



# MODELAGEM DA CINÉTICA QUÍMICA DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO UTILIZANDO EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS

# Lucas Henrique CORRENTE<sup>1</sup>, Maiquiel Schmidt De OLIVEIRA<sup>2</sup>, Ronaldo Follmann SANTOS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Acadêmico de Engenharia Química Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão Francisco Beltrão – Paraná – Brasil

<sup>2</sup>Departaento Acadêmico de Física, Estatística E Matemática
 Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão
 Francisco Beltrão – Paraná – Brasil

<sup>3</sup>Coordenação de Estação Experimental Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão Francisco Beltrão – Paraná – Brasil

E-mails: lucascorrente.2022@alunos.utfpr.edu.br, msoliveira@utfpr.edu.br, ronaldosantos@utfpr.edu.br

Resumo: A cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas. Avaliar a velocidade das reações é um critério muito importante a ser medido no estudo das reações químicas. Nesse sentido, nesse trabalho serão realizados experimentos envolvendo a cinética química da reação de decomposição do Peróxido de Hidrogênio usando Cloreto Férrico como catalisador, realizando a modelagem desse processo. Para isso, será empregados equações diferenciais ordinárias de primeira ordem . O objetivo desse estudo é criar um modelo matemático para descrever a cinética das reações de decomposição, observando o decaimento da concentração do reagente em função do tempo. A modelagem do modelo cinético chegou muito próximo dos dados obtidos experimentalmente, sendo possível descrever um modelo matemático que descreve o decaimento da concentração de reagente em função do tempo para a reação de decomposição.

**Palavras-chave:** Cinética química, Reação de decomposição, Peróxido de Hidrogênio, Equações diferenciais ordinárias.

### INTRODUÇÃO

O controle da cinética de reações químicas é exigido em diversas transformações químicas (ZHENG *et al.*, 2023), por exemplo a síntese de amônia (ERISMAN *et al.*, 2008), comprovando a importância do estudo da cinética química. A cinética química é o ramo científico na qual estuda a velocidade das reações químicas (DA SILVEIRA, 2015; MOORE, 1976), analisando as diferentes variáveis que as influenciam como a temperatura, pressão,







concentração, propriedades do catalizador, entre outros (DA SILVEIRA, 2015). O estudo da cinética química pode ser dividido no estudo das reações homogêneas, que acontecem em fase única, e há as reações heterogêneas, que ocorrem em múltiplas fases (MOORE, 1976).

Reações químicas são processos de reorganização das moléculas, resultando em um novo rearranjo de átomos, elas podem ocorrer em uma única etapa ou em várias etapas (DA SILVEIRA, 2015). Algoritmos e softwares podem fazer processos de engenharia reversa com segurança, analisando uma ou mais reações químicas para realizar modelos reacionários utilizando dados experimentais nos quais são assunto de interesse relevante (SEARSON *et al.*, 2007). A cinética das reações químicas é descrita normalmente em uma Equação diferencial ordinária de primeira ordem (AKIBA; MORII; MARUTA, 2023).

O estudo das equações diferenciais teve início no final do século XVII com Newton e Leibniz, sendo aplicado a problemas físicos e geométricos, pesquisadores como Jakob Bernoulli e Halley utilizaram equações diferenciais para analisar movimentos planetários e traçar trajetórias de cometas; Euler, Lagrange, Laplace e outros expandiram o conhecimento na Teoria das Equações Diferenciais Ordinárias, contribuindo para diversas áreas como a mecânica celeste, dinâmica dos fluidos, entre outros, contudo, o estudo das equações diferenciais é fundamental para resolver problemas variados (LOUZADA; ALVES, 2022).

Nesse sentido, esse estudo visou analisar experimentalmente da cinética química da reação de decomposição e modelar matematicamente os dados coletados. A reação escolhida foi a decomposição do Peróxido de Hidrogênio, pois é de baixo custo e de fácil manipulação. A decomposição catalítica do Peróxido de Hidrogênio em água e oxigênio molecular têm um amplo ramo de aplicações (SANTHANARAJ *et al.*, 2021). Foram encontrados na literatura diversos estudos, como os de Gregor *et al.* (2010); Luo *et al.* (2002) e Abramovitch *et al.* (2003), que deram foco em vários aspectos relacionados à cinética química e a cinética da reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto Louzada *et al.* (2022), Guimarães. (2016) e Sehnem *et al.* (2018) realizaram modelagens matemáticas, em especial para modelar a cinética química das reações.

