

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Data de submissão: 23/09/2024

Data de aceite: 02/10/2024

Geórgia L. Zampolo

Aluna do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil

Guilherme M. Funes

Aluno do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil

Henrique B. França

Aluno do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil

João Victor P. G. Bettini

Aluno do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil

Laura S. M. Montroni

Aluna do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil

Lorena S. Corrado

Aluna do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil

Rafael M. Bernazan

Aluno do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil

Priscila P. Silva

Professor do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil
<https://orcid.org/0000-0002-5582-7342>

RESUMO: O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um composto amplamente utilizado em processos industriais, devido às suas propriedades oxidantes. A compreensão da cinética de sua decomposição é fundamental para otimizar processos que envolvem esse composto, uma vez que a velocidade das reações pode impactar diretamente a eficiência e a segurança operacional. Neste estudo, investigamos a cinética da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio comercial, utilizando o software Scilab para a modelagem e simulação de um Reator Batelada com Saídas Periódicas, permitindo automação e maior precisão no processo experimental.

Os resultados obtidos através da simulação no Scilab corroboram o comportamento observado experimentalmente, indicando que o modelo matemático empregado é adequado. Assim, a simulação provou ser uma ferramenta eficaz para prever o comportamento e a conversão da decomposição de H_2O_2 , a consistência entre os resultados simulados e experimentais demonstram robustez, fornecendo informações valiosas para o dimensionamento e otimização de processos em larga escala do modelo cinético adotado.

PALAVRAS-CHAVE: Reação de Decomposição, Peróxido de Hidrogênio, Cinética química, SciDAVis, Modelagem.

INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um importante oxidante que é produzido na troposfera principalmente a partir de reações fotoquímicas (SCARAMBONI, 2018). Sua elevada reatividade leva à oxidação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, contribuindo assim para o controle da composição química da atmosfera (VIONE et al., 2003). A decomposição catalítica do Peróxido de Hidrogênio em água e oxigênio molecular têm um amplo ramo de aplicações (SANTHANARAJ et al., 2021), sendo um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio (MATTOS et al., 2003) e, pode ser convertido em radical hidroxila (-OH) que possui reatividade inferior apenas ao Flúor (F).

Segundo Mattos et al. (2003) por ser bastante versátil, pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na combinada e a escolha da metodologia deve ser alinhada às necessidades do projeto. Sua ampla aplicabilidade decorre de sua notável seletividade quando submetido a condições experimentais específicas, garantindo resultados precisos e diferenciados. Ao controlar variáveis como temperatura, concentração, tempo de reação e a presença ou ausência de catalisadores, o H_2O_2 pode ser empregado para oxidar seletivamente um poluente específico, mesmo na presença de outras substâncias. Além disso, ele pode gerar diferentes produtos de oxidação a partir de uma mesma espécie oxidável, dependendo das condições experimentais. Essa flexibilidade o torna particularmente eficaz em processos de remediação ambiental e outras aplicações químicas.

O estudo da cinética química de reações colabora para prever o comportamento de sistemas químicos em condições viáveis, sendo fundamental para o controle, segurança e otimização dos processos. 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 catalisador, entre outros (DA SILVEIRA, 2015), a fim de fornecer uma compreensão detalhada acerca do meio reacional em função tempo e dos mecanismos e parâmetros como a constante de velocidade e a ordem da reação envolvidos.

A modelagem e simulação de processos é uma ferramenta bastante utilizada na Engenharia Química, devido à possibilidade que oferece em prever condições operacionais

ou simular equipamentos, sem interferir no sistema operante. A partir da década de 80, coincidindo com a evolução dos microcomputadores e a disponibilização de softwares, surgiram vários trabalhos científicos com o objetivo de simular computacionalmente o comportamento de diversos processos (SILVA, 2012). O ambiente Scilab oferece uma solução de código aberto que permite monitorar, controlar e simular objetos dinâmicos (GODLEWSKI & ROGOWSKI, 2022).

