UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA DE UM SISTEMA QUÍMICO HOMOGÊNEO ABERTO.

PAULO ALBERTO NOGUEIRA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Ciências, área de concentração, Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos 2011. Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 11 de agosto de 2011.

Paulo Alberto Nogueira

AGRADECIMENTOS

A Deus;

Ao professor Hamilton pela boa orientação e pela amizade;

Ao professor Roberto Faria (UFRJ) pela ajuda, sugestões e discussões;

À minha família, eterno porto seguro;

Aos meus companheiros de República, Levi, Dani e Larissa, pelos dois anos os quais sempre me recordarei com carinho;

Aos colegas de grupo, Elton, Cris, Nagao, Hyrla, Eduardo, Adriano, Bruno, Emerson e Melke pelas construtivas discussões, pela boa convivência e amizade;

Aos amigos do grupo de Eletroquímica, Thairo e Elenice, José Ju, Luiz, pelos bons momentos.

Aos amigos do alojamento, Cadú, Miguel, Felipe, Gabriel, Leandro, Marco, Henrich, Affonso, e Guilherme pela amizade, bons momentos e pela força.

Aos funcionários do IQSC pelas inúmeras "quebradas de galho" de última hora, pelo carinho e pela boa convivência nestes anos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA DE UM SISTEMA QUÍMICO HOMOGÊNEO ABERTO

Resumo

As reações químicas genericamente referidas como reações de Belousov-Zhabotinsky (BZ) têm sido bastante utilizadas como paradigmas de complexidade em sistemas químicos homogêneos. Apesar dos avanços consideráveis realizados no estudo de tais sistemas, aspectos como o papel do fluxo de reagentes e da temperatura na dinâmica oscilatória ainda são pouco entendidos. O presente trabalho consiste na investigação experimental do efeito destes dois parâmetros em duas variantes da reação de BZ. Após alguns testes iniciais com o sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganês-ferroína, a maioria dos experimentos foi feita com o sistema bromato/ácido oxálico-acetona/cério. A evolução temporal do sistema foi estudada a diferentes temperaturas e em condições de batelada e de fluxo por meio do monitoramento simultâneo do potencial de um eletrodo de platina e espectrofotometricamente na região do UV-vis. A discussão foi baseada na energia de ativação em regime oscilatório, E_{ω} . Para o sistema com dois catalisadores não foram observadas oscilações nas condições de fluxo. Para o sistema com cério, em batelada, com Ce⁴⁺ é observado que E_{ω} aumenta conforme o sistema evolui para o estado de equilíbrio termodinâmico. Com Ce^{3+} , em batelada, E_{ω} mantevese praticamente constante e em fluxo, o valor de E_{ω} foi menor do que o valor observado para o sistema em batelada.

TEMPERATURE INFLUENCE ON THE OSCILLATORY DYNAMICS OF AN OPEN HOMOGENEOUS CHEMICAL SYSTEM

Abstract

The chemical reactions usually referred to as the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reactions have been extensively employed as paradigms of complexity in homogeneous chemical systems. In spite of the considerable advance in the study of such systems, aspects such as the role played by the flux of reactants and temperature on the oscillatory dynamics are still poorly understood. The present work consists of the experimental investigation of the effect of these two parameters on two variants of the ΒZ reaction. After some initial tests with the bromate/hipophosphiteacetone/manganese-ferroin, most of the experiments were carried with the bromate/oxalic acid-acetone/cerium system. The time-evolution of the system was followed at different temperatures and under batch and flow conditions by means of potentiometric and spectrophotometric (UV-vis region) approaches. The discussion was based on the activation energy under oscillatory regime, E_{ω} . For the two-catalyst system, no oscillations were observed under flow conditions. For the cerium-catalyzed system operated in batch, when Ce^{4+} is used, it is observed that E_{ω} increases as the system evolves to the thermodynamic equilibrium. With Ce^{3+} , the E_{ω} under batch conditions remained virtually constant and in flow, the value of E_{0} was lower than the value observed for the batch system.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4. Série temporal do oscilador bromato/hipofosfito-acetona/manganês-ferroína nas concentrações indicadas, operado a 25 °C. $k_0 = 1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A linha vertical (em torno de 3600 s) indica o inicio da alimentação do reator.......41

- Figura 12. Séries temporais mostrando a evolução do sistema obtido por: solução A: $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1} e [(COOH)_2]_e = 0,075 \text{ mol } L^{-1}; \text{ solução } B \text{ (envelhecida)}:$

