

Modelagem da reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce, em regime de fluxo. Comparação dos modelos Field-Boyd e GTF

Priscilla B. Machado¹ (IC), Roberto B. Faria^{2*} (PQ)

¹Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

²Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro *faria@iq.ufrj.br

Palavras Chave: reações oscilantes, bromato, modelagem.

Introdução

O sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce é uma das variantes do sistema oscilante Belousov-Zhabotinsky, que usa ácido malônico ao invés do ácido oxálico. Oscilações em regime de batelada foram observadas inicialmente por Noszticzius¹ e, posteriormente, por Field e Boyd.² Em regime de fluxo a primeira observação foi feita por Pereira e Faria³.

Até hoje, o único modelo mecanístico para o sistema título é o de Field e Boyd (FB),² sendo o de Györgyi, Turányi e Field⁴ (GTF) considerado o mais completo para o sistema BZ com ácido malônico ou oxálico, mas sem acetona.

Assim, o presente trabalho relata a modelagem inédita, na condição de fluxo, do sistema título, empregando o modelo FB (composto por 23 equações e 15 espécies independentes) e um novo modelo, baseado no modelo GTF, contendo 26 equações e 16 espécies independentes. Esse novo modelo (GTF*) foi construído acrescentando-se as reações da acetona do modelo FB ao modelo GTF.

As equações diferenciais que descrevem os modelos foram integradas pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem codificado em Turbo Pascal, permitindo calcular a absorvância produzida pelo Ce⁴⁺ em 340 nm ($\epsilon = 5098 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Resultados e Discussão

As Figs. 1 e 2, apresentam os resultados dos modelos FB e GTF* considerando-se, como indicado no trabalho experimental³, que todo o Ce estava na forma Ce³⁺. A comparação com os resultados experimentais³ (não mostrado) em 340 nm, mostrou um melhor desempenho do modelo FB que apresentou oscilações com formato, frequência e amplitude idênticas às experimentais, apesar de ter sido necessário alterar algumas concentrações dos reagentes em relação aos valores experimentais, a saber: bromato de 0,01 para 0,018 M; ácido oxálico de 0,025 para 0,0205 M; acetona de 0,112 para 0,055 M. O modelo GTF* (Fig. 2) apresentou um formato de oscilação bem diferente do experimental, tendo sido necessário aumentar a concentração de bromato para 0,047 M. Esse resultado é surpreendente, a princípio, pois o modelo GTF* usa valores experimentais para

várias constantes de velocidade, diferentemente dos valores estimados empregados no modelo FB.

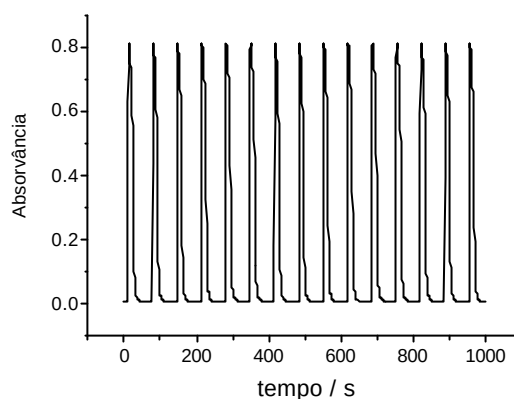


Figura 1. Modelo Field e Boyd (FB).

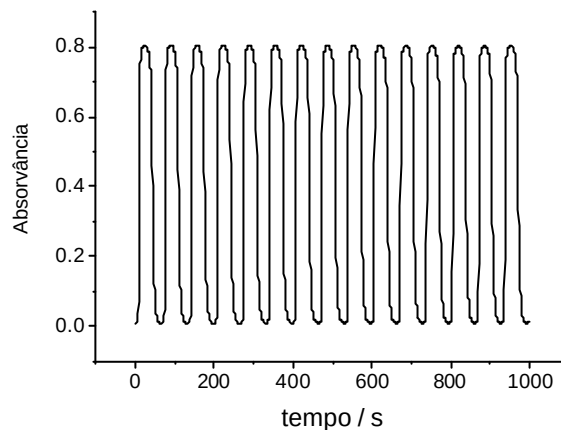


Figura 2. Modelo GTF modificado (GTF*).

Conclusões

FB continua sendo o melhor modelo para sistemas oscilantes com ácido oxálico e acetona, em fluxo.

Agradecimentos

PIBIC-CNPq-UFRJ e CNPq.

¹ Noszticzius, Z. *Magy. Kem. Foly* **1979**, 85, 330.

² Field, R. J.; Boyd, P. M. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3707.

³ Pereira, J. A M.; Faria, R. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 976.

⁴ a) Györgyi, L.; Turányi, T.; Field, R. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7162; b) Turányi, T.; Györgyi, L.; Field, R. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1931.