

Participação efetiva do íon bissulfato na reação clorato-cloreto.

Guilherme P. Silva¹ (PG), 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

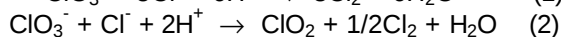
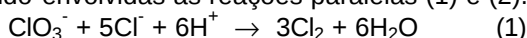
²Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFF

Palavras Chave: cinética, clorato, ClO₂, sulfato, bissulfato.

Introdução

Dentro das atuais preocupações ambientais, a utilização comercial do dióxido de cloro tem ganhado força visto que a sua utilização traz vantagens sobre o Cl₂ por formar menos compostos orgânicos clorados.^{1,2} Dentre suas principais aplicações destacam-se o tratamento e purificação de águas, o clareamento de gorduras e principalmente, o clareamento de polpa de celulose preservando a resistência mecânica da mesma, diferentemente do Cl₂.² Dentre as principais formas de produção industrial do ClO₂ destaca-se a reação clorato-cloreto em meio fortemente ácido.¹

Apesar desta reação ser conhecida desde o início do século XX^{3,4} o seu mecanismo ainda não foi totalmente desvendado. Nossos primeiros resultados⁵ mostram que independentemente da razão dos reagentes, o ClO₂ é sempre formado, estando envolvidas as reações paralelas (1) e (2).



O que mais chama a atenção na literatura sobre os estudos cinéticos desta reação é a elevada ordem do H⁺, geralmente entre 11 e 13. Nossos estudos cinéticos mostram, porém, que a ordem do H⁺ é 4 e que o íon perclorato participa efetivamente da reação⁵. Dessa forma, mostramos que a ordem entre 11 e 13 do H⁺ (segundo a Eq. (3)^{3,4}) é falsa pois inclui o efeito catalítico do íon perclorato, até então suposto ser um íon inerte nesta reação.

$$\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = [\text{ClO}_3^-]^a [\text{Cl}^-]^b [\text{H}^+]^c \quad (3)$$

(a=1-2, b=2, 11<c<13)

Pelo fato de que a mesma alta ordem do íon H⁺ (Eq. 3) foi observada tanto em meio de HClO₄ quanto de H₂SO₄, surgiu a suspeita de que o íon bissulfato pudesse participar da reação clorato-cloreto, da mesma forma que o perclorato, de tal maneira que o efeito catalítico observado quando utilizamos HClO₄ deveria ser observado também nos experimentos com H₂SO₄, cujos resultados são então apresentados nesta comunicação.

A reação foi acompanhada em 358 nm (λ_{max} do ClO₂), empregando-se a técnica de fluxo interrompido (stopped-flow) utilizando-se o espectrofotômetro HI-TECH SF-61DX2, a 25°C±0,1. Os valores de velocidade inicial foram obtidos após o pequeno período de indução apresentado pela reação.

Resultados e Discussão

Foram realizados experimentos, substituindo-se quantidades equimolares de HCl por H₂SO₄, mantendo-se constante a concentração de H⁺ em 3,8 M. Como o meio é fortemente ácido, pode-se considerar o H₂SO₄ como monoprótico, pK_{a2}=1,92.

Tabela 1: Velocidades iniciais ([clorato] = 0,2112 M)

HCl /M	H ₂ SO ₄ /M	v ₀ /10 ⁻⁵ M.s ⁻¹
3,80	0,00	7,87
3,6	0,2	7,83
3,4	0,4	8,03
3,2	0,6	7,29
3,0	0,8	7,25
2,8	1,0	8,07
2,6	1,2	9,03
2,4	1,4	8,91
2,2	1,6	9,25
2,0	1,8	9,54
1,8	2,0	8,56
1,6	2,2	9,46
1,4	2,4	9,24
1,2	2,6	8,80
1,0	2,8	8,27

Uma vez que os valores de velocidade inicial não mostraram qualquer variação sistemática significativa, verificamos que o íon bissulfato substitui o íon cloreto na reação clorato-cloreto, dentro da faixa de concentrações estudada.

Conclusões

Tal como observado para o íon perclorato⁵, o íon HSO₄⁻ também atua na reação clorato-cloreto como um catalisador.

Agradecimentos

FAPERJ, FINEP, CNPq

¹ Büchel, K.H.; Moretto, H.-H.; Woditsch, P. *Industrial Inorganic Chemistry*, 2a. ed., 2003, Weinheim: Wiley-VCH.

² Deshwal, B.R.; Lee, H.-K. *J. Harz. Mat. B* 2004, 108, 173.

³ Sand, J. Z. *Phys. Chem.* 1905, 50, 465.

⁴ Luther, R. e MacDougall, F. H. *Z. Phys. Chem.* 1906, 55, 477.

⁵ Ferreira, J.R.F.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 28ª Reunião Anual da SBQ, 2005. Paineis QI-143.