$[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3]_e = 0,345 \text{ mol } L^{-1}; [Ce(SO_4)_2]_e = 0,003 \text{ mol } L^{-1};$	
solução C: $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1} e [NaBrO_3]_0 = 0,030 \text{ mol } L^{-1}$. A temperatura foi	
mantida em 25 °C. $k_0 = 2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A média do período foi de 98 segundos. A seta	
"a" indica o fim da alimentação do reator	54
Figura 13. Influência da vazão no padrão oscilatório. O k_0 aumenta de (a) $5.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	
para (d) $2,0 \times 10^{-2}$ s ⁻¹ . As linhas verticais indicam o momento em que o fluxo de	
alimentação foi interrompido	56
Figura 14. Temperatura = 35 °C. k_0 inicial: 5,5 × 10 ⁻³ s ⁻¹ . (a) Interrompe-se a alimentação,	
esvazia-se o reator e inicia-se a alimentação com $k_0 = 9.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Em (b),	
interrompe-se a alimentação	58
Figura 15. Séries Temporais do sistema a 35 °C com $k_0 = 7.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Em (a), interrompe-se a alimentação	
L	
Figura 16. Evolução temporal do sistema operado a 5, 15, 25 e 35 °C com $k_0 = 0,098 \text{ s}^{-1}$.	
As linhas verticais indicam o momento onde se interrompe a alimentação do	
sistema	60
Figura 17. Séries temporais mostrando todo o período que o sistema oscilou, mesmo	
sem alimentação. As linhas verticais em vermelho indicam quando se	
interrompeu a alimentação do reator	61
Figura 18. Gráfico de Arrhenius, ln(1/P) versus 1/RT, utilizando o período das oscilações	
em fluxo mostradas na Figura 16	62
Figura 19. Evolução do oscilador composto por $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1}; [NaBrO_3]_0 =$	
$0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3] = 0,115 \text{ mol } L^{-1}; [Ce_2(SO_4)_3]_0$	
= 0,0005 mol L ⁻¹ , operado em batelada. Nestas concentrações iniciais não são	
observadas oscilações a 35 °C. A linha vertical na série temporal (d) indica o	
momento em que se adicionou 0,37 mL de acetona ao reator	63
1	
Figura 20. Energia de ativação para o sistema contendo $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1}$;	
$[NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3] = 0,115$	

mol L⁻¹; $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0,0005 \text{ mol } L^{-1}$, operado em batelada.....64

- Figura 23. Estimativa da Energia de Ativação Global para o sistema $[H_2SO_4]_0 = 1,42$ mol L⁻¹; $[NaBrO_3]_0 = 0,010$ mol L⁻¹; $[(COOH)_2]_0 = 0,025$ mol L⁻¹; $[CH_3COCH_3] = 0,115$ mol L⁻¹; $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0,0005$ mol L⁻¹, operado em batelada entre 5 e 35 °C.69

LISTA DE TABELAS

Tabela	1.	Concentrações,	em	mol	L-1,	dos	reagentes	utilizados	nas	séries	temporais	
apr	ese	entadas na Figura	a 21.		•••••		•••••		•••••	•••••	•••••	65

Sumário

1	APRESENTAÇÃO	
2	INTRODUÇÃO	
	2.1 VARIANTES DA REAÇÃO CLÁSSICA DE BELOUSOV-ZHABOTINSKY	
	2.2 Influência da Temperatura e a Energia de Ativação das Químicas	OSCILAÇÕES
	2.3 O SISTEMA BROMATO/HIPOFOSFITO-ACETONA/DOIS CATALISADORES	25
3	OBJETIVOS	
4	EXPERIMENTAL	
	4.1 REAGENTES	
	4.2 INSTRUMENTAÇÃO	
	4.3 PROCEDIMENTOS	
	4.3.1 SISTEMA BROMATO/HIPOFOSFITO-ACETONA/MANGANÊS-FERROÍNA	
	4.3.2 SISTEMA BROMATO/ÁCIDO OXÁLICO-ACETONA/CÉRIO	
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
	5.1 SISTEMA BROMATO/HIPOFOSFITO-ACETONA/MANGANÊS-FERROÍNA	
	5.2 SISTEMA BROMATO/ÁCIDO OXÁLICO E ACETONA/CÉRIO	42
6	CONCLUSÕES	
REI	FERÊNCIAS	

1 APRESENTAÇÃO

A existência do comportamento dito complexo desafia o paradigma reducionista, uma vez que a simplicidade das leis físicas e termodinâmicas que conhecemos não é mais suficiente para expressar com fidelidade a dinâmica complexa observada em sistemas que exibem este comportamento. Neste cenário surge o conceito de emergência.

Fenômeno emergente é aquele em que há acoplamento entre as várias unidades fisicamente similares, entretanto, a interação ou o comportamento destas ocorre de tal forma que a previsão do comportamento do sistema não pode ser feita pela simples adição dos processos individuais¹. Em outras palavras, as propriedades observadas a nível macroscópico não podem ser preditas a partir das propriedades individuais dos componentes microscópicos. Para descrever a dinâmica destes sistemas lançamos mão de equações não-lineares. Outra característica comum nestes sistemas é a presença dos processos de ativação e inibição.

Encontramos exemplos de dinâmica complexa nos mais diversos sistemas: osciladores químicos², sinalizadores³ e reguladores⁴ biológicos, sistemas vivos (com destaque, o sistema nervoso⁵), populações e teias alimentares⁶, a formação de relevo⁷, clima⁸, economia⁹, etc.

Considerando a abrangência do comportamento dinâmico, é importante para esta área do conhecimento investigar profundamente sistemas físico-químicos que podem servir como análogos de sistemas biológicos, menos tratáveis sob o ponto de vista matemático e até mesmo experimental. Entre os sistemas físico-químicos, encontramos estudos da dinâmica complexa em processos heterogêneos, como na interface sólido/gás¹⁰ e sólido/líquido¹¹, e em sistemas homogêneos, como no caso dos osciladores da família do bromato¹². Especificamente neste trabalho foi realizado o estudo de um sistema químico homogêneo que apresenta comportamento oscilatório e suma importância para o avanço dos estudos nesta área do conhecimento.

O texto a seguir está organizado da seguinte forma. Apresenta-se inicialmente uma breve introdução sobre osciladores químicos homogêneos, com foco no histórico dos principais estudos desenvolvidos desde a sua descoberta, e sobre as novas propostas, conhecidas como variantes da reação BZ. Comenta-se sobre a influência da temperatura e a sua importante contribuição no estudo destes sistemas e na seqüência são apresentados os detalhes experimentais, especificamente do sistema investigado neste trabalho. No capítulo 4 são apresentados os principais resultados, seguido das conclusões.