Segundo MENDELSON & AYRES Jr. (2012), os modelos matemáticos são obtidos através de equações diferenciais, cuja incógnita é uma função que aparece sob a forma das respectivas derivadas, com exceção dos processos que operam em estado estacionário, cujos modelos matemáticos são equações algébricas. A simulação de processos utiliza modelos matemáticos com o objetivo de testar diversas possibilidades de configuração, buscando a idealidade ou prevendo o comportamento de sistemas em situações adversas (PEGDEN et al., 1990).

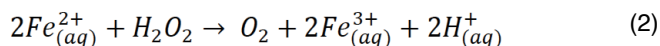
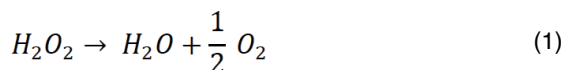
No contexto deste estudo, o foco recaiu sobre analisar experimentalmente a cinética química da reação de decomposição do Peróxido de Hidrogênio e da simulação de um Reator Batelada com Saídas Periódicas. Para essa reação foi realizada por meio do Software Scilab, visando dimensionar e avaliar as melhores condições para sua aplicação em escala industrial, além de oferecer automação e precisão ao processo experimental.

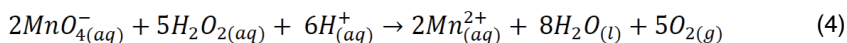
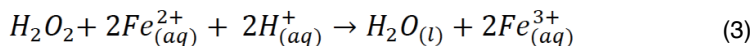
PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Procedimento Reacional

A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é notável devido à sua lentidão sem catálise, entretanto, na presença de um catalisador, neste caso o cloreto férrico, também conhecido como um ácido de Lewis, ocorre de forma significativa, permitindo o cálculo da concentração ao longo do tempo.

O esquema reacional presente na Equação 1 descreve a decomposição do Peróxido de Hidrogênio em solução aquosa segundo Angelucci e Godoi (2010) e nas Equações 2 e 3 têm-se o esquema reacional na presença do catalisador, conforme Bewley (1960) e Angelucci e Godoi (2010). Foi utilizada a técnica de permanganimetria, considerada uma titulação redox, para monitorar o avanço da reação, permitindo avaliar a concentração residual do peróxido em função do tempo conforme mostra a Equação 4.





Adicionaram-se 100,0 mL de solução de Peróxido de Hidrogênio Comercial da marca Needs (0,160 mol L⁻¹) em um béquer de 250 mL (frasco reacional) com 10,0 mL da solução de Cloreto Férrico (6% m/m), utilizando uma pipeta graduada. Acionou-se o cronômetro quando 5,0 mL da solução do catalisador (Cloreto Férrico) foram adicionados. Agitou-se constantemente e manteve-se o cronômetro funcionando todo o tempo do experimento. Ao colocar todo o catalisador, retirou-se uma alíquota de 5,0 mL da mistura reacional. Colocou-se nos Erlenmeyer contendo 5mL da solução de Ácido Sulfúrico (1:5), titulando-a com a solução de Permanganato de Potássio (0,008 mol L⁻¹). Anotou-se o volume gasto em cada titulação.

Para isso, foram realizadas sucessivas titulações em intervalos de tempo conhecido. Cada titulação de uma alíquota do frasco reacional foi realizada assim que essa alíquota foi adicionada a um Erlenmeyer contendo o Ácido Sulfúrico que tem como função interromper o avanço da reação e criar o pH necessário para a reação descrita na Equação 4. Com o processo catalisado interrompido, a concentração de peróxido de hidrogênio pôde ser considerada constante. Dessa forma, o número de mols de Peróxido de Hidrogênio ($n_{H_2O_2}$) presente na alíquota de volume $V_{aliquota}$ pôde ser calculado com base na Equação 5.

$$n_{H_2O_2} = \left(\frac{2}{5}\right)(V_{KMnO_4})[KMnO_4] \quad (5)$$

onde, 2/5 é a razão estequiométrica, V_{KMnO_4} (mL) o volume gasto de solução de Permanganato de Potássio cuja concentração é $[KMnO_4]$ (mol L⁻¹).

