesta seção, considera-se que após um breve período de indução, no qual a fração molar do intermediário aumenta até alcançar um certo valor máximo, a fração molar do intermediário $AB^\#$ varia muito lentamente (sua taxa de reação é aproximadamente zero) e seu valor é sempre menor do que a fração molar inicial dos reagentes A e B. Então temos que:

$$\frac{dX_{AB^\#}}{dt} = k_1 X_A X_B - k_2 X_{AB^\#} X_C \approx 0.$$

Nesta condição, a taxa de variação da fração molar da espécie B ao longo do tempo também varia muito lentamente, sendo aproximadamente igual a zero ($dX_B/dt \approx 0$). O que resulta em:

$$X_{AB^\#} = \frac{k_1 X_A X_B}{k_2 X_C} \quad (7)$$

Partindo-se desta equação e usando o fato de que $\frac{dX_B}{dt} = -\frac{dX_{AB^\#}}{dt}$ (que implica em $X_{AB^\#} = X_B^0 - X_B$), obtemos:

$$\frac{X_{AB^\#}}{X_A} = \frac{k_1 X_B^0}{k_1 X_A + k_2 X_C} \quad (8)$$

Para $t \approx 0$, uma fração muito pequena das espécies reagiu, de modo que neste instante as frações molares destas espécies são praticamente as frações molares iniciais, portanto temos que:

$$\frac{X_{AB^\#}}{X_A} = \frac{k_1 X_B^0}{k_1 X_A^0 + k_2 X_C^0} \quad (9)$$

Considerando ainda que a fração molar inicial do reagente B (X_B^0) é menor do que as frações molares iniciais dos reagentes A (X_A^0) e C (X_C^0), temos que $\frac{X_{AB^\#}}{X_A} < 1$. Se o intermediário é altamente reativo, significa que $k_2 \gg k_1$. Obtemos então que $\frac{X_{AB^\#}}{X_A} \ll 1$, que conforme a Equação 7 é dado por $\frac{X_{AB^\#}}{X_A} = \frac{k_1 X_B^0}{k_2 X_C}$. Partindo-se desta equação e usando $t \approx 0$, obtemos:

$$X_{AB^\#} = \frac{k_1 X_B^0 X_A^0}{k_2 X_C^0} \quad (10)$$

Dentro do estado quase estacionário, tem-se a seguinte igualdade: $\frac{dX_{AB\#}}{dt} = \frac{dX_B}{dt} = 0$. Então, chegamos às Equações 11 e 12 a seguir:

$$\frac{dX_A}{dt} = -(k_1 X_B^0) X_A \quad (11)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = -k_2 X_{AB\#} X_C = -(k_1 X_B^0) X_A \quad (12)$$

A Equação 11 pode ser facilmente integrada: $X_A(t) = X_A^0 e^{-(k_1 X_B^0)t}$. Com relação à Equação 12, temos $X_C(t) = X_C^0 + X_A^0 (e^{-(k_1 X_B^0)t} - 1)$. Substituindo essas relações na equação 7, obtemos que:

$$X_{AB\#} = \frac{k_1 X_B^0 X_A^0 e^{-(k_1 X_B^0)t}}{k_2 (X_C^0 + X_A^0 (e^{-(k_1 X_B^0)t} - 1))} \quad (13)$$

Com o auxílio das equações obtidas a partir da aproximação de estado estacionário, foi feita uma comparação entre os valores obtidos na simulação para a máxima fração molar do intermediário reacional e os valores previstos com base na aproximação do estado estacionário. Essa comparação pode ser feita analisando-se os valores exibidos na Tabela 6 a seguir. Para a confecção da Tabela, as concentrações teóricas do intermediário reacional no regime de estado estacionário foram calculadas a partir da Equação 10. Estes valores foram então comparados com os resultados obtidos via simulação computacional nos respectivos cenários exibidos na Figura 10.