2 INTRODUÇÃO

Cinética complexa em sistemas homogêneos pode ser observada em duas situações: na forma de oscilações em um reator volumétrico mantido sob agitação¹³ ou na formação de padrões espaço-temporais bidimensionais¹⁴, quando derramamos uma fina camada da solução reacional em uma placa. Nestes fenômenos reacionais e de transporte cooperam para formação dos padrões espaço-temporais observados.

Dentro do grupo dos sistemas dinâmicos homogêneos citados anteriormente, destacam-se as reações químicas oscilatórias, sendo as mais estudadas aquelas da família do bromato, como a celebrada reação de Belousov-Zhabotinsky (BZ). Os estudos da reação BZ nasceram em 1951 quando Boris Pavlovick Belousov observou pela primeira vez¹⁵ oscilações na coloração numa mistura reacional contendo bromato de potássio, ácido cítrico, sulfato de cério em solução aquosa de ácido sulfúrico. Em seu estudo, Belousov buscava modelar a catálise observada no ciclo de Krebs utilizando o íon Ce³⁺ como catalisador metálico e em um de seus experimentos, notou que a cor da solução, contendo os reagentes citados acima, oscilava por certo tempo entre incolor e amarela¹⁶. Belousov tentou publicar suas observações, mas o relato foi rejeitado várias vezes pela comunidade científica. Em 1959 fez uma pequena comunicação dos seus resultados em um livro intitulado "A Collection of Short Papers on Radiation Medicine", publicado no seu próprio instituto.¹⁵ No início dos anos 60 Anatol Markovick Zhabotinsky teve acesso aos resultados de Belousov, dando continuidade aos experimentos e aprofundando os estudos desta reação, publicando-os em 1964. Zhabotinsky mostrou que oscilações similares são observadas quando ácido cítrico é substituído pelo ácido malônico ou quando o cério é substituído pelo par Mn(II)-Mn(III).¹⁵ Na formulação clássica, o ácido malônico (MA) é oxidado pelo íon bromato em meio ácido, de forma que a grande energia livre de Gibbs associada à oxidação do ácido é a força motriz da reação. Em termos cinéticos, entretanto, essa reação é bastante lenta e precisa ser catalisada pelo íon metálico. Conhecemos como reação clássica BZ aquela composta por bromato, ácido malônico e cério em uma solução ácida de ácido sulfúrico.

Uma vez apresentada a reação oscilante por Zhabotinsky, começaram a surgir os primeiros estudos buscando entender os mecanismos das reações responsáveis pelas oscilações observadas. Dentre as primeiras contribuições, destaca-se o trabalho de Degn¹⁷ o qual acrescentou importantes informações a cerca das reações responsáveis pelas oscilações, mas o mecanismo só foi elucidado posteriormente por Field, Körös e Noyes¹⁸.

Em 1967, Degn¹⁷ estudou o efeito da adição de derivados bromados do ácido malônico na dinâmica da reação clássica BZ. Com base nos resultados observados, as oscilações na concentração de Ce⁴⁺ foram explicadas com base nas reações representadas pelas Eqs. 1 e 2. A Eq. 1 representa a reação de oxidação do ácido malônico produzindo dióxido de carbono e ácido fórmico e a redução do catalisador cério. A Eq. 2 representa a etapa autocatalítica, em que ocorre a oxidação do catalisador pelos íons bromato, a qual requer um período indução.

$$CH_2(COOH)_2 + 6Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + HCOOH + 6Ce^{3+} + 6H^+$$
 Eq. 1

$$10Ce^{3+} + 2HBrO_3 + 10H^+ \rightarrow 10Ce^{4+} + Br_2 + 6H_2O$$
 Eq. 2

No período de indução ocorre a competição entre o processo descrito pela Eq. 1, que consome íons Ce^{4+} , e aquele representado pela Eq. 2, que oxida o catalisador. Com base nas observações experimentais, Degn concluiu que neste período, as duas reações ocorrem aproximadamente com mesma velocidade. As oscilações começam com a queda na concentração de íons Ce^{4+} causada por uma espécie que inibe a sua formação (Eq. 2). A espécie inibidora se acumula durante o período de indução e este processo é explicado como segue. O bromo gerado na Eq. 2 reage com ácido malônico, formando ácido bromomalônico e dibromomalônico. Quando estas espécies atingem uma concentração crítica, tem-se a inibição da reação descrita pela Eq. 2 de forma que a produção de Br_2 (bem como a de ácido dibromomalônico) é interrompida. O ácido dibromomalônico é descarboxilado reduzindo o íon metálico Ce^{4+} e formando ácido dibromoacético. Com a formação de dibromoacético, que é um inibidor mais fraco da reação dada pela Eq. 2, a velocidade da reação de formação de Ce^{4+} aumenta e, conseqüentemente, sua concentração.

Em resumo, o aumento na concentração de Ce⁴⁺ ocorre quando **não** há inibição da Eq. 2 e, o decréscimo ocorre via Eq. 1 quando a Eq. 2 é inibida. Depois deste¹⁷, outros estudos¹⁹ acrescentaram informações e sugestões de novas propostas, mas até então, o mecanismo das oscilações não fora elucidado.

