

## APLICAÇÃO DO MÉTODO DE MONTE CARLO À CINÉTICA QUÍMICA

Eduardo Hollauer

*Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, Valonguinho, 24001-Niterói (RJ) e Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Bloco A, 21921-Rio de Janeiro (RJ)*

Recebido em 20/2/87; cópia revisada em 16/12/87

### ABSTRACT

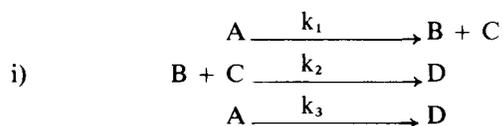
A simple method, of wide applicability, is presented for the numerical integration of differential equations normally related to chemical kinetics studies, using the Monte Carlo technique. Different alternatives for the integration procedure are presented and discussed. A detailed analysis of the errors associated to the methodology is also presented.

### RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um método simples de ampla aplicabilidade para a integração numérica, através da técnica de Monte Carlo, das equações diferenciais que normalmente surgem nos estudos de cinética química. São apresentadas e discutidas diferentes alternativas para o processo de integração. É feita também uma análise detalhada dos erros associados à metodologia proposta.

### INTRODUÇÃO

Na pesquisa ou em atividades didáticas faz-se necessário o conhecimento de soluções numéricas para um grande número de problemas com que lidamos diariamente. Uma das áreas onde isso ocorre com frequência é a Cinética Química, onde mecanismos não muito complexos consomem considerável esforço de solução. Neste campo embora se conheça perfeitamente as equações que governam a velocidade de formação e decomposição das espécies é extremamente penosa a obtenção de soluções analíticas. Por vezes, mesmo quando as conseguimos, foi tal o número de hipóteses simplificadoras que torna-se difícil analisar ou aplicar estes resultados. Alguns exemplos ilustram a dificuldade. Pearson et al. (1) estudando o mecanismo



obtiveram para a concentração da espécie B a expressão:

$$1) \quad (B) = \frac{(A)_0 k_1}{k_1 + k_3} x \frac{(J)^{1/2}}{(K)} x \frac{iJ_1(x) - \beta H_1^{(1)}(x)}{J_0(x) + i\beta H_0^{(1)}(x)}$$

onde

$$x = 2i\sqrt{JK}$$

$$J = e^{-(k_1 + k_3)t}$$

$$K = k_1 k_2 (A)_0 / (k_1 + k_3)^2$$

$$\beta = iJ_1(2i\sqrt{K}) / H_1^{(1)}(2i\sqrt{K})$$

e J's e H's são funções de Bessel. A solução só tem validade para o caso em que  $(B)_0 = (C)_0 = 0$ , o que dá-nos uma mostra das dificuldades em obterem-se curvas de concentração contra tempo para mecanismos um pouco maiores que este.

Existem poucas alternativas à solução analítica. Frequentemente empregam-se soluções numéricas, que são dispendiosas por dois motivos: o primeiro é que não existe, divulgado, no país, "software" de aplicabilidade geral, o que obrigaria ao desenvolvimento de algoritmos próprios e específicos para o problema em questão; o segundo é que soluções numéricas, em geral são bastante dispendiosas no que se refere a custos computacionais. Uma alternativa, não numérica, seria a utilização de sistemas analógicos (2) que infelizmente dependem de instrumental e formação pouco comuns ao setor de química. No que diz respeito à exatidão, consegue-se excelentes resultados (1%) com integrações numéricas, ficando os sistemas analógicos e os métodos estatísticos na faixa de 1 — 5% de erro médio. Este trabalho tem por objetivo sugerir uma maneira alternativa, de baixo custo computacional, baseada em métodos de Monte Carlo.

As simulações estatísticas surgiram em 1949 com o artigo "The Monte Carlo Method" de J. Von Newman e S. Ulam (3). Inicialmente foram estritamente aplicados a problemas não determinísticos como fluxo de neutrons, integração numérica de áreas e volumes, simulação de trânsito, etc.

Entretanto, na última década, multiplicou-se o número de aplicações a problemas não aleatórios regidos por leis definidas. Entre estes citamos aplicações à cinética de processo físicos (condensação e evaporação), fendô-

meno de crescimento (cristais), superfícies (crescimento de micelas), mecanismo de reações e qualquer outro fenômeno ligado à Termodinâmica Estatística.

