

Modelagem da reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce, em batelada.

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, integração numérica, modelagem.

Introdução

O sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce é uma das variantes da reação Belousov-Zhabotinsky. As primeiras observações de oscilações, em regime de batelada, foram feitas 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.

O presente trabalho relata a modelagem inédita, na condição de batelada, do sistema título, empregando os modelos FB² (composto por 23 equações e 16 espécies independentes) e GTF*, por nós desenvolvido⁴, baseado no modelo GTF⁵, contendo 26 equações e 17 espécies independentes, ao qual foram acrescentadas as reações envolvendo acetona do modelo FB².

As equações diferenciais que descrevem o mecanismo da reação foram integradas por dois métodos diferentes. O primeiro foi o método de Runge-Kutta de 4ª ordem, codificado em Turbo Pascal e o segundo o método "ode23s" para resolução de sistemas de equações diferenciais rígidas do Matlab.

Resultados e Discussão

As Figs. 1 e 2 apresentam os resultados com os modelos FB e GTF*, para $\lambda = 318$ nm, usando as concentrações experimentais²: $[\text{BrO}_3^-] = 0,016\text{M}$, $[\text{Ce(III)}] = 0,00024\text{M}$, $[(\text{COOH})_2] = 0,009\text{M}$ e $[\text{H}^+] = 1,0\text{M}$. Pela Fig. 1 observa-se que o modelo FB não reproduz os resultados experimentais (que são semelhantes à curva da Fig. 2), independentemente do integrador usado. É interessante notar que os autores do modelo GTF⁵ ao citar a mesma figura do artigo FB², indicam que $[\text{H}^+]$ deve ser 1,29 M e não de 1,0 M como indicado no artigo original², e que para se observar o período de indução é necessário ajustar a concentração inicial de brometo, sugerindo que eles já haviam detectado discrepâncias com o modelo FB.

Com isso, decidimos verificar todas as figuras do artigo FB². Como resultado temos que para as 3 figuras mais importantes do artigo, o modelo FB não

produz os resultados publicados. Já o modelo GTF* produz os resultados corretos.

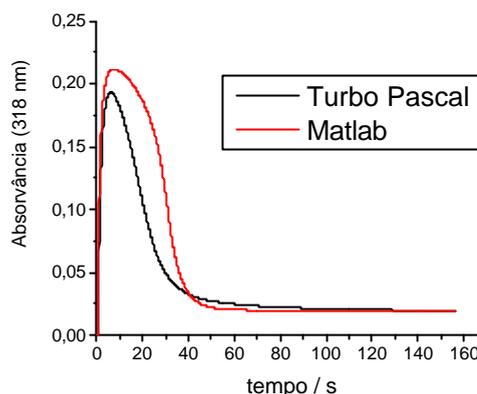


Figura 1. Figura 8 de FB² utilizando o modelo FB.

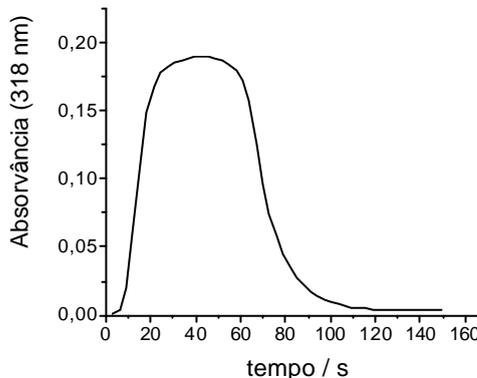


Figura 2. Figura 8 de FB² utilizando o modelo GTF*.

Conclusões

Em regime de batelada, o modelo FB² não modela os resultados experimentais como alegado no artigo original, mesmo considerando-se eventuais diferenças causadas por integradores distintos. Por outro lado, o modelo GTF*, por nós desenvolvido, se mostrou capaz de reproduzir os resultados experimentais do sistema título.

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.