Através do cálculo da concentração de Peróxido de Hidrogênio descrito na Equação 6, foi possível fazer as determinações cinéticas pertinentes à reação, como a constante de velocidade (k) e a ordem da reação (n), e compará-las com os valores contidos na literatura.

$$[H_2O_2] = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{aliquota}} \quad (6)$$

onde, $[H_2O_2]$ é a concentração de Peróxido de Hidrogênio (mol L⁻¹), $n_{H_2O_2}$ número de mols de Peróxido e $V_{aliquota}$ o volume retirado do frasco reacional (mL).

Determinação de Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos, ou seja, a ordem da reação (n) e a constante de velocidade (k), foram determinados utilizando o método da integral de primeira ordem, que descreve a velocidade das reações de decomposição. Mesmo sob catálise, a ordem da reação não será alterada, pois ao considerar a reação global, obtemos a reação de decomposição.

Neste caso, a modelagem apresenta um problema de valor inicial, onde a concentração no tempo inicial $A(0)$ é igual à concentração inicial A_0 . A equação diferencial utilizada está descrita na Equação 7, conforme Moore (1976).

$$d[A] dt = -k[A] \text{ sujeito a } A(0) = A_0 \quad (7)$$

Primeiramente, isola-se cada variável da equação, colocando a concentração $[A]$ junto com o $d[A]$ e transferindo o dt para o outro lado, junto com a constante k . Como nesta equação tudo é múltiplo, a concentração será passada dividindo, enquanto o dt será passado multiplicando. A solução do problema de valor inicial mencionado é apresentada na Equação 8.

$$[A] = A_0 e^{-kt} \quad (8)$$

onde, k é a constante de velocidade (min^{-1}), $[A]$ é a concentração de Peróxido de Hidrogênio (mol/L), A_0 é a concentração inicial de Peróxido de Hidrogênio (mol/L) e t é o tempo (min).

Simulação em Reator Batelada com Saídas Periódicas

Para a simulação de um Reator Batelada com Saídas Periódicas no Scilab necessita da definição precisa da reação química, incluindo as condições iniciais, a constante de velocidade, o volume ($V = 0,11 \text{ L}$) e o fluxo do reator ($F = 0,996 \text{ L/h}$). A cinética da reação foi modelada com equações diferenciais apropriadas usando a função 'ode' para a obtenção dos resultados e a plotagem dos gráficos, permitindo uma análise detalhada e precisa da conversão do reator ao longo do tempo baseado no Balanço de Massa Global do Reator Batelada com Saídas Periódicas (Equação 9).

$$\frac{dCa}{dt} = -kCa - \left(\frac{FCa}{V}\right) \quad (9)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da análise experimental, foram medidos os volumes de Permanganato de Potássio consumidos. Utilizando cálculos estequiométricos, foi possível determinar o número de mols e a concentração molar de peróxido de hidrogênio em cada Erlenmeyer. A Tabela 1 apresenta a concentração molar média de H_2O_2 obtida após duplicata.

Nº de Amostras	$[H_2O_2]$ Média Titulação
1º	0,1560
2º	0,1380
3º	0,0820
4º	0,0476
5º	0,0244
6º	0,0140
7º	0,0084
8º	0,0060
9º	0,0044
10º	0,0028
11º	0,0028
12º	0,0020
13º	0,0016
14º	0,0008
15º	0,0008
16º	0,0008
17º	0,0008

Tabela 1 – Concentração média de Peróxido de Hidrogênio.

Fonte: Dos Autores, 2024.

A partir do cálculo das concentrações molares e do conhecimento do tempo, como mostra a Tabela 2, foi possível analisar o decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo e calcular o valor da constante k a partir do modelo dado pela Equação 8.

Nº de Amostras	Tempo (min)	[H ₂ O ₂] Experimental	[H ₂ O ₂] Modelado
1º	0	0,1560	0,15600
2º	1	0,1380	0,13519
3º	3	0,0820	0,10152
4º	5	0,0476	0,07624
5º	8	0,0244	0,04961
6º	11	0,0140	0,03229
7º	14	0,0084	0,02101
8º	17	0,0060	0,01367
9º	20	0,0044	0,00890
10º	23	0,0028	0,00579
11º	26	0,0028	0,00377
12º	29	0,0020	0,00245
13º	32	0,0016	0,00160
14º	35	0,0008	0,00104
15º	38	0,0008	0,00068
16º	43	0,0008	0,00033
17º	48	0,0008	0,00016

Tabela 2 – Concentração do Peróxido de Hidrogênio em cada instante.