No âmbito da cinética química, a primeira aplicação do Método de Monte Carlo surgiu em 1963 (4) com o artigo de Schaad. No artigo, Schaad imaginou um grande reticulado que supostamente representaria a seção reta de um meio reacional. Neste reticulado existiriam moléculas previamente localizadas, sendo então geradas variáveis aleatórias que atingindo estas "moléculas" gerariam um evento positivo, com consumo de reagentes e formação de produtos. Não atingindo, eram apenas contabilizadas sem maiores efeitos. A sucessão de eventos gera uma curva da concentração das espécies versus o número de eventos, uma variável proporcional ao tempo, segundo Schaad.

Schaad, naquele artigo, pode aplicar seus cálculos a um bom número de sistemas, em particular o mecanismo (i), obtendo erros entre 1% e 5% dependendo do tamanho da matriz utilizada. Tem contra si a dificuldade de se construir algoritmos genéricos e seu alto custo computacional. Para o mecanismo citado, Schaad necessitou de 45 min de CPU em um IBM 7072 que é um tempo proibitivo para sistemas tão simples.

Para trabalhos quantitativos com erros desejados no intervalo 1 — 5%, muitas alternativas têm sido utilizadas para diminuir o tempo de solução no contexto deste método. Vários trabalhos, Moebs (8, 9) dão conta desta necessidade específica e muitos outros enfatizam características gerais dos métodos de Monte Carlo aplicados à química, Foglio (7) e Moebs (8, 9), Dixon (5), Rabino-vitch (6).

Este trabalho procura apresentar a comunidade uma técnica, bem como seu algoritmo, de grande utilidade para o ensino e pesquisa não só porque é simples e facilmente implementável em computadores de médio e pequeno porte como também porque é extremamente rápida e permite o estudo de qualquer mecanismo complexo. Ainda no desenvolvimento deste trabalho foram incorporadas algumas modificações no procedimento de integração utilizado por Moebs (9). Foi ainda realizada uma avaliação mais criteriosa do erro do método, não apresentada em quaisquer dos trabalhos citados (3) — (8).

### O Método de Moebs

Fundamentalmente o problema consiste em se resolver um conjunto de equações diferenciais acopladas na forma:

$$2) \quad \frac{D[C_i]}{dt} = \sum_{\alpha=1} n_{\alpha} k_{\alpha} [C_{j\alpha}]^{O_{j\alpha}} \dots [C_{n\alpha}]^{O_{n\alpha}}$$

onde  $\alpha$  é uma etapa elementar qualquer  $k_{\alpha}$  a velocidade específica desta etapa,  $C_{j\alpha}$  a concentração da  $j$ -ésima espécie desta etapa e  $O_{j\alpha}$  sua respectiva ordem. A soma é estendida por todas as etapas que contenham a espécie

$i$ , sendo  $n$  o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  na  $\alpha$ -ésima etapa. Este coeficiente é positivo se  $i$  for produto nesta etapa e negativo se reagente.

Ao invés de integrarmos tais equações podemos simulá-las pelo método de Monte Carlo, interpretando a velocidade de uma etapa particular.

$$3) \quad v_{\alpha} \doteq k_{\alpha} [C_{j\alpha}]^{O_{j\alpha}} \dots [C_{n\alpha}]^{O_{n\alpha}}$$

como a "probabilidade relativa" desta reação elementar ocorrer. É claro que ao adotarmos esta linha, perdemos deliberadamente a descrição temporal, que entretanto pode ser recuperada posteriormente pela integração da expressão:

$$v_{\alpha} = \frac{d}{dt} [C_{i\alpha}]$$

Logo

$$4) \quad \int_{t_0}^{t_f} dt = \int_{[C_{i\alpha}]_0}^{[C_{i\alpha}]_f} \frac{d[C_{i\alpha}]}{v_{\alpha}}$$

que é válida desde que  $C_{i\alpha}$  decaia somente devido à etapa  $\alpha$  em questão. Dentro desta restrição pode-se reintegrar a expressão (3) obtendo-se, a um baixo custo computacional, o tempo e a concentração das espécies presentes na simulação, dadas as velocidades específicas de cada etapa.

Duas grandes vantagens deste método são; primeiro o tempo computacional cresce linearmente com o número de etapas do mecanismo, contrariamente ao que ocorre com as integrações numéricas; segundo, a facilidade em incorporar-se, sem grande esforço, subrotinas específicas permitindo o acompanhamento direto de propriedades do sistema proporcionais à concentração, tais como espectros de infravermelho (IV), ultravioleta (UV) e ressonância magnética nuclear (RMN), ou ainda medidas elétricas, condumétricas, etc.

