# Perfil de cloreto para a formação de $ClO_2$ pela reação clorato-cloreto

**Guilherme P. Silva[1] (PG), André P. Oliveira[1] (PG), Carlos E. S. Côrtes[2] (PQ) e Roberto B. Faria[1]* (PQ)**
**e-mail:faria@iq.ufrj.br**

[1]*Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFRJ*
[2]*Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFF*

Palavras Chave: *cinética, clorato, $ClO_2$, perfil de cloreto*

## Introdução

Conhecida desde o início do século XX[1,2], a reação clorato-cloreto, ainda não teve o seu mecanismo completamente desvendado. A maioria dos autores[3] indica que a formação de $ClO_2$ ou de $Cl_2$ depende da razão clorato/cloreto. Mostramos, porém, que para qualquer razão dos reagentes, o $ClO_2$ é sempre formado através das reações paralelas (1) e (2).[4]

$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$ClO_3^- + Cl^- + 2H^+ \rightarrow ClO_2 + 1/2Cl_2 + H_2O \quad (2)$$

Nosso enfoque recente no estudo dessa reação tem se concentrado na explicação para a elevada ordem do $H^+$ (próxima de 11) observada por diferentes autores.[3] Dessa forma, observamos que a substituição do HCl por $HClO_4$ ou $H_2SO_4$ não altera a velocidade da reação, nos levando a concluir que os íons perclorato e bissulfato participam da reação.[4,5]

Esta interpretação, entretanto, parece-nos agora equivocada. Os novos resultados aqui apresentados da velocidade de reação para baixas concentrações de cloreto, mostram um comportamento típico de um perfil de cinético de concentração[6], permitindo a determinação de uma ordem para o cloreto bem diferente da que relatamos anteriormente[7] e, principalmente, uma nova interpretação mecanística.

A reação foi acompanhada em 400 nm ($\varepsilon(ClO_2)$ = 607 $M^{-1}$ $cm^{-1}$) empregando-se a técnica de fluxo interrompido (stopped-flow) utilizando-se o espectrofotômetro HI-TECH SF-61DX2, a 25ºC±0,1. Os valores de velocidade inicial foram obtidos após o pequeno período de indução apresentado pela reação. O λ escolhido é diferente do $\lambda_{max}$ do $ClO_2$ (358 nm), buscando evitar a interferência do $Cl_2$ e do $Cl_3^-$, ambos com máximos de absorção em 325 nm.

## Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra o perfil de cloreto para a reação clorato-cloreto para valores fixos de $[H^+]_0 = [H_2SO_4]_0$ = 3,8 M e $[NaClO_3]_0$ = 0,2 M. Como se observa, para valores de $[Cl^-]_0 \geq 1,2$ M a velocidade da reação não se altera de maneira significativa, em concordância ao que já relatamos anteriormente[4,8] empregando $HClO_4$. Para $[Cl^-]_0 < 1,0$ M, entretanto, os novos dados de velocidade da reação aqui apresentados mostram que esta é diretamente proporcional à concentração de cloreto, permitindo calcular uma ordem de 1,02 ± 0,03 ($R^2$ = 0,996) para este íon.

Estes resultados permitem propor que o mecanismo da reação passa pela formação de um intermediário (Eq. (3)) que leva posteriormente ao $Cl_2O_2$ o qual, por sua vez, com já descrito na literatura, se decompõe através de uma série complexa de reações até formar $ClO_2$ e $Cl_2$.

$$ClO_3^- + Cl^- \leftrightarrow Cl_2O_3^{2-} \quad (3)$$

$$Cl_2O_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow Cl_2O_2 + H_2O \quad (4)$$

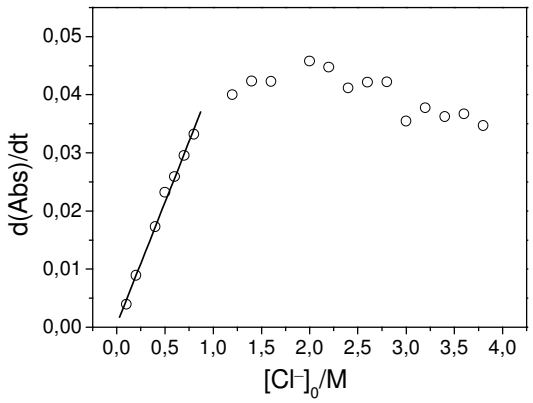


**Figura 1.** Perfil de cloreto para a reação clorato-cloreto. $[H^+]_0$ = 3,8 M; $[NaClO_3]_0$ = 0,2 M.

## Conclusões

É apresentado o perfil de cloreto para a reação clorato-cloreto que contém uma região de primeira ordem para o cloreto e uma região de saturação, indicando a formação do intermediário $Cl_2O_3^{2-}$, pela primeira vez evidenciado.

## Agradecimentos

CNPq, FAPERJ

[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.; Lenzi, F. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2522.
[4] Ferreira, J.R.F.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 28ª Reunião Anual da SBQ, **2005**. Painel QI-143.
[5] Silva, G.P.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 31ª Reunião Anual da SBQ, **2008**. Painel QI-137.
[6] Loudon, G. M. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 973.
[7] Ferreira, J.R.F.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 30ª Reunião Anual da SBQ, **2007**. Painel QI-060.
[8] Ferreira, J.R.F.; Côrtes, C.E.S.; Faria, R.B. 13º Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, **2006**. Painel BMIC-203.