Em 1972, Field, Körös e Noyes (FKN)^{18; 20} propuseram pela primeira vez um mecanismo para a reação original. Dados termodinâmicos e cinéticos fornecem a base para as explicações das reações apresentadas nesta proposta. Basicamente, bromato e ácido malônico são consumidos e, ácido bromomalônico (BrMA) e CO₂, produzidos ao longo do processo. Neste modelo, as oscilações acontecem graças à grande variação na Energia Livre de Gibbs associada à oxidação de ácido malônico por bromato acidificado (reação R-C, página 18).

Neste texto a seguir, a numeração das equações precedida pela letra R, segue a notação usada no trabalho original de Field, Körös e Noyes^{18; 20}.

O mecanismo FKN baseia-se na existência de dois grupos de reações que acontecem paralelamente: aquelas que não envolvem espécies radicalares, chamado de processo A; e um grupo de reações envolvendo espécies radicalares, chamado de Processo B. Estes dois grupos de reações estão acoplados por um terceiro grupo chamado processo C. O íon bromato determina qual processo, A (alta [Br⁻]) ou B (baixa [Br⁻]), controla o comportamento global.

Durante o processo A, a concentração de Br^- é alta e o catalisador é encontrado principalmente na forma Ce^{3+} .

$$Br^- + BrO_3^- + 2H^+ \rightleftharpoons HBrO_2 + HOBr$$
 (R3)

$$Br^{-} + HBrO_{2} + H^{+} \rightleftharpoons 2HOBr$$
 (R2)

$$Br^{-} + HOBr + H^{+} \rightleftharpoons Br_{2} + H_{2}O$$
 (R1)

A soma das reações (R3) + (R2) + 3(R1) resulta na reação global (R-I), onde se tem o consumo de brometo e que não envolvem espécies orgânicas presentes no processo A:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$$
 (R-I)

A reação R8 envolve o consumo de bromo pelo ácido malônico.

$$Br_2 + CH_2(COOH)_2 \rightleftharpoons BrCH(COOH)_2 + Br^- + H^+$$
 (R8)

Se somarmos a reação (R-I) + 3(R8) temos a reação global do processo A, denominado FKN-A:

$$2Br^{-} + BrO_{3}^{-} + 3CH_{2}(COOH)_{2} + 3H^{+}$$
 \Rightarrow $3BrCH(COOH)_{2} + 3H_{2}O$ (FKN-A)

O efeito global do processo A é a remoção de Br^- e a geração de $BrCH(COOH)_2$. Neste processo não participa o Ce^{3+} nem espécies radicalares. $HBrO_2$ é formado na reação R3 e consumido na reação R2 e sua concentração se mantém constante até que a concentração de brometo cai para um valor mínimo. Começa então a haver competição pelo consumo de $HBrO_2$ entre as reações R5 e R2. Enquanto a concentração de Br^- é alta, o $HBrO_2$ é consumido na reação R2. Quando a concentração de Br^- cai para um valor crítico, a reação R5 prevalece e estabelece-se então, o processo B.

$$HBrO_2 + BrO_3^- + H^+ \rightleftharpoons 2BrO_2 \bullet + H_2O$$
(R5)

$$BrO_2 \bullet + Ce^{3+} + H^+ \rightleftharpoons Ce^{4+} + HBrO_2$$
 (R6)

A soma das etapas (R5) + 2(R6) resultam na reação autocatalítica (R-A):

$$HBrO_2 + BrO_3^- + 3H^+ + 2Ce^{3+} \rightleftharpoons 2Ce^{4+} + 2HBrO_2 + H_2O \qquad (R-A)$$

Uma vez que o processo B é dominante, a concentração de HBrO₂ cresce exponencialmente. O aumento da concentração de HBrO₂ é limitado pelo desproporcionamento das espécies de bromo, representação pela reação R-D.

$$HBrO_2 + HBrO_2 \rightleftharpoons BrO_3^- + HOBr + H^+$$
(R-D)

Somando 2(R-A) + (R-D) temos a estequiometria do processo B, dado por FKN-B:

$$BrO_3^- + 4Ce^{3+} + 5H^+ \quad \rightleftharpoons \quad 4Ce^{4+} + HOBr + H_2O \qquad (FKN-B)$$

O comportamento oscilatório é observado quando o processo A retorna ao controle da reação. Isso se faz pela redução do Ce⁴⁺ a Ce³⁺ ao longo do processo C. Ainda hoje o processo C não está totalmente esclarecido. Ao contrário dos processos A e B que apresentam o mecanismo detalhado, o Processo C é usualmente representado por uma única reação global, dada por FNK-C. A característica mais importante do processo C, representado na equação abaixo, é a produção de Br⁻ a partir de HOBr e Ce⁴⁺, que são formados durante o processo B.

$$4Ce^{4+} + 3CH_2(COOH)_2 + BrCH(COOH)_2 + HOBr + 3H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 4Ce^{3+} + 2Br^{-} + 4HOCH(COOH)_2 + 6H^+$$
 (FNK-C)

Com relação ao período de indução, os autores verificaram que a concentração do catalisador Ce⁴⁺ é alta e a de brometo é extremamente baixa. Neste período o principal processo é representado pela reação R-C:

$$3BrO_3^- + 5CH_2(COOH)_2 + 3H^+ \rightleftharpoons 3BrCH(COOH)_2 + 2HCOOH + 4CO_2 + 5H_2O$$
 (R-C)

A reação R-C é catalisada pelo íon Ce³⁺, o qual é oxidado no processo B, sendo o Ce⁴⁺ reduzido pelas reações R9 e R10:

$$6Ce^{4+} + CH_3(COOH)_2 + 2H_2O \rightarrow 6Ce^{3+} + HCOOH + 2CO_2 + 6H^+$$
 (R9)

$$4Ce^{4+} + BrCH(COOH)_2 + 2H_2O \rightarrow Br^- + 4Ce^{3+} + HCOOH + 2CO_2 + 5H^+$$
 (R10)

O brometo produzido em R10 é imediatamente consumido pela reação R2. No trabalho referido²⁰, os autores ressaltam a necessidade de investigações sobre o mecanismo que opera durante o período de indução. Recentemente, Barragán *et al.*²¹ também concluíram que há muitos detalhes desconhecidos na cinética da reação BZ, os quais são fundamentais para explicar as reações que ocorrem no período de indução.