A modelagem matemática do decaimento da concentração de reagente em função do tempo em uma reação de decomposição é realizada por meio de Equações Diferencias Ordinárias. A modelagem apresentada no trabalho será válida para todas as reações que





seguirem o padrão  $A \to B + C$ , além da reação da decomposição catalítica do Peróxido de Hidrogênio.

#### **METODOLOGIA**

#### **Parte Experimental**

A reação de decomposição do Peróxido de Hidrogênio é interessante para faze-la pois sem catálise a reação é muito lenta, contudo, em catálise, ela ocorre de forma significativa, sendo possível calcular a concentração em função do tempo.

O esquema reacional está descrito na Equação 1 conforme Angelucci e Godoi (2010) e na Equação 2 conforme Bewley (1960) e Angelucci e Godoi (2010). Esta reação envolve a transferência de elétron do metal, nesse caso o ferro, para o peróxido, formando grandes quantidades do íon  $OH^-$ , e o radical OH, levando à produção de água e gás oxigênio (R. PETIGARA; V. BLOUGH; C. MIGNEREY, 2002; SANTHANARAJ *et al.*, 2021).

$$H_2O_2 \to H_2O + \frac{1}{2}O_2$$
 (1)

$$2Fe_{(aq)}^{2+} + H_2O_2 \to O_2 + 2Fe_{(aq)}^{3+} + 2H_{(aq)}^{+}$$

$$H_2O_{2(aq)} + 2Fe_{(aq)}^{2+} + 2H_{(aq)}^{+} \to 2H_2O_{(l)} + 2Fe_{(aq)}^{3+}$$
(2)

Coloca-se 5,0 mL da solução de Ácido Sulfúrico em dez Erlenmeyers de 125 mL, depois adicionam-se 100,0 mL da solução de Peróxido de Hidrogênio no Béquer de 250mL (frasco reacional). Acrescenta-se, no frasco reacional, 10 mL da solução de Cloreto Férrico, utilizando uma pipeta graduada. Acionar o cronômetro quando 5 mL da solução do catalisador (Cloreto Férrico) tiverem sido adicionados. Misturar constantemente e manter o cronômetro funcionando até o final da experiência. Ao colocar todo o catalisador, retirar uma alíquota de 5,0 mL da mistura reacional. Colocar nos Erlenmeyers contendo a solução de Ácido Sulfúrico e titulá-la com a solução de Permanganato de Potássio. Anotar o volume gasto em cada titulação. Repetir o procedimento descrito na etapa anterior, após 5 minutos.



#### Modelagem Matemática

Equação diferencial ordinária (EDO) contém uma ou mais derivadas ou diferenciais de uma ou mais vaiáveis dependentes em relação à uma única variável dependente (ZILL; CULLEN, 2000). Para a modelagem da cinética química da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, será usada a EDO de primeira ordem, na qual descreve a velocidade das reações para as reações de decomposição. Mesmo que a reação ocorra sob catálise, a ordem da EDO não será alterada porque se for realizada a reação global será obtida a reação de decomposição.

Nesse caso a modelagem possui um problema de valor inicial, a concentração no tempo inicial A(0) é igual a concentração inicial  $A_0$ . A Equação diferencial que será utilizada está descrita na Equação 3, conforme Zill e Cullen (2000) e Moore (1976).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{sujeito } a \quad A(0) = A_0 \tag{3}$$

Essa Equação Diferencial Ordinária pode ser resolvida pelo método das variáveis separáveis. Primeiramente, isola-se cada variável da equação, passando a concentração [A] para junto com o d[A] e o dt para o outro lado, junto com a constante k, como nessa Equação diferencial tudo é múltiplo, a concentração será passada dividindo enquanto o dt será passado multiplicando. A solução do problema de valor inicial acima é apresentada na Equação 4:

$$[A] = A_0 e^{(-k \cdot t)} \tag{4}$$

No laboratório, foram realizadas as soluções necessárias de Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Permanganato de Potássio (KMnO<sub>4</sub>), Cloreto Férrico (FeCl<sub>3</sub>) e Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para obter a disponibilidade das soluções durante a prática.

#### **Procedimento**

Primeiramente, foi colocado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos Erlenmeyers, em seguida, foi montado o sistema para realizar as titulações, o titulante será a solução Permanganato de Potássio já preparada e o titulado será as amostras de Peróxido de Hidrogênio que foram retiradas ao





longo do tempo, o permanganato não reagirá com o Ácido Sulfúrico pois esse ácido reage com o Cloreto Férrico quando a alíquota do meio reacional é colocada nos Erlenmeyers com  $H_2SO_4$ .