Fonte: Dos Autores, 2024.

Os valores de concentração calculados e os dados experimentais foram empregados para construir a curva mostrada na Figura 1, que ilustra a variação da concentração ao longo do tempo e apresenta a curva de tendência do modelo matemático.

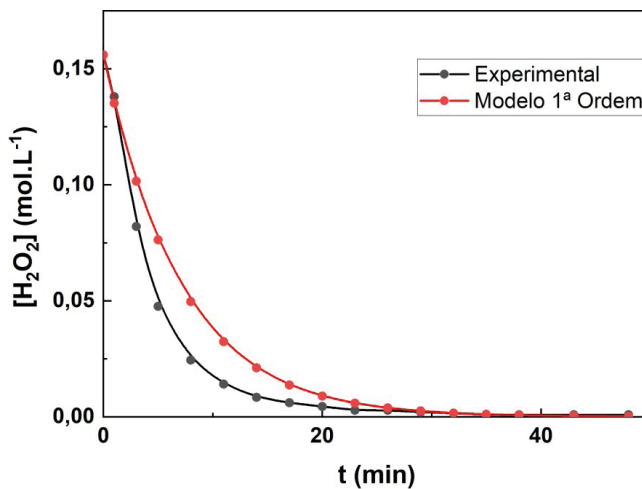


Figura 1 – Comparação entre os valores de concentração do Peróxido de Hidrogênio experimentais e modelados em função do tempo.

Fonte: Dos Autores, 2024.

O tratamento dos dados coletados proporcionou um coeficiente de correlação próximo a 1 e possibilitou encontrar a constante de velocidade experimental para essa reação no valor de $0,1432 \text{ min}^{-1}$.

A curva do modelo se ajusta de forma que têm-se um coeficiente de correlação próximo a 1, com valor de 0,96, ou seja, o modelo define bem o comportamento dos dados experimentais, típico de reações de primeira ordem, indicando que o decaimento da concentração de H_2O_2 no reator diminuiu exponencialmente ao longo do tempo.

Dada a alta conversão (Figura 2) segundo Eary (1985) a catálise do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) usando cloreto férrico (FeCl_3) como catalisador pode ser explicada pela eficiência do íon férrico (Fe^{3+}) em decompor o H_2O_2 em água e oxigênio. Essa reação ocorre rapidamente porque o Fe^{3+} atua como um potente agente oxidante, facilitando a decomposição do peróxido através de um ciclo redox. Nesse processo, o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} enquanto o H_2O_2 é decomposto, e o Fe^{2+} é então reoxidado a Fe^{3+} , permitindo que o ciclo continue e resultando em uma alta taxa de conversão.

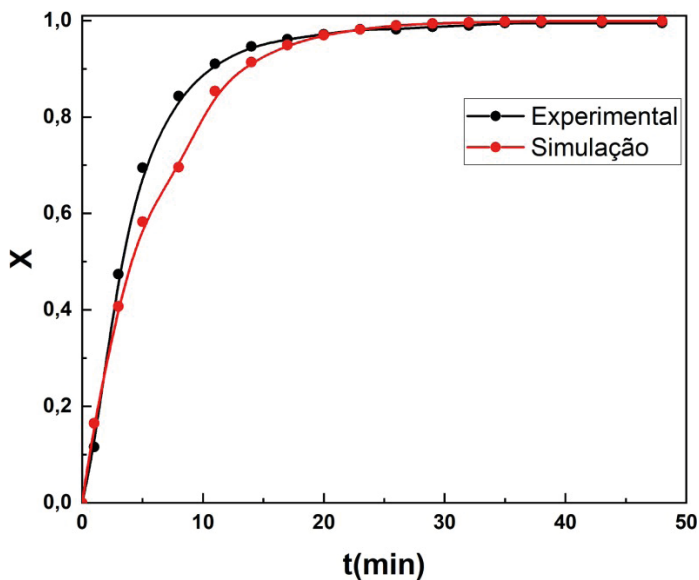


Figura 2 – Comparação do comportamento da conversão de H_2O_2 experimental e modelado em função do tempo.