Segundo o mecanismo FKN, podemos concluir que as oscilações resultam das variações periódicas nas concentrações do ativador, HBrO₂, que catalisa sua própria produção (gerando, portanto, uma retro-alimentação positiva, a autocatálise), e do inibidor, Br⁻, que previne (retroalimentação negativa) a autocatálise do HBrO₂. Este mecanismo tem sido bastante utilizado como modelo básico da reação BZ, e contínuas modificações vêm sendo sugeridas para que este dê suporte aos fenômenos temporais e espaciais observados nas *variantes da reação BZ*, as quais serão discutidas na seção 2.1 neste texto.

Tendo em vista a necessidade de refinamento do mecanismo original FKN, em 1990, Györgyi, Turányi e Field²² apresentaram uma nova proposta baseada na proposta original FKN, em que o mecanismo da reação BZ é descrito com 80 reações e 26 componentes de concentração variável. De acordo com este modelo, o núcleo do comportamento oscilatório é a existência de dois estados, o reduzido e o oxidado, que se estabelecem de acordo com a concentração de Br⁻.

No estado reduzido a concentração de brometo é alta e o catalisador cério está praticamente na forma reduzida, Ce³⁺. A espécie BrO₃⁻ promove a remoção de Br⁻ lentamente (R1). Quando a concentração de brometo atinge um valor crítico, o estado reduzido torna-se instável. Isso ativa a reação autocatalítica do BrO₃⁻ com o HBrO₂ (R-A) e, neste momento, o sistema alterna para o estado oxidado. O estado oxidado caracteriza-se por altas concentrações de HBrO₂ e radicais orgânicos e cério predominantemente no estado oxidado. Nesta fase ocorrem simultaneamente a bromação e a oxidação do ácido malônico. O sistema alterna do estado oxidado para o reduzido devido à regeneração de Br⁻ pela oxidação de substratos orgânicos bromados, a qual é catalisada pelo Ce⁴⁺. Além disso, os autores²² sugerem que o período de indução, aparentemente, é o tempo necessário para acumular espécies orgânicas bromadas que posteriormente serão usadas para regenerar brometo. Contudo, salientam que a quantidade de brometo regenerado não corresponde àquela prevista considerando a estequiometria da reação catalisada por Ce⁴⁺. Finalmente, os autores propõem que uma fonte alternativa de brometo seria a redução de compostos oxibromados.

Um processo bastante importante é a oxidação de espécies orgânicas. Além de reduzir o catalisador e produzir íons brometo, a grande variação de energia livre de Gibbs da reação R-C permite, termodinamicamente, que haja oscilações. Com exceção do brometo, espécie fundamental para reações do tipo BZ, as outras espécies reagentes podem ser substituídas, dando origem às variantes da reação BZ.

2.1 VARIANTES DA REAÇÃO CLÁSSICA DE BELOUSOV-ZHABOTINSKY

Variantes da reação BZ apresentam espécies reagentes diferentes, mas que desempenham a mesma função dos reagentes da reação clássica BZ. Como exemplo, temos o estudo de Noszticzius e Bódiss²³ em que o substrato orgânico da reação clássica, ácido malônico, foi substituído pelo ácido oxálico. Neste estudo, monitorou-se a evolução de CO₂ e Br₂ durante a reação, verificando que dependendo da velocidade de remoção de Br₂, observam-se oscilações periódicas na produção destes gases. No arranjo experimental, gás hidrogênio era usado para remover os produtos gasosos e levá-los para o detector. Eles notaram que o efeito mais importante do gás carregador era a remoção Br₂, produto que controla a velocidade de reação. Propõe-se, então, que o Br₂ era o responsável por controlar as oscilações (Eqs. 3 e 4) ao invés do brometo, como proposto no mecanismo FKN.

$$BrO_2 \bullet + Br_2 \rightleftharpoons Br_2O_2 + Br \bullet$$
 Eq. 3

$$Br_2O_2 \rightleftharpoons 2BrO \bullet Eq. 4$$

O Br₂ inibe a regeneração autocatalítica de HBrO₂ uma vez que a etapa dada na Eq. 3 compete com a ilustrada em R6. Removendo fisicamente o Br₂ a produção autocatalítica de HBrO₂ aumenta novamente. Uma defasagem na produção de Br₂ permite acumular HBrO₂. Esta defasagem ocorre por que a produção de Br₂ depende de HOBr que, por sua vez, é formado a partir do HBrO₂ por meio de um desproporcionamento de segunda ordem (reação R-D). Devido a esta defasagem, HBrO₂ pode acumular e o ciclo oscilatório pode começar novamente. Em conclusão, os autores observaram que o Br_2 pode ter papel fundamental, junto ou ao invés do Br^- , na reação BZ. Foi observado também que a presença de um grupo metilênico ativo não é uma condição necessária em reações oscilatórias envolvendo ácidos dicarboxílicos.