O algoritmo básico é pois:

- a) Lêem-se as reações e as concentrações das espécies. todas as concentrações são discretizadas proporcionalmente com a maior delas valendo IMAX, um parâmetro de leitura.

Repete-se as etapas b), c) por um certo número de vezes, que designaremos daqui por diante de IPRINT.

- b) Calculam-se as velocidades de cada etapa elementar  $v_i$ , expressão 3. Determina-se a velocidade máxima, subseqüente normalizando-se as velocidades  $v_i$  em relação à  $v_{\max}$ .

$$v_i^{\text{real}} = v_i / v_{\max}$$

Repete-se o item c) ao longo de cada etapa do mecanismo.

c) Para cada etapa do mecanismo gera-se um número aleatório entre 0 e 1. Se  $v_i$  for menor que este número o evento não se realiza e a simulação prossegue com outra etapa. Se entretanto  $v_i$  for maior que este número, verifica-se a existência de reagentes em quantidades suficientes e, em caso positivo, realiza-se a transferência de um certo número de elementos (IDEL) dos reagentes para os produtos, respeitado o balanço de massa do sistema. Deste modo, para reagentes tem-se

$$N_{i\alpha} = N_{i\alpha} - IDEL * a_{i\alpha}$$

sendo  $N_{i\alpha}$  a quantidade de elementos do  $i$ -ésimo reagente e  $a_{i\alpha}$  o seu respectivo coeficiente estequiométrico. Já para os produtos tem-se

$$N_{j\alpha} = N_{j\alpha} + IDEL * b_{j\alpha}$$

onde os termos possuem significado análogo à equação acima.

d) Ao final de IPRINT simulações em todo o mecanismo, procura-se a etapa que gere o menor erro na integração, i.é., a etapa que possua a menor variação de velocidade e maior consumo de reagente, portanto o maior valor de:

$$\frac{\Delta V}{V_{\text{médio}}} = \frac{V_{\alpha}(\text{IPRINT}) - V_{\alpha}(1)}{V_{\alpha}(\text{IPRINT}) + V_{\alpha}(1)}$$

e) Tendo-se obtido a etapa que preenche os requisitos do item d) é realizada a integração numérica do tempo. A diferença básica deste trabalho e o de Moebis reside nesta etapa. Enquanto Moebis integrava o inverso da velocidade, usando Runge-Kutta de 4ª ordem, nós preferimos interpolar um polinômio do tipo:

$$Y = ax^n + bx^{n-1} + \dots + k$$

com a técnica dos mínimos quadrados. Admitimos que se o método gera resultados em torno de uma média o mesmo ocorrerá com a função  $\frac{1}{V}$ . Portanto esperam-se melhores resultados ajustando-se este polinômio e posteriormente integrando-o analiticamente, do que integrá-lo diretamente como feito por Moebis. Denominaremos o grau do polinômio, por METHOD daqui por diante.

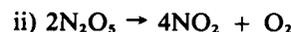
f) Ao final da integração são impressos o tempo e as concentrações retornando-se ao item b) até que algum critério de parada seja acionado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Implementamos um problema em linguagem FOR-

TRAN capaz de trabalhar com até 25 espécies e 50 etapas elementares, aplicável a *qualquer expressão de velocidade*, inclusive com reações em fluxo. O programa está preparado para ajustar qualquer polinômio até sexto grau e neste trabalho estuda-se o erro associado ao tamanho (IMAX) e ao método (METHOD) empregado.

Iniciamos o estudo do erro gerado por tais simulações examinando uma das mais simples das reações cinéticas, a decomposição de primeira ordem:



com velocidade específica de  $k = 0,2028 \cdot 10^{-2} \text{seg}^{-1}$ . A existência de apenas uma etapa elementar torna equivalente este modelo ao de Schadd (1) e Foglio (4) tendo em vista a normalização de todas as velocidades (etapa b) em relação à velocidade inicial. Dada esta similaridade espera-se um erro menor do que aquele gerado pela aplicação deste método a sistemas maiores.

Com efeito, observam-se alguns resultados curiosos. Na tabela 1 pode ser visto o erro percentual médio obtido pela comparação do resultado da simulação e cálculos teóricos.

