

# Reinterpretação do estímulo fotoquímico causador da Reação Relógio Clorato-Iodo

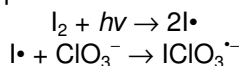
Rafaela T. P. Sant'Anna (IC), Roberto B. Faria (PQ)\* [faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ

Palavras Chave: clorato, iodo, fotoquímica, reação relógio

## Introdução

A reação relógio clorato-iodo, descoberta recentemente por Oliveira e Faria<sup>1</sup>, corresponde ao desaparecimento repentino do iodo em solução aquosa, após um período de indução que depende das concentrações iniciais de clorato e de ácido, sendo entretanto insensível à concentração inicial de iodo. Quando da descoberta desta reação relógio, passou despercebido dos autores o fato de que esta reação somente ocorria devido a incidência da luz ultravioleta do espectrofotômetro *diode-array* empregado, conforme evidenciado por Galadja, Lente e Fábian.<sup>2</sup> Estes autores propõem que a molécula de iodo se dissocia pelo efeito da luz, formando o radical I•, que reage com o clorato dando então início a uma sequência de reações autocatalisadas pelo HOCl.



Neste trabalho apresentamos resultados que contestam esta interpretação, uma vez que a reação relógio ocorre mesmo na ausência de luz UV, desde que a solução aquosa de iodo tenha sido previamente irradiada com luz ultravioleta, antes de ser usada.

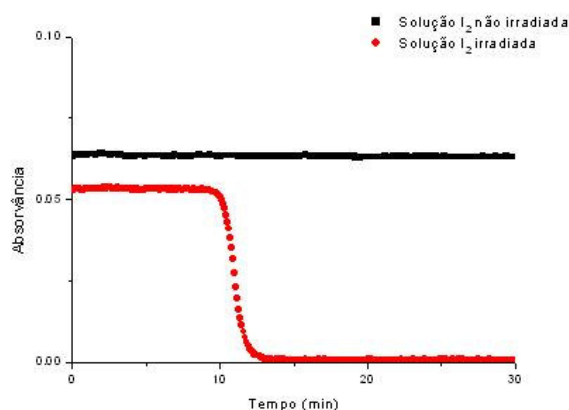
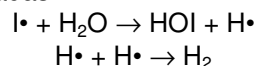
O acompanhamento da reação foi feito pela medida da absorvância do iodo em 446 nm, utilizando o espectrofotômetro Cary 1E. As soluções saturadas de iodo foram colocadas numa cubeta de quartzo (1 cm de passo óptico e 3 mL de capacidade) e irradiadas usando-se o espectrofotômetro HP-8452A, que dispõe de uma única lâmpada de deutério, empregando-se o modo cinético com tempo de aquisição de 0,5 s entre os pontos. Desta forma, o equipamento mantém o diafragma aberto no tempo total programado.

## Resultados e Discussão

A Fig. 1 compara os comportamentos quando se usa solução de iodo recém preparada e solução irradiada por duas horas. Como a velocidade de recombinação dos radicais I• é bastante alta ( $k = 8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>3</sup>, não se pode esperar que estes permaneçam na solução que é retirada da irradiação e depois misturada com a solução de clorato e ácido. Desta forma, concluímos que não é a reação

direta do radical I• com o clorato, a responsável pelo comportamento de reação relógio. A adição de KI ( $[\text{I}^-] = 4,6 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  M) à solução de iodo antes da irradiação, não produziu o comportamento de reação relógio.

A formação de HOI durante o processo de irradiação é uma possibilidade para explicar o comportamento de reação relógio observado, mas ainda não foi possível detectar a sua presença nas soluções irradiadas.



**Figura 1.** Comparação do comportamento usando solução de iodo irradiada e não irradiada;  $[\text{I}_2] = 8,8 \times 10^{-5}$  M;  $[\text{NaClO}_3] = 0,025$  M;  $[\text{HClO}_4] = 0,948$  M

## Conclusões

Observou-se que a irradiação prévia de soluções aquosas de iodo produzem comportamento de reação relógio com o clorato em meio ácido, no escuro (sem luz UV), excluindo a possibilidade de reação direta do I• com o clorato. A participação do iodeto na produção do comportamento de reação relógio também foi excluída.

## Agradecimentos

CNPq e FAPERJ.

<sup>1</sup> Oliveira, A. P.; Faria, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18022.

<sup>2</sup> Galadja, M.; Lente, G.; Fábian, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7738.

<sup>3</sup> Kimura, M.; Ishiguro, H.; Tsukahara, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4106.