Outra motivação para o estudo de novas variantes para a reação BZ é o desprendimento de bolhas no decorrer da reação, considerado um problema crítico no estudo do comportamento dinâmico em osciladores químicos. O desprendimento de produto gasoso perturba não apenas a observação de estruturas espaço-temporais em sistemas estagnados, mas também a investigação de transições temporais sutis em sistemas mantidos sob agitação. Neste sentido, propostas para reagentes que minimizem este efeito são feitas e um número de compostos orgânicos é mencionado como apropriados para a reação BZ.

Com base nos estudos citados anteriormente, pode-se verificar que o substrato orgânico em osciladores BZ tem duas funções: redução do catalisador metálico e remoção de Br₂. Neste sentido, torna-se interessante estudar estes processos separadamente, bem como estudar novos substratos que não apresentem os obstáculos da reação original.

Ouyang *et al.*²⁴ sugeriram a utilização de dois substratos em um mesmo sistema, de forma que um deles seria oxidado sem gerar CO_2 e o outro seria um ligante para capturar o Br₂, o intermediário da reação de redução do bromato. Como substrato responsável pela redução do catalisador íon metálico estudou-se a arabinose, a glicose e o hipofosfito de sódio. Com hipofosfito de sódio são observadas oscilações com período maior do que com os outros dois substratos. Como substrato capturador de Br₂, os autores estudaram a acetilacetona, a etilacetoacetona e a acetona, para o sistema bromato-hipofosfito. Nenhum dos três apresentou desprendimento de bolhas, entretanto, com acetilacetona e etilacetona ocorreu formação de precipitado. Medidas de CO_2 mostraram que com acetona ocorre formação de CO_2 durante a reação, mas não em quantidade suficiente para saturar a solução e formar bolhas macroscópicas. Comparado com o ácido malônico, quando utilizamos acetona, a quantidade de CO_2 produzida é três ordens de grandeza menor.

Outra variante foi proposta em 2001. Orbán *et al.*²⁵ propuseram um sistema baseado na reação entre íons bromato e hipofosfito na presença do catalisador Mn²⁺, removendo o Br₂ pela adição de acetona. Entretanto, neste experimento apenas algumas poucas (5-10) oscilações são observadas. O autor observou que adicionando um segundo catalisador (10⁻⁵– 10⁻⁴ mol/dm³ tris-bipiridina-sulfafo de rutênio, ferroína, ou difenilamina) o sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganês-segundo catalisador, que apresentava período oscilatório curto, passa a apresentar oscilações duradouras²⁶. O cério, entretanto, mostrou-se ineficiente como segundo catalisador. Além de apresentar um longo período oscilatório, este sistema não apresenta evolução de gases nem formação de precipitados. Maiores discussões acerca deste oscilador serão feitas na seção 2.3.

Frente à grande quantidade de variantes da reação oscilatória original BZ, Noyes²⁷ identificou quatro classes distintas de osciladores onde ocorre a oxidação de substrato orgânico com bromato em meio ácido:

> Oscilador Clássico: sistema em que um íon metálico cujo estado oxidado difere por um elétron do estado reduzido catalisa a oxidação de um substrato orgânico, e este substrato sofre bromação via mecanismo de enolização. O substrato bromado reage com o íon metálico na forma oxidada liberando brometo.

- Oscilador com um substrato e gás de arraste: por exemplo, ácido oxálico como substrato orgânico que sofre oxidação cataliticamente e N₂ como gás de arraste para retirar o bromo formado durante a reação.
- Oscilador duplo substrato: onde uma espécie orgânica é oxidada cataliticamente e a outra (por exemplo, acetona) retira o bromo gerado.
- Osciladores não-catalisados: são osciladores que não necessitam de um íon metálico como catalisador. Os primeiros substratos onde se observou este comportamento foram o fenol, a anilina e os seus derivados.

Uma propriedade bastante interessante para se explorar no estudo destas variantes é a temperatura. A dependência da dinâmica oscilatória com a temperatura é explorada por diversos autores^{4; 28-30} em termos da energia de ativação da oscilação química, E_{0} , a qual será discutida na próxima seção.

2.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DAS Oscilações Químicas.

A temperatura é um dos parâmetros que mais afeta a cinética de sistemas químicos, entretanto, este parâmetro é pouco explorado em estudos de osciladores químicos e são poucos os trabalhos relatando o efeito da temperatura na dinâmica destes sistemas^{4; 31}.

A dependência com a temperatura em cinética química foi estudada pela primeira vez por Willhelmy em 1850.³² Muitas propostas foram feitas e em 1910, a equação proposta por Arrhenius, Eq. 5, apresentava apenas um parâmetro dependente da temperatura e era geralmente aceita para relacionar a dependência da temperatura com a velocidade da reação.³³ Embora outras propostas forneçam um melhor ajuste dos dados experimentais, a equação de Arrhenius foi escolhida por seus parâmetros apresentarem significado físico e ela dava uma idéia de como a reação ocorre.³³ Em faixas razoáveis de temperatura não são observados grandes desvios em relação às outras propostas.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$
 Eq. 5

Na Eq. 5 relacionamos a temperatura, a Energia de Ativação e o Fator pré-exponencial, parâmetros de grande importância no estudo cinético de reações químicas. A Energia de Ativação, E_a , é a barreira de energia para a reação acontecer. O fator pré-exponencial (ou fator de freqüência), A, é um parâmetro que leva em conta as colisões efetivas que geram produtos de reação. R é a constante dos gases e k é a constante de velocidade.