TABELA 1

Erros percentuais médios para a reação;  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ , METHOD é o grau do polinômio interpolador. Se METHOD = 0 indica o uso de integração gráfica. IMAX define o número de elementos de concentração utilizados na discretização

METHOD	0	1	2	3	4	5
IMAX						
100	28,31	0,75	0,43	0,43	0,81	6,57
200	14,01	0,18	0,00	0,01	0,11	0,68
700	5,34	0,01	0,00	0,00	0,50	0,47

$$5) \quad \bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{y_i - y_{\text{teo}}}{y_{\text{teo}}} \right\} \times 100$$

O resultado para erros percentuais absolutos.

$$6) \quad |\bar{\epsilon}| = \frac{1}{N} \sum ||(y_i - y_{\text{teo}})/y_{\text{teo}}|| \times 100$$

segue o mesmo comportamento.

Percebe-se nos resultados uma grande tendência do método em gerar pequenos erros quando ajustados por um polinômio de baixo grau. Isto se deve basicamente ao fato da distribuição ser de natureza estatística e portanto oscilante em torno de uma média. Isto faz com que ao ajustar-se um polinômio de maior liberdade, este se amoldará à curva gerando erros, contrariamente ao polinômio de baixo grau que o vê como uma média. A este efeito soma-se o fato de a distribuição não ser usualmente linear e a conjunção destes torna o polinômio de grau 2 o melhor polinômio interpolar neste caso.

Na figura 1 vê-se o gráfico obtido para as condições em que  $[N_2O_5]_0 = 0,1M$  e as demais zero. As curvas são indistinguíveis.

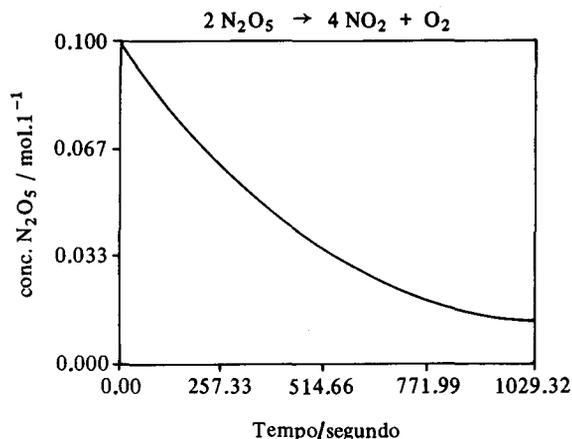
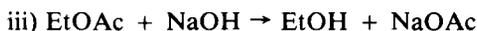


Figura 1. Resultado obtido para a simulação da reação ii) nas situações em que  $[N_2O_5]_0 = 0,1M$ , METHOD = 2, IMAX = 1000

Resultados qualitativamente semelhantes foram obtidos para um segundo caso de reação elementar:



a hidrólise do acetato de etila, de segunda ordem e de constante  $k = 1,097$  (moles min/litro)<sup>-1</sup>. A Tabela II, mostra o erro médio percentual para as várias simulações realizadas.

TABELA 2

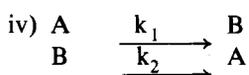
Erros percentuais médios para a reação  $EtOAc + NaOH \rightarrow EtOH + NaOAc$

METHOD	0	1	2	3	4	5
IMAX						
100	5,65	0,01	0,00	0,00	1,44	2,6
200	3,33	0,00	0,00	0,00	0,42	0,19
700	1,03	0,00	-	0,00	0,02	-

Novamente as mesmas conclusões extraídas da reação ii) aqui se aplicam. Observa-se uma diminuição do erro com tamanho da simulação e uma forte tendência aos menores erros situarem-se com METHOD igual a 2 ou 3. Novamente nos eximinos de mostrar a tabela correspondente ao erro percentual absoluto, tendo em vista que ela mostra as mesmas tendências básicas já levantadas.

A figura II mostra o resultado obtido por nossa simulação. Ainda neste caso a curva teórica e a nossa simulação estão justapostas.

Ainda na fase dos mecanismos simples foi estudado o mecanismo genérico:



com  $k_1 = 4,0 \text{ min}^{-1}$  e  $k_2 = 6,0 \text{ min}^{-2}$

Para este mecanismo, em virtude de A (ou B) não poder ser escrito como fruto de apenas uma etapa (equação 4), esperava-se a priori que a integração do tempo não funcionasse adequadamente. De fato, se reproduzíssemos aqui a tabela de erros notaríamos que o menor destes situariam-se na faixa de 7,91% não importando o tamanho (IMAX) da simulação.

