

Novo modelo mecanístico para a reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce, em regime de fluxo.

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, modelagem, regime de fluxo.

Introdução

O sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce é uma das variantes da reação Belousov-Zhabotinsky. Oscilações em regime de batelada foram observadas inicialmente por Noszticzius¹ e, posteriormente, por Field e Boyd.² Em regime de fluxo, a primeira observação experimental foi feita por Pereira e Faria³ e a primeira modelagem cinética por Machado e Faria⁴.

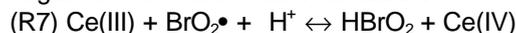
A modelagem, porém, feita a partir do modelo GTF⁵, acrescentando-se as reações envolvendo acetona do modelo FB², produziu um padrão de oscilação bem diferente do experimental⁴.

Assim, este trabalho apresenta um novo modelo mecanístico para a reação título o qual corresponde a um avanço significativo do nosso modelo anterior, uma vez que agora os resultados experimentais são reproduzidos corretamente.

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

Resultados e Discussão

Nosso ponto de partida foi o modelo GTF⁵, considerado o mais completo para o sistema BZ, mas sem acetona. Além de incluímos as reações envolvendo acetona do modelo FB², alteramos as seguintes constantes de velocidade:

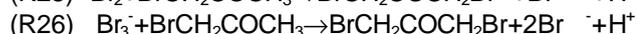
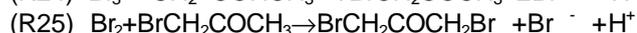
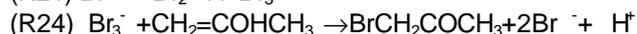
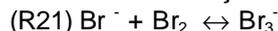


k_7 de $6,2 \times 10^4$ para $6,2 \times 10^8$ e k_{-7} de 7×10^3 para 2



k_9 de 10 para 2,2

e retiramos as reações da espécie tribrometo, Br_3^- :



produzindo um novo modelo com 22 reações e 14 espécies independentes.

A Fig. 1 é o resultado do modelo anterior para: $[\text{bromato}] = 0,047\text{M}$, $[\text{ac.oxálico}] = 0,025\text{M}$, $[\text{acetona}] = 0,112\text{M}$, $[\text{Ce(III)}] = 0,001\text{M}$, $[\text{H}^+] = 1,432\text{M}$. A Fig. 2 é o resultado do novo modelo, exceto para $[\text{bromato}]$

$= 0,01\text{M}$, cuja concentração é agora igual à experimental⁴. A comparação com os resultados experimentais (não mostrados), em 340 nm, mostra excelente concordância em amplitude, frequência e formato das oscilações para o novo modelo.

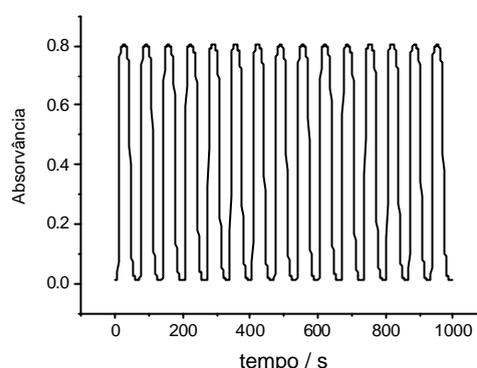


Figura 1. Modelo anterior baseado no GTF/FB.

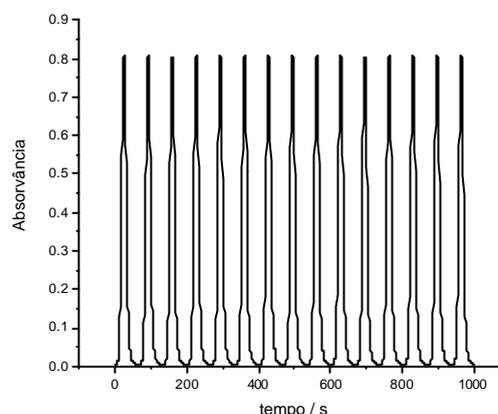


Figura 2. Novo modelo. Ver concentrações no texto.

Conclusões

Foi construído um novo modelo mecanístico para o sistema título, o qual reproduz corretamente os resultados experimentais.

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 Machado, P. B.; Faria, R. B. **2006**, 29^a RASBQ, Painel FQ-007.
- ⁵ Györgyi, L.; Turányi, T.; Field, R.J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7162.