Experimentalmente, E_a , é obtida a partir de um gráfico ln k versus 1/T e neste gráfico, coeficiente angular da regressão linear dos pontos será igual a $-E_a/R$.

Körös²⁸, propôs um tratamento em que as oscilações químicas são consideradas como resultado de uma série de "explosões" de reações autocatalíticas acontecendo periodicamente. Este tratamento é usado por vários autores no estudo da influência da temperatura na dinâmica oscilatória^{13; 29; 34:38}. Esta consideração permite tratar as oscilações químicas como se fossem uma reação monomolecular. Assim, como constante de velocidade de primeira ordem, k_{ω} , usamos o inverso do período das oscilações (1/P). Medindo k_{ω} em diferentes temperaturas, a equação de Arrhenius pode ser usada para estimar a energia de ativação de uma oscilação química, E_{ω} . Este procedimento foi usado para estudar a evolução da E_{ω} no sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganês-ferroína que será discutido na próxima seção.

2.3 O SISTEMA BROMATO/HIPOFOSFITO-ACETONA/DOIS CATALISADORES

O sistema bromato/hipofosfito-acetona/dois catalisadores foi proposto inicialmente por Orbán *et al.*²⁵ como uma alternativa bastante interessante às receitas envolvendo variantes da reação de BZ, particularmente nos aspectos das oscilações sustentadas por longo tempo em regime de batelada, ausência de produtos gasosos ou sólidos e a formação de padrões espaçotemporais facilmente visíveis. Nesse sistema, Mn²⁺ é utilizado como um dos catalisadores e como catalisador secundário, a ferroína, a tris-bipiridina-sulfado de rutênio e o cério, respectivamente.

Em um estudo mecanístico do sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganês-rutênio, Kurin-Csorgei *et al.*³⁹ propôs que neste há dois subsistemas: o primeiro, envolve a reação de bromação da acetona catalisada pelo Mn^{2+} . O segundo subsistema ocorre a partir do instante que o bromoacetona (BrAc) atinge uma concentração crítica. Inicia-se então a reação de BrAc com BrO₃⁻ e o complexo de rutênio.

Nogueira *et al.*¹³ estudaram este sistema proposto por Kurin-Csorgei *et al.*³⁹ em regime de batelada, utilizando a ferroína como segundo catalisador. A utilização concomitante de técnicas potenciométricas e espectrofotométricas permitiram identificar três tipos diferentes de oscilações durante o período oscilatório. Com base nestes dados pôde-se identificar 4 estágios durante a reação antes que o sistema parasse de oscilar: Período de Indução e Oscilações Tipo I, II e III. Além dos três padrões oscilatórios na Figura 1 é possível observar oscilações fora de fase nas séries temporais de absorbância em 356 e 518 nm. Estes comprimentos de onda referem-se à absorbância das espécies ferriína e ferroína. Oscilações na absorbância nestes comprimentos de onda, portanto na concentração deste catalisador, só são observadas depois de algumas oscilações. Tal constatação corrobora a proposta de KurinCsorgei *et al.*³⁹ na qual o segundo catalisador atua apenas num segundo estágio da reação. Posteriormente, o sistema¹³ foi operado em 4 temperaturas diferentes 5, 15, 25 e 35 °C, o qual se mostrou robusto, uma vez que os 3 tipos foram observados em todas as temperaturas estudadas. Entretanto ainda hoje não há um modelo mecanistico para osciladores com dois catalisadores.

Seguindo o tratamento proposto por Körös²⁸, o período destes três padrões oscilatórios foi utilizado como parâmetro na equação de Arrhenius para estimar e evolução da energia de ativação durante as oscilações, apresentada na Figura 1.



Figura 1. (a) Evolução temporal do sistema $[H_2SO_4] = 1,33 \text{ mol } L^{-1}; [BrO_3^{--}] = 50 \text{ mmol } L^{-1}; [H_2PO_2^{--}] = 110 \text{ mmol } L^{-1}; [Mn^{2+}] = 3,1 \text{ mmol } L^{-1}; [acetona] = 320 \text{ mmol } L^{-1}; [ferroína] = 0,33 \text{ mmol } L^{-1} \text{ operado em batelada a } 25 ^{\circ}\text{C} \text{ sob agitação de } 1400 \text{ RPM. (b)} \text{ Gráfico de Arrhenius para o período de indução e das oscilações em função da temperatura. (c) Evolução da energia de ativação estimada para o período de indução e para as oscilações do Tipo I, II e III.$

Uma vez que a temperatura é um importante parâmetro no estudo da dinâmica oscilatória e frente à grande quantidade de propostas e trabalhos com osciladores químicos, esta propriedade é pouco explorada e são encontrados poucos trabalhos comparando a E_{00} para o mesmo sistema operado em fluxo e em batelada. Há também a questão da modelagem para osciladores químicos com dois catalisadores, que ainda hoje permanece em aberto.

3 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho consiste no estudo do efeito da temperatura na dinâmica oscilatória de um sistema químico aberto. Neste contexto serão ainda comparados os efeitos da temperatura nos sistemas operados em batelada, i.e. fechado, e em fluxo (sistema aberto).