Tabela 6. Resultados da simulação e valores teóricos para a fração molar do intermediário reacional dentro do regime de estado estacionário para $E_{21} = 0,35$

$\theta \equiv \frac{k_B T}{E_1}$	k_2/k_1	$X_{AB\#}$ Teórico	$X_{AB\#}$ Experimental	Erro relativo (%)
0,12	225,1	0,000222	0,000217	2,25
0,13	148,4	0,000337	0,000336	0,30
0,14	103,8	0,000481	0,000477	0,83
0,15	76,2	0,000656	0,000643	1,98

A análise da Tabela 6, mostra que os resultados experimentais obtidos nas simulações estão significativamente próximos dos valores teóricos calculados a partir da Equação 10, tendo em vista os baixos valores do erro relativo percentual, inferiores a 3%. Os valores comparados são referentes às concentrações do intermediário reacional nos pontos de máximo dos gráficos exibidos na Figura 10, nos quais a variação em sua taxa de reação ao longo do tempo computacional é

praticamente nula a partir do alcance desses valores máximos em $X_{AB}^\#$, mantendo-se praticamente constante. Esse comportamento tende a ser mais pronunciado nos cenários com os menores valores de θ , pois nestas condições a diminuição nos valores deste parâmetro, implicam em aumentos na razão k_2/k_1 , condição esta considerada na aproximação de estado estacionário.

Com o objetivo de definir uma região de parâmetros em E_{21} e θ para a qual o comportamento de estado estacionário é observado, bem como sua concordância com os valores teóricos, foram efetuadas algumas simulações, nas quais mantinha-se fixo o valor do parametro de simulação E_{21} , variando-se o valor do parâmetro de simulação θ . A Figura 11 exibe o comportamento da fração molar do intermediário reacional ao longo do tempo para diferentes valores de θ , levando em consideração quatro cenários distintos de E_{21} . Observou-se que para cada valor de E_{21} fixo, existe um valor máximo de θ para o qual o estado estacionário é observado. Na Figura 11 estes valores máximos em θ foram plotados em violeta, enquanto que as curvas em vermelho representam valores de θ nos quais o estado estacionário não é observado.

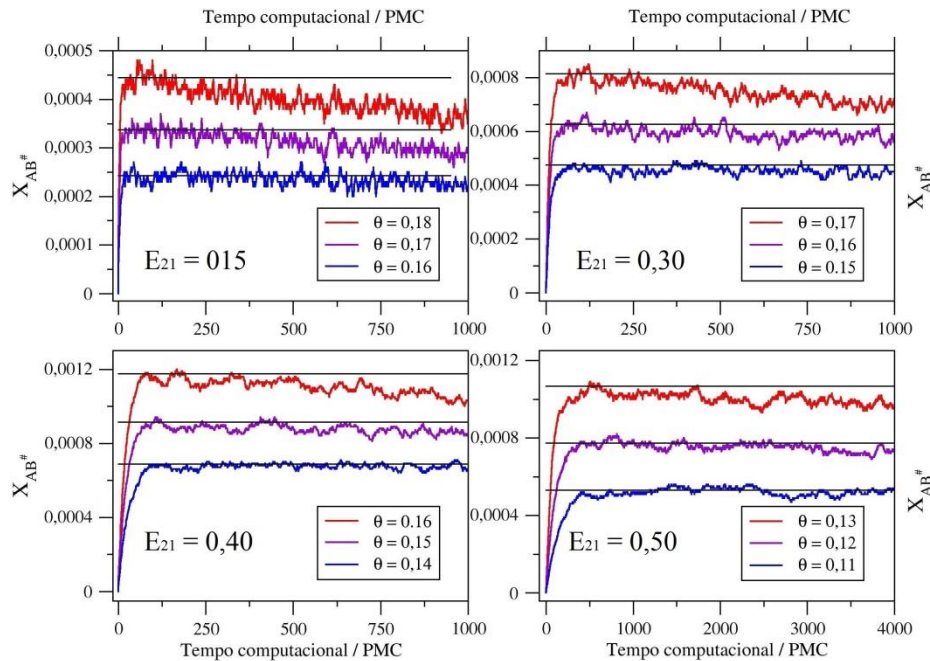


Figura 11. Fração molar da espécie intermediária em função do tempo computacional para diferentes valores do parâmetro θ em diferentes cenários de E_{21} . Parâmetros de simulação: $X_A^0 = 0,30$; $X_B^0 = 0,10$; $X_C^0 = 0,60$.