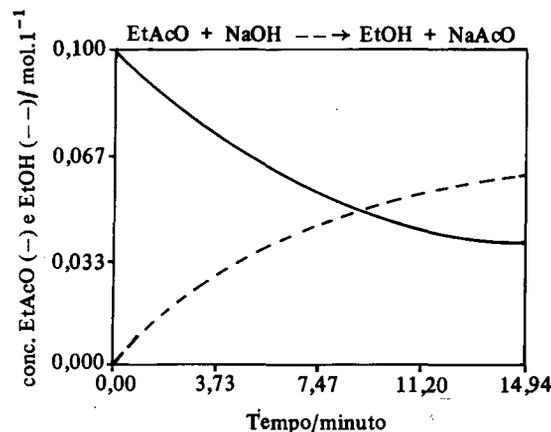


Figura 2. Resultado de nossas simulações para a reação  $EtOAc + NaOH \rightarrow EtOH + NaOAc$  nas condições  $[NaOH]_0 = [EtOAc]_0 = 0,1$  IMAX = 10.000 e METHOD = 2.

Neste caso, por uma particularidade do programa ele integra:

$$7) \frac{d(A)}{dt} = -k_1 (A)$$

e não:

$$8) \frac{d(A)}{dt} = -k_1 (A) + k_2 (B)$$

Deste modo é necessário seguir uma linha alternativa, que preserve o algoritmo e diminua o erro associado. Uma maneira de se atacar o problema é introduzir uma reação, sem qualquer relação com as demais, e tomar-se sempre esta a integrar. Escolhendo a reação como sendo de ordem zero a integração fica facilitada se tornando desnecessário o ajuste. Para o mecanismo iv) acrescentou-se uma "reação relógio" de const<sup>e</sup> 0,3 moles/litro.min cujos resultados estão apresentados na tabela III.

Embora os resultados flutuassem livremente, sempre se mantiveram com erros abaixo de 1%. Assim sendo, a técnica "reação relógio" será exaustivamente utilizada daqui ao final deste artigo, sempre que se souber que, a priori, a integração fornece maus resultados.

A figura III mostra os resultados de nossa simulação para o mecanismo iv).

TABELA 3

Erro percentual médio e erro percentual médio absoluto para a reação  $A \rightleftharpoons B$ ; acompanhada por uma reação relógio com  $k = 0,30$  moles/litro.min.

IMAX	erro médio %	erro absoluto % médio
100	0,43	0,88
200	0,30	0,56
700	0,66	0,69
1000	0,25	0,39

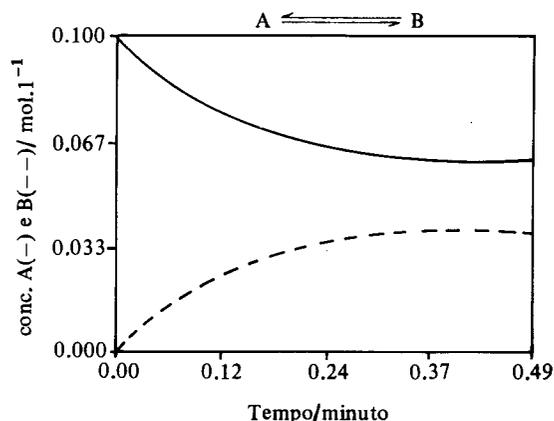
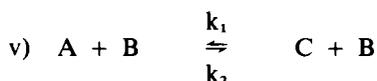


Figura 3. Resultado de nossa simulação para a reação  $A \rightleftharpoons B$ , acompanhada com reação relógio, para a condição em que  $IMAX = 10.000$ .

Os mesmos comentários acima se aplicam no estudo da reação de segunda ordem reversível.



com  $k_1 = k_2 = 1,0$  litro/mol.seg.

O cálculo feito da maneira usual gera erros altos e comportamento não regular. Porém, se analisado com a técnica da "reação relógio" gera resultados razoáveis como mostra a tabela IV.

Os resultados obtidos permitem-nos aplicar o método a sistemas mais complexos procurando analisar o erro obtido por estas simulações.