4 EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES

Para realização dos experimentos foram utilizados, como recebidos, os seguintes reagentes:

- CH₃COCH₃ Acetona (JTBaker, 99,7%);
- (COOH)₂· 2H₂O Ácido oxálico diidratado (Sigma Aldrich, 99,0%);
- H_2SO_4 Ácido sulfúrico (Mallinckrodt, 97,9%);
- H_2O Água Ultrapura (Millipore, 18,2 M Ω cm);
- NaBrO₃ Bromato de sódio (Sigma Aldrich, 99%);
- NaH₂PO₂· H₂O Hipofosfito de sódio monoidratado (JTBaker, 100%);
- Ce₂(SO₄)₃ Sulfato de cério III (Sigma Aldrich, 97%)
- Ce(SO₄)₂ Sulfato de cério IV (Sigma Aldrich, 98%)
- FeSO₄· 7H₂O Sulfato de ferro heptaidratado (Merck, 99,5%)
- $MnSO_4$ · H_2O Sulfato de manganês monoidratado (Merck, 99,6%)
- $C_{12}H_8N_2$ · H_2O 1,10-fenantrolina monoidratada (Riedel-deHaën, 99,5%)

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

As reações foram realizadas em um reator de vidro com 90 mm de altura e 47 mm de diâmetro cuja tampa de teflon apresentava aberturas para a entrada dos eletrodos, da sonda fotométrica e dos canais de alimentação de reagentes e de saída de solução. O reator era encamisado e a temperatura era mantida constante durante os experimentos com auxílio de um banho termostático da marca Microquímica® modelo MQBTC99-20. A temperatura no interior do reator foi monitorada com um termômetro Tec-Lab® (-10 a 150 °C). A Figura 2 apresenta um esquema do aparato experimental utilizado.



Figura 2. Esquema do arranjo experimental. Para o sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganês ferroína as três soluções reagentes foram denominadas solução 1, solução 2 e solução 3. Para o sistema bromato/ácido oxálico e acetona/cério, solução A, B e C.

O sistema foi mantido sob agitação constante por meio de um agitador magnético da marca Marconi® modelo MA089 e uma barra magnética recoberta com Teflon (15 mm de comprimento e 5,7 mm de diâmetro). O reator era alimentado com auxílio de uma bomba peristáltica da marca Milan® modelo 640 de quatro canais. Uma segunda bomba peristáltica foi usada para retirada da solução, de modo a manter constante o volume dentro do reator. As soluções reagentes foram preparadas em balões volumétricos Pirex® de 100, 250 e 500 mL, utilizando os reagentes cuja massa foi pesada em uma balança analítica da marca Startorius® com precisão de 0,1 mg.

As séries temporais obtidas são resultado do monitoramento da evolução das reações por meio de potenciometria e fotometria. As medidas de potencial foram feitas com um multímetro Minipa® modelo ET2201 com interface para o sistema operacional Windows® XP. Foi utilizado um eletrodo de platina versus um Eletrodo de Reversível de Hidrogênio (ERH). Em todos os experimentos, este eletrodo era preparado com a mesma concentração do eletrólito de suporte, ou seja, solução aquosa de ácido sulfúrico cuja concentração é a mesma do meio reacional. Os dados potenciométricos foram obtidos com auxílio de um espectrômetro da OceanOptics® modelo USB4000 com a fonte luminosa PX-2, acoplado a uma fibra óptica bifurcada.

4.3 **PROCEDIMENTOS**

A calibração da bomba peristáltica foi feita pesando-se a massa de água que é bombeada em um determinado período de tempo. A vazão mínima que a bomba trabalha é de 5,0 × 10⁻³ mL s⁻¹. A calibração da bomba é feita periodicamente para evitar eventuais desvios no valor da vazão. A entrada de reagentes no reator é dada em termos de **k**₀ (k-zero). O termo k₀ (s⁻¹) é a razão da vazão de entrada (mL s⁻¹) pelo volume reacional no reator (mL). Para levar cada solução reagente ao reator foi utilizado um dos canais da bomba peristáltica. Os primeiros testes foram feitos em um reator dotado de uma saída lateral de modo a manter o volume reacional constante em 50 mL. Entretanto, o fluxo por esta saída lateral não era contínuo: acumulava-se uma quantidade acima do nível da saída e só então o excedente saía do reator de uma só vez. Para minimizar este efeito, utilizou-se um reator sem a saída lateral e adaptou-se uma pipeta de Pasteur acoplada a uma segunda bomba. A pipeta era fixada a uma altura tal que retirava solução do reator e mantinha o volume constante em 50 mL.

As soluções A, B e C eram preparadas imediatamente antes do início de cada experimento. Eram adicionados em torno 200 mL de água em cada balão e em seguida, ácido sulfúrico 97,9%. Os balões eram mantidos dentro do banho termostático a 25 °C para evitar o sobreaquecimento devido à dissolução do ácido. Posteriormente, adicionavam-se os demais reagentes nos respectivos balões completando para 250 mL com água.

Para utilização de vazões menores que as disponíveis na bomba peristáltica, construiuse um sistema em que as soluções A, B e C ficavam em três tanques. Os tanques eram dispostos a uma determinada altura do reator e a vazão desejada era obtida pressionando-se a mangueira de silicone que levava o estoque ao reator.

Antes do início de cada experimento, a sonda fotométrica e os eletrodos eram mantidos em solução ácida de mesma concentração do meio reacional. Nos experimentos em temperaturas diferentes da ambiente, esta solução ácida (com a sonda e os eletrodos) e as soluções A, B e C eram mantidas no banho termostático, na respectiva temperatura, até o equilíbrio térmico. Atingido o equilíbrio térmico, a sonda e os eletrodos eram levados ao reator e iniciava-se então o bombeamento das soluções-estoque. No início dos experimentos, o bombeamento das soluções foi feito de duas formas: ligava-se a bomba em alta velocidade até atingir o volume de 