Fonte: Dos Autores, 2024.

A taxa de reação é inicialmente alta devido à elevada concentração do reagente, como observado em reações de primeira ordem. Essa correlação confirma que a simulação no Scilab foi eficaz na previsão do comportamento reacional e que o modelo teórico utilizado pode ser aplicado com confiança em análises de otimização e controle do reator, indicando que os parâmetros cinéticos foram corretamente estimados e reproduzem fielmente o comportamento do sistema real.

CONCLUSÕES

O modelo matemático que descreve a reação química de Decomposição do Peróxido de Hidrogênio é de primeira ordem, característica de reações em que a taxa depende diretamente da concentração do reagente. A consistência entre os resultados simulados e experimentais no Software Scilab do reator operando nas mesmas condições demonstra a robustez do método adotado e sua aplicabilidade em cenários industriais e experimentais, reforçando a validade das suposições e parâmetros considerados na simulação.

Entretanto, o estudo apresenta algumas limitações. Certos fatores, como variações de pressão e a presença de intermediários reativos, não foram considerados no modelo atual. Estudos futuros poderiam se concentrar em refinar esses aspectos, bem como explorar o impacto de diferentes catalisadores e condições operacionais na cinética da decomposição de H_2O_2 . Além disso, a aplicação do modelo a escalas industriais maiores pode exigir ajustes adicionais para lidar com a complexidade dos sistemas reacionais em larga escala.

REFERÊNCIAS

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.l.] Blucher, 2015.

EARY, L. E. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ion in dilute sulfuric acid solutions. **Metallurgical Transactions B**, v. 16, n. 2, p. 181-186, 1985.

GODLEWSKI, Marek; ROGOWSKI, Krzysztof. Data Acquisition and Control System Based on Scilab Software Environment. **Pomiary Automatyka Robotyka**, v. 26, 2022.

MATTOS, Ivanildo Luiz de et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

MENDELSON, E.; AYRES Jr., F. Cálculo. 5. Ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2012; MOORE, W. J. Físico-química - vol.1. [S.l.] Blucher, 1976.

PEGDEN, C. D.; SHANNON, R. E.; SADOWSKI, R. P. Introduction to simulation using SIMAN. New York: McGraw-Hill, 1990;

SANTHANARAJ, D. et al. Unravelling the cooperative role of lattice strain on MnO_2/TiO_2 and MnO_2/ZnO catalysts for the fast decomposition of hydrogen peroxide. *New Journal of Chemistry*, v. 45, n. 22, p. 9944-9958, 2021.

SILVA, J. L. Modelagem e simulação de reatores autoclave para produção de PEBD. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química) (Área de Concentração: Modelagem e Simulação de Processos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012;

ANEXOS

O código em anexo foi desenvolvido para realizar a modelagem e simulação dos dados experimentais discutidos. Ele serve como uma ferramenta complementar, permitindo a reprodução dos resultados apresentados.

```
//-----FUNÇÕES-----
//-----PROGRAMA PRINCIPAL-----
//-----Entrada de dados-----
k=0.1120312;
V=110/1000; //L
Ca0=0.16; //mol/L
F=0.996; //L/h
Ca0 = input("Digite a concentração inicial de H2O2 (em mol/L) : -");
k = input("Digite o valor de k : -");
F = input("Digite o fluxo de saída (em L/h) : -");
V = input("Digite o volume do reator (em L) : -");

//-----Processamento-----
//Para Ca
t=[0:0.0001:4];
lista=list(@sb,k,V,F);
x=ode(Ca0,t(1),t,lista);

//Calculando a conversão X
X = 1 - (x(1,:) / Ca0);

//-----Saída de dados-----
clf(0);
clf(1);

//Gráfico da Concentração de H2O2
subplot(2,1,1);
plot(t,x(1,:), 'r');
xlabel('Concentração de H2O2 ao longo do tempo', '%t [h]', '%C_A H_2O_2 [mol/L]');

//Gráfico da Conversão X
subplot(2,1,2);
plot(t,X, 'b');
xlabel('Conversão ao longo do tempo', '%t [h]', '%X');

//-----Fim do programa-----
disp('***FIM***');
```