Posteriormente, foi colocada a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em um béquer e depois foi adicionado o Cloreto Férrico, iniciando a contagem no cronômetro, o meio reacional ficou amarelado e soltando bolhinhas de ar, levando ao início da reação. Assim que é colocado totalmente o FeCl<sub>3</sub>, é retirada a primeira alíquota. São extraídas alíquotas do meio reacional a cada 5 minutos, até completar 10 alíquotas, essas alíquotas são colocadas nos Erlenmeyers que contém o Ácido Sulfúrico. Depois de ter-se retirado as frações do meio reacional, titulase as alíquotas de Peróxido de Hidrogênio.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise experimental, foram obtidos os volumes gastos de Permanganato de Potássio, através dos cálculos estequiométricos, foi possível descobrir o número de mols de Peróxido de Hidrogênio e a concentração molar de Peróxido de Hidrogênio em cada Erlenmeyer, a Tabela 1 mostra a concentração molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em cada amostra titulada de cada titulação.

Tabela 1 - Concentração de Peróxido de Hidrogênio em cada amostra

Nº de amostras	[H2O2] 1° Titulação	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 2° Titulação	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 3° Titulação	[H2O2] Média Titulação
1°	0,09120	0,08480	0,08080	0,08560
2°	0,05080	0,05600	0,04960	0,05213
3°	0,03240	0,03680	0,03360	0,03427
4°	0,02260	0,02320	0,02280	0,02287
5°	0,01640	0,01800	0,01600	0,01680
6°	0,01220	0,01280	0,01160	0,01220
7°	0,00920	0,01040	0,00880	0,00947
8°	0,00760	0,00800	0,00760	0,00773
9°	0,00600	0,00660	0,00600	0,00620
10°	0,00480	0,00520	0,00460	0,00487

Fonte: Autoria própria (2023)





A partir do cálculo das concentrações molares e tendo conhecimento do tempo, é possível analisar o decaimento da concentração de Peróxido de Hidrogênio em função do tempo, nesse artigo, será tomado como medida a concentração das médias das três titulações, e logo, será usado o tempo médio gasto em cada alíquota de cada titulação.

O valor da constante k foi calculada a partir da Equação 4, onde foi isolado o k e depois foi calculado o valor de k para cada amostra (amostras 1-2, 1-3, 1-4, ...). Considerouse a média dos valores de k (k = 0.062) para calcular todos os valores da concentração através do modelo matemático e esses dados foram inseridos na tabela 2.

Tabela 2 – Concentração de Peróxido de Hidrogênio em cada instante

Nº de amostras	Tempo (min)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H2O2] modelado
1°	0,38367	0,08336	0,08336
2°	5,37717	0,05900	0,05900
3°	10,38561	0,04172	0,04172
4°	15,38550	0,02952	0,02952
5°	20,38394	0,02089	0,02089
6°	25,38494	0,01478	0,01478
7°	30,38539	0,01045	0,01045
8°	35,05911	0,00756	0,00756
9°	40,38378	0,00523	0,00523
10°	45,38489	0,00370	0,00370

Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores de concentração calculados e os dados experimentais foram utilizadas para a construção da curva apresentada na Figura 1, na qual mostra a variação da concentração em relação ao tempo e a curva de tendência do modelo matemático. Na Figura 1, também é apresentado a equação que descreve o modelo matemático.





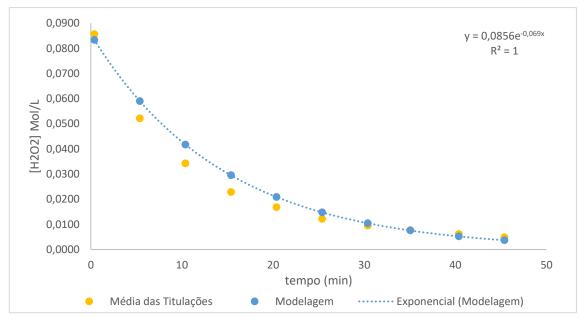


Figura 1 – Comparação entre o gráfico da modelagem e o gráfico dos valores experimentais

Fonte: Autoria própria (2023)

Inicialmente, há bastante variação nos primeiros instantes da reação. Após alguns minutos, a concentração de Peróxido de Hidrogênio estabiliza-se e as três titulações seguem esse padrão. Logo, existe coerência nos dados obtidos no experimento, conforme exposto na Figura 1, que mostra os dados experimentais do decaimento da concentração em função do tempo. O modelo matemático com o problema de valor inicial aplicado a esse estudo é a função que é apresentada na Figura 1, onde também são apresentados os valores modelados.

