

Cinética do estágio inicial da reação clorato-cloreto. Determinação das ordens do clorato, cloreto e H^+ em 250 nm.

Ricardo J. R. Ferreira¹ (FM), Carlos E. S. Côrtes² (PQ) e Roberto B. Faria^{1*} (PQ)
e-mail:faria@iq.ufrj.br

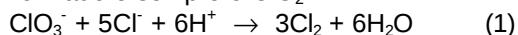
¹Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFRJ

²Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFF

Palavras Chave: cinética, clorato, ClO_2

Introdução

A importância comercial da reação clorato-cloreto deve-se ao seu uso na produção do ClO_2 , empregado no branqueamento da polpa de celulose e, mais recentemente, no tratamento de água tanto industrial quanto municipal. Apesar conhecida desde o início do século XX^{1,2}, esta reação não teve ainda o seu mecanismo devidamente desvendado. Até recentemente acreditava-se que os produtos da reação dependiam da razão entre os reagentes³ podendo formar cloro em excesso de cloreto, Eq. (1), ou cloro e ClO_2 em excesso de clorato, Eq. (2). Nossos resultados⁴ mostraram, porém, que independentemente da razão dos reagentes, o produto formado é sempre o ClO_2 .



Nos estudos cinéticos descritos na literatura³, sempre chamou a atenção a ordem elevada do H^+ , entre 11 e 14. Neste caso, mostramos⁵ que o H^+ tem ordem 4 e que valores mais altos devem-se a participação do íon perclorato.

Na presente comunicação apresentamos os resultados para as ordens do clorato, cloreto e H^+ , medidas antes do período de indução (também por nós descoberto), acompanhando a reação em 250 nm. Os experimentos foram realizados a 25 °C utilizando-se a técnica de fluxo interrompido ("stopped-flow") e o espectrofotômetro HI-TECH SF-61DX2.

Resultados e Discussão

Em trabalhos anteriores relatamos que a banda do ClO_2 , centrada em 359 nm, só aparece após um pequeno período de indução. Por outro lado, a observação em 250 nm, onde o ClO_2 já não absorve, não apresenta este período de indução, permitindo concluir que neste λ estamos observando o estágio inicial da reação clorato-cloreto. Diversas espécies absorvem nesta região, podendo-se atribuir a absorvância em 250 nm ao Cl_2O_2 , ClO , Cl_2O e mesmo ao ozônio⁶. Assim, passamos a investigar o comportamento desta reação em 250 nm com a finalidade de determinar qual intermediário é formado.

Através de um conjunto de experimentos nos quais a concentração de clorato foi variada de 0,2 a 1,0 M,

mantendo-se $[HCl] = 1,9$ M, determinou-se a ordem do clorato através de um gráfico $\log [ClO_3^-] \times \log v_0$, onde v_0 é a velocidade inicial da reação em 250 nm. Procedimentos idênticos foram repetidos para a determinação da ordem do H^+ ($1,5 < [H^+] < 1,9$ M) e do cloreto ($1,9 < [Cl^-] < 2,7$), obtendo-se:

λ /nm	Ordens de reação		
	clorato	cloreto	H^+
250	1,36	3,63	4,03 (este trabalho)
358	1,66	3,45	4,01 (ref. 4)

Como se observa, as ordens obtidas não diferem muito daquelas determinadas anteriormente⁴ acompanhando-se a formação do ClO_2 em 358 nm, medindo-se as velocidades "iniciais" após o período de indução. Isto sugere que em ambos os casos (formação do ClO_2 e formação do intermediário observado em 250 nm) as leis de velocidade são complexas, com mais de um termo, devendo os mecanismos envolver caminhos de reação paralelos.

Quanto ao intermediário cuja formação se observa em 250 nm, dada as ordens fracionárias observadas, é possível que estejamos diante da formação de mais de um intermediário, dentre os quais os já citados Cl_2O_2 , ClO , Cl_2O e O_3 .

Conclusões

A determinação em 250 nm das ordens do clorato, cloreto e H^+ para a reação clorato-cloreto, permitiu que estas fossem determinadas com maior precisão, pois neste comprimento de onda não ocorre o período de indução verificado ao se acompanhar a formação do ClO_2 em 358 nm. Por outro lado, estes resultados ainda não permitiram elucidar o mecanismo da reação.

Agradecimentos

CNPq

¹ Sand, J. Z. *Phys. Chem.* **1905**, 50, 465.

² Luther, R. e MacDougall, F. H. *Z. Phys. Chem.* **1906**, 55, 477.

³ Crisci, P. e Lenzi, F. *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 2552.

⁴ Ferreira, J.R.F.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 28ª Reunião Anual SBQ, 2005. Painel QI-143.

⁵ Ferreira, J.R.F.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 13^o BMIC, 2006. Painel 203.

⁶ Trolier, M.; Mauldin III, R.L.; Ravishankara, A.R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4896.