TABELA 4

Erros médios percentuais na simulação da reação  $A + B \rightleftharpoons C + D$  para a técnica da "reação relógio". Os resultados obtidos fizeram uso de  $IMAX = 10.000$ .

IMAX	erro médio %	erro médio absoluto %
100	2,80	2,93
200	0,74	1,73
1000	0,09	0,82

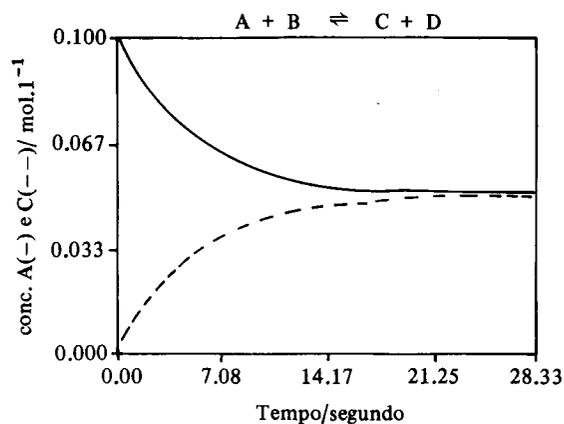
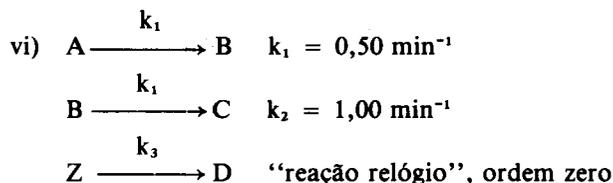


Figura 4. Nossos resultados para a simulação da reação  $A + B \rightleftharpoons C + D$  com  $IMAX = 10.000$ .

Vejamos, por exemplo, o mecanismo vi):



Este mecanismo foi estudado segundo vários tamanhos de simulação ( $IMAX$ ) e dois valores da constante de reação para a "reação relógio",  $k_3 = 0,035$  moles/litro.min, para a simulação em que  $(A)_0 = 0,1M$  e as demais iguais a zero.

A tabela V mostra os resultados obtidos para as simulações acima mencionadas.

TABELA 5

Tabela do erro percentual absoluto para cada espécie A, B e C estando fora do parêntese as simulações  $c/k_3 = 0,035$  moles/litro.min. Na coluna da direita o tempo de CPU gasto para cada simulação.

IMAX	A	B	C	CPU (seg)
1.000	(4,75)	(3,37)	(2,73)	14
	3,02	2,23	2,32	15
10.000	(5,75)	(3,13)	(4,26)	97
	2,89	2,51	2,45	103
30.000	(5,66)	(3,04)	(3,62)	312
	2,52	2,27	2,23	318

Algumas evidências ficam claras: a primeira diz respeito ao tempo de computação que cresce linearmente com o tamanho do mecanismo; a segunda consiste na escolha da constante de velocidade para a "reação relógio". Quando mal feita esta escolha pode gerar um acentuado erro (>5%) e resultados não regulares).

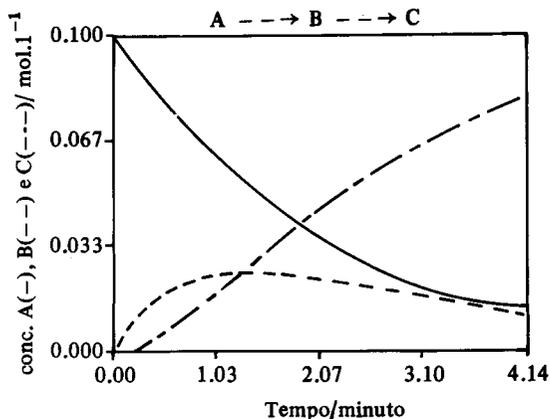


Figura V. Nossos resultados para a simulação do mecanismo v). Utilizou-se IMAX = 10.000.

Finalmente terminando esta já extensa lista de pequenos mecanismos voltamos ao mecanismo i) de Pearson et al. (3). Obtiveram-se duas simulações de caráter didático, para situações onde  $k_2 \gg k_1$ ,  $k_3$  estudando por Pearson (3) e Schaad (1) e outra na qual  $k_1 \gg k_2$ ,  $k_3$ . Não foi calculado o erro destas simulações mas acredita-se ser menor que 5% como esperado no contexto deste método.

As figuras VI e VII mostram nossos resultados.