Os valores calculados e os dados experimentais se aproximam entre eles, levando a inferir houve um pequeno erro experimental ou aleatório. Contudo, é possível utilizar o modelo matemático para calcular o decaimento da concentração de Peróxido de Hidrogênio em Função do tempo bom bastante exatidão.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos dados experimentais foi possível adaptar uma Equação Diferencial Ordinária para criar um modelo para a reação química considerada com valores próximos dos valores experimentais, com erro relativo considerado aceitável.





Algumas limitações no experimento, incluem falta de monitoramento da temperatura ambiente, ausência de agitação constante e testes limitados em relação a concentrações e à variedade de reações.

Para futuros estudos, é recomendado realizar mais experimentos, a fim de minimizar erros experimentais. Explorar fatores adicionais que influenciam a cinética, como a temperatura e diferentes concentrações, bem como realizar reações de decomposição adicionais, por exemplo a decomposição do Pentóxido de Nitrogênio, pode auxiliar para validar ainda mais o modelo proposto. Além disso, é possível considerar outras classes de reações e analisar como a cinética se comporta em relação a elas.

#### REFERÊNCIAS

ABRAMOVITCH, D.; K. CUNNINGHAM, L.; R. LITWER, M. Decomposition Kinetics of Hydrogen Peroxide: Novel Lab Experiments Employing Computer Technology. *Journal of Chemical Education*, v. 80, n. 7, 2003.

AKIBA, T.; MORII, Y.; MARUTA, K. Carleman linearization approach for chemical kinetics integration toward quantum computation. *Scientific Reports*, v. 13, n. 1, p. 3935, 2023.

ANGELUCCI, C. A.; GODOI, G. S. Cinética Química. São Cristóvão: CESAD, 2010.

BEWLEY, D. K. Heat of reaction between ferrous ammonium sulphate and hydrogen peroxide in aqueous solution. *Transactions of the Faraday Society*, v. 56, n. 0, p. 1629–1632, 1960.

DA SILVEIRA, B. I. Cinética Química das Reações Homogêneas. [S.I.] Blucher, 2015.

ERISMAN, J. W. *et al.* How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, v. 1, n. 10, p. 636–639, 2008.

GREGOR, C. *et al.* The Effect of Surface Area and Crystal Structure on the Catalytic Efficiency of Iron (III) Oxide Nanoparticles in Hydrogen Peroxide Decomposition. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2010, n. 16, p. 2343–2351, 1 jun. 2010.

GUIMARÃES, A. S. Um algoritmo para simplificar sistemas de equações diferenciais que descrevem a cinética de reações químicas. São Paulo, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP, , 10 jun. 2016.

LOUZADA, A. J. D. S.; ALVES, L. A. Equações Diferenciais com Aplicações na Química. *Matemática e Estatística em Foco*, v. 9, n. 1, p. 11–24, 16 ago. 2022.

LUO, Y.; KUSTIN, K.; R. EPSTEIN, I. Systematic design of chemical oscillators. 44. Kinetics and mechanism of hydrogen peroxide decomposition catalyzed by copper (2+) in alkaline solution. *Inorganic Chemistry*, v. 27, n. 14, p. 2489–2496, 1 maio 2002.

MOORE, W. J. Físico-química - vol. 1. [S.I.] Blucher, 1976.



323





R. PETIGARA, B.; V. BLOUGH, N.; C. MIGNEREY, A. Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils. *Environmental Science & Environmental Science* 

SANTHANARAJ, D. *et al.* Unravelling the cooperative role of lattice strain on MnO2/TiO2 and MnO2/ZnO catalysts for the fast decomposition of hydrogen peroxide. *New Journal of Chemistry*, v. 45, n. 22, p. 9944–9958, 2021.

SEARSON, D. P. *et al.* Inference of Chemical Reaction Networks Using Hybrid S-system Models. Chemical Product and Process Modeling. v. 2, n. 1, 2007.

SEHNEM, R.; QUADROS, R.; BUSKE, D. MÉTODO NUMÉRICO PARA SOLUÇÃO DE EDOS RÍGIDAS NA MODELAGEM DE REAÇÕES QUÍMICAS. *Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão*, v. 3, 25 maio 2018.

ZHENG, J. et al. Design principles for heterointerfacial alloying kinetics at metallic anodes in rechargeable batteries. Science Advances, v. 8, n. 44, p. eabq6321, 16 ago. 2023.

ZILL, D. G.; CULLEN, M. R. *Equações Diferenciais: Volume 1.* [S.I.], Pearson Universidades, 2000.