Nesta análise foi utilizado o Problema de Kramers como critério para se definir o que é um tempo suficientemente curto para que seja considerado como tempo de indução. De maneira simplificada, o problema de Kramers trata de uma situação na qual uma coleção de partículas brownianas estão situadas em um ponto de mínimo numa região de energia potencial frente a uma barreira energética. Considerando-se que este poço é muito profundo, e que as partículas estejam inicialmente dentro deste poço, espera-se fisicamente que elas alcancem um estado próximo ao equilíbrio, mas consigam escapar lentamente, superando a barreira de energia (E) a sua frente. Qual é então a taxa (k) na qual essas partículas escaparão desse poço? Este é o problema de Kramers.²⁸ Verifica-se experimentalmente que ao variar a temperatura, o tempo médio de escape (experimentalmente acessível) dessas partículas é dado por $1/k$, sendo $k = e^{-E/k_B T}$. Definimos então como tempo suficientemente curto, os intervalos de tempo iguais ou inferiores a dez vezes $1/k_2$, que neste caso é dado por $10e^{E_{21}/\theta}$.

As retas horizontais presentes nos gráficos exibidos na Figura 11 correspondem aos valores teóricos da fração molar máxima do intermediário reacional no regime de estado estacionário, calculadas a partir da Equação 10. Dentro deste regime os valores de $X_{AB^\#}$ obtidos nas simulações flutuam em torno desses valores teóricos por um determinado período de tempo. Na Figura 11, as curvas plotadas em vermelho apresentam tempos de indução superiores a $10e^{E_{21}/\theta}$ em cada caso, descaracterizando-as como estado estacionário.

A Figura 12 contém o gráfico com a região de parâmetros nos quais o estado estacionário é observado. A curva exibida na Figura 12 mostra que na medida em que se aumenta a razão entre as energias de ativação (E_2/E_1), tende a ser menor o valor de θ para que o comportamento de estado estacionário seja observado.

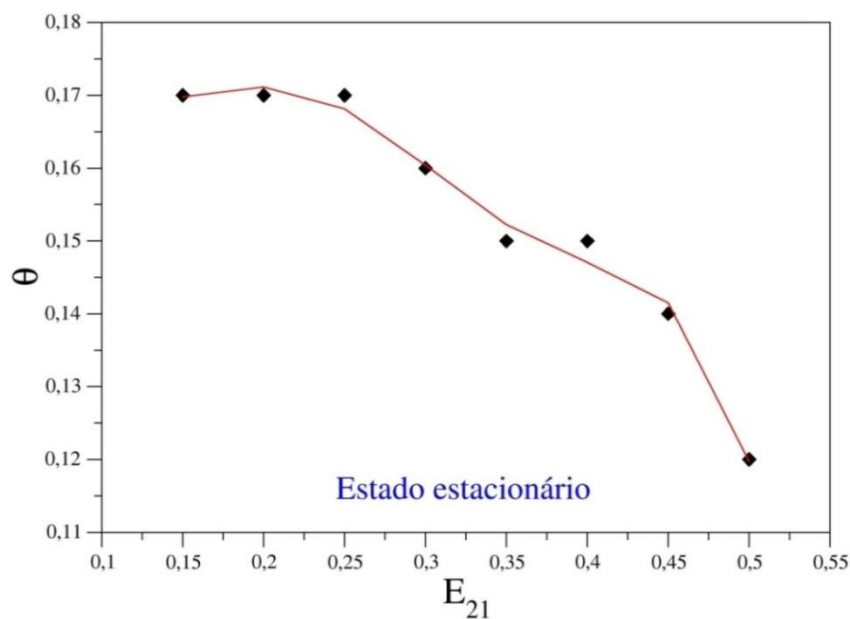


Figura 12. Região de parâmetros nos quais o estado quase estacionário é observado.

Quaisquer pontos acima da curva exibida na Figura 12 representam cenários nos quais o intermediário da reação não apresenta o comportamento estacionário em sua taxa de variação na fração molar. Já os pontos pertencentes à curva ou abaixo dela, representam cenários estacionários. Para cada ponto da curva exibida na Figura 12 foi calculada a razão entre as constantes de velocidade, isto é, k_2/k_1 . Os resultados são exibidos na Tabela 7. Dentro deste cenário, infere-se que a razão k_2/k_1 fica limitada entre 46,8 e 148,4, indicando que dentro do regime de estado estacionário, a constante de velocidade da segunda etapa elementar da reação é 47 a 148 vezes maior que a constante de velocidade da primeira etapa elementar da reação.

Tabela 7. Valores da razão k_2/k_1 para cada cenário em θ e E_{21} pertencentes à curva que delimita a região de parâmetros para os quais se observa o comportamento de estado estacionário.

E_{21}	θ	k_2/k_1
0,15	0,17	148,4
0,20	0,17	110,6
0,25	0,17	82,4
0,30	0,16	79,4
0,35	0,15	76,3
0,40	0,15	54,6
0,45	0,14	50,8
0,50	0,12	46,8

4.5 Influência da adição da etapa reversível sobre o perfil reacional global

Para efeito de comparação, na Figura 13 são apresentados gráficos contendo a evolução temporal das frações molares das espécies envolvidas na reação simulada em dois cenários distintos: no gráfico da esquerda tem-se o perfil reacional obtido quando foi considerada nula a probabilidade de ocorrência da reação inversa na primeira etapa elementar da reação ($P_{-1} = 0$). À direita, tem-se o comportamento obtido quando se atribuiu uma probabilidade de transição igual a 30% para a ocorrência da reação inversa na primeira etapa elementar ($P_{-1} = 0,30$).

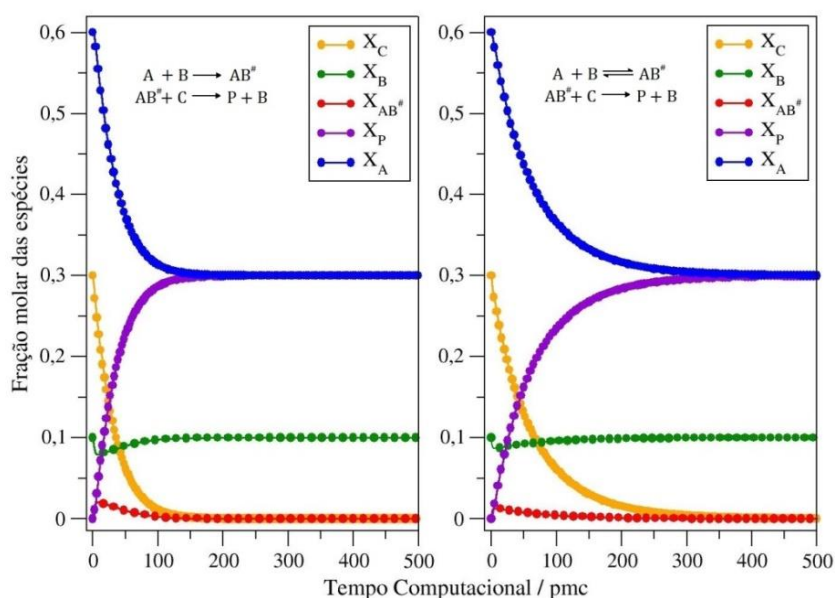


Figura 13. Fração molar das espécies envolvidas na reação em função do tempo computacional. Parâmetros de simulação: $E_{21} = 1,00$; $\theta = 1,00$; X_A inicial = 0,30; X_B inicial = 0,10; X_C inicial = 0,60.

Percebe-se que o equilíbrio químico é alcançado num intervalo de tempo menor quando é nula a probabilidade de reação inversa da primeira etapa elementar da reação. Neste caso, o equilíbrio da reação é atingido em um tempo de cerca de 200 PMC. No cenário em que foi atribuída a probabilidade de ocorrência da reação inversa na primeira etapa do mecanismo, o equilíbrio só é atingido em torno de 500. Neste caso, o equilíbrio químico demora de ser alcançado devido ao fato de uma parte da fração molar da espécie intermediária sofrer decomposição nas espécies A e B que a originaram. Por sua vez, a produção da espécie P, bem como a recuperação do reagente B, dependem da fração de $AB^{\#}$ presente no meio