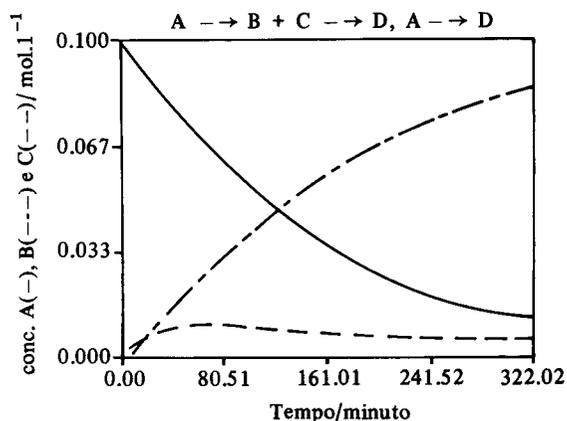


Figura 6. Nossos resultados para simulação do mecanismo i) de Pearson nas condições  $k_1 = 0,0044 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 2,96 \text{ (mols. min)}^{-1}$ ,  $k_3 = 0,0021 \text{ min}^{-1}$ .

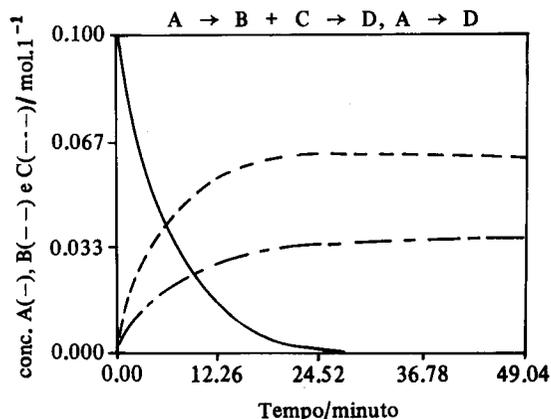


Figura 7. Nossos resultados para as condições  $k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,01 \text{ (moles min)}^{-1}$ ,  $k_3 = 0,05 \text{ min}^{-1}$ .

## CONCLUSÕES

O método apresentado é de grande utilidade, particularmente quando exatidão melhor que 1% não é desejada. Neste contexto, recomenda-se o uso deste algoritmo ou de simulações analógicas. Para cálculos mais sofisticados pensa-se em desenvolver software baseado em integrações numéricas em um curto intervalo de tempo que permitam dispor à comunidade maneiras diversas e adequadas para solução de seus problemas em laboratório, pesquisa ou sala de aula. Cópias do algoritmo, em listagens, ou em fita estão a disposição dos interessados, bastando para isto que os mesmos entrem em contato com o autor. Espera-se que tal programa possa trazer facilidades no aprendizado e trabalho com Cinética Química, sendo barato e de fácil manuseio a qualquer pessoa.

## AGRADECIMENTOS

Todos os cálculos foram realizados na sede do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) em projeto do Prof. M.A. Chaer (UFRJ). Agradecemos portanto ao CNPq, LNCC, ao Prof. M.A. Chaer pela disponibilidade computacional e pela revisão do artigo, estendendo os agradecimentos pela revisão à Prof.<sup>a</sup> Kátia Maria Pinto Guedes de Oliveira (UFF). Os trabalhos de datilografia, sempre preciosos, foram realizados por J.M. Felisberto, Marcus Vinicius, M. Valente e Graça Feitosa.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 Pearson, R.G.; King, L.C.; Langer, S.H.; *J. Am. Chem. Soc.* (1951) 73, 4149.
- 2 Grinswold, R.; Harrgh, J.F.; *J. Chem. Ed.* (1968) 45, 576.
- 3 Metropolis, N.; Ulam, S.; *J. Amer. Statistical Assoc.* (1949) 44 (247), 335.
- 4 Schaad, L.J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1963) 85, 3588.
- 5 Dixon, D.A.; Shafer, R.H.; *J. Chem. Ed.* (1973) 50, 649.
- 6 Rabinovitch, B.; *J. Chem. Ed.* (1969) 46, 268.
- 7 A. Foglio P.; Lazzarini E.; *J. Chem. Ed.* (1974) 51, 336.
- 8 Moebis, W.D.; *J. Chem. Ed.* (1976) 53, 506.
- 9 Moebis, W.D.; *Mathematical Biociences* (1974) 22, 113.
- 10 Sobol, I.; "O Método de Monte Carlo", Ed. Mir. Moscou (1983).