reacional, visto que o número de colisões efetivas entre as espécies depende das frações molares das espécies envolvidas na reação. A diminuição da fração molar de $AB^\#$ no meio reacional (gráfico da direita na Figura 13) devido à possibilidade de sua decomposição em $A + B$, em comparação ao cenário onde essa possibilidade é nula (gráfico da esquerda na Figura 13) resulta em diminuição na velocidade da reação global, considerando-se as reações direta e inversa da primeira etapa elementar e a reação da segunda etapa do mecanismo de reação proposto no modelo, levando e conta os mesmos instantes para a comparação do comportamento de $AB^\#$. Nos instantes iniciais da reação a espécie intermediária apresentou taxa de variação em sua fração molar igual a 0,00651 no cenário com $P_{-1} = 0$. No cenário com $P_{-1} = 0,30$ a taxa de variação na fração molar apresentada pelo intermediário da reação foi de 0,00411.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos indicam que o modelo desenvolvido neste trabalho foi adequado à simulação do mecanismo reacional proposto, tendo em vista os perfis cinéticos obtidos para as espécies envolvidas na reação simulada. Tais perfis reacionais são característicos de reações químicas cujos mecanismos de reação se assemelhem ao proposto neste modelo.

Os parâmetros de simulação definidos na modelagem, tais como θ , E_{21} , e frações molares iniciais das espécies envolvidas na reação afetam diretamente nos perfis reacionais obtidos. Um aumento nas taxas de reação é favorecido ao aumentar o valor atribuído ao parâmetro θ bem como ao diminuir o valor atribuído ao parâmetro E_{21} . A velocidade de reação também é aumentada ao se aumentar a fração molar inicial das espécies, conforme a Lei de Ação das Massas.

Também foi possível realizar a aproximação de estado estacionário bem como determinar a região de parâmetros nos quais o intermediário de reação exhibe este comportamento. Dentro desta região, os resultados obtidos exibem boa concordância com os valores teóricos calculados a partir da equação de taxa obtida na aproximação de estado estacionário, com erros relativos inferiores a 3%.

Com relação ao parâmetro de simulação P_{-1} , o sistema leva um tempo maior para alcançar o equilíbrio quando $P_{-1} > 0$, uma vez que nestes cenários o intermediário pode se decompor nas espécies iniciais que o originaram.

É necessário ainda efetuar algumas simulações com intervalos de tempos maiores em diferentes cenários dentro da região de estado quase estacionário, a fim de definir o tempo de permanência do intermediário reacional neste estado bem como encontrar uma relação matemática deste tempo total com o parâmetro θ . Tem-se ainda como perspectiva acrescentar o equilíbrio químico na segunda etapa do mecanismo reacional proposto e verificar a possibilidade de aplicação do modelo como ferramenta de apoio no estudo de sistemas químicos reais, por meio da comparação com resultados experimentais de bancada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VELA, A.; Logros y perspectivas de la Química Teórica. **Educación química**, Vol. 27, n. 4, 279– 285, 2016
2. JEBEILE, Julie. Computer Simulation, Experiment, and Novelty. **International Studies in the Philosophy of Science**, Taylor & Francis (Routledge), 31 (4), 379-395, 2017
3. RAFIEE, M.; BASHIRI, H. Kinetic Monte Carlo Simulation of 4-Nitrophenol Ozonation in the Presence of ZnO Nanocatalyst. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, Vol. 89, No. 6, 982–986, 2015
4. KROESE, D. P.; BRERETON, T.; TAIMRE, T.; BOTEV, Z. I.; Why the Monte Carlo Method is so important today. Wiley Interdiscip. **Rev. Comput. Stat**, Vol. 6, 386–392, 2014
5. SZÉKELY, T.; BURRAGE, K. Stochastic simulation in systems biology. **Computational and Structural Biotechnology Journal**, Vol. 12, 14–23, 2014
6. RUBINSTEIN, R. Y.; KROESE, D. P.; **Simulation and the Monte Carlo Method**, 3rd ed., Ney Jersey: Wiley & Sons, 2016, 376.
7. JIANG, X.; ZHOU, K.; XIAO, M.; SUN, K.; WANG, Y. Stochastic Simulation of Soot Formation Evolution in Counterflow Diffusion Flames. **Journal of Nanotechnology**, 1 – 7, 2018
8. KANG, H.; ERBAN, R. Multiscale Stochastic Reaction–Diffusion Algorithms Combining Markov Chain Models with Stochastic Partial Differential Equations. **Bulletin of Mathematical Biology**, Vol. 81 (8), 3185-3213, 2019
9. GAO, L.; GUO, Q.; LIN, H.; PAN, D.; HUANG, X.; LIN, J.; LIN, J.; Modeling of Lactose Enzymatic Hydrolysis Using Monte Carlo Method. **Electronic Journal of Biotechnology**, Vol. 40. 78 – 83, 2019
10. TORRES-KNOOP, A. & KRYVEN, I. Learning heterogenous reaction rates from stochastic simulations. **Physical Review E**, Vol. 103, Iss. 5, 1 – 10, 2021

11. Tesser, R.; Santacesaria, E.; Deterministic modeling and stochastic simulation of poly-alkoxylation reactions, **Journal of the Indian Chemical Society**, Vol. 98, Iss. 4, 100054, 2021
12. Bijok, N.; Alopaeus, V.; Modelling the fragmentation kinetics of the heterogeneous lignin macromolecule during kraft pulping with stochastic graphs. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 477, 146964, 2023
13. Chen, Y.; A novel approach for fractional pharmacokinetics modeling and integrating stochastic simulation techniques using Sibuya distribution, **Applied Mathematical Modelling**, Volume 137, Part B, 115693, 2025
14. Clarck, J.; Kiwi, M.; Torres, F.; Rogan, J.; Valdivia, J. A.; Generalization of the Ehrenfest urn model to a complex network. **Physics Review E**, Vol. 92, 012103-2, 2015
15. Singh, M. S.; **Reactive Intermediates in Organic Chemistry**: Structure, Mechanism, and Reactions. John Wiley & Sons, New Jersey, 2014, 283
16. Santana, C. S.; Velloso, C. C. V.; Aguiar, A.; Estudo Cinético da Descoloração do Azocorante Alaranjado de Metila por Processos Fenton na Presença de Di-hidroxibenzenos e Ácido Gálico. **Revista Virtual Química**, Vol. 11, 105, 2019
17. Chatterjee, D.; Shome, S.; Jaiswal, N.; Moi, S. C.; Mechanism of the oxidation of thiosulfate with hydrogen peroxide catalyzed by aqua-ethylenediaminetetraacetatoruthenium(III). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Vol. 386, 1, 2014
18. Lee, J.; Gunten, U. V.; Kim, J.H.; Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. **Environmental Science & Technology** Vol. 54, 3064, 2020
19. Zacharopoulou, V.; 1 Lemonido, A. A.; Olefins from Biomass Intermediates: A Review. **Catalysts**, Vol 8, 2, 1-19. 2018
20. Alhanif, I.; Sanyoto, G. J.; Widayat W.; Process integration of sulfuric acid plant based on contact process. **Frontiers in Heat and Mass Transfer**, Vol. 15, 1, 2020

21. Hassani, N.; The reaction mechanism of the hydration of ethylene over the CorroleM (M = B, Al, and Ga) complexes: A theoretical approach. **Computational and Theoretical Chemistry**, Vol. 4, 1177, 2020
22. Petrov, N. Kh.; On the method of quasi-steady-state approximation. **Mendeleev Communications**, Vol. 33, 1, 103, 2023
23. Atkins, P.; De Paula, J.; Keeler, J.; Atkins' **Physical Chemistry**, 9th ed., Oxford University Press, Oxford, 2010
24. Russell, J. B.; **Química Geral**, 2a ed., Pearson Makron Books, São Paulo, 1994.
25. Houston, P. L.; **Chemical Kinetics and Reaction Dynamics**, Dover Publications, New York, 2006
26. Aji, A.; Chaouki, J.; Ese, O.; Grmela, M.; Klika, V.; Pavelka, M.; On geometry of multiscale mass action law and its fluctuations. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, Vol. 445, 133642, 2023
27. Sultan, F.; Lodhi, M.; Fatima, R.; Shoaib, Ishaq, M.; Chambashi, G.; Computing the solution trajectories, steady-state approximation, and sensitivity analysis in complex chemical reaction mechanism. **AIP Advances**. Vol. 14, 045027-1, 2024
28. Berera, A.; Mabillard, J.; Mintz, B. W.; Ramos, R. O.; Formulating the Kramers problem in field theory, **Physical Review D**, Vol 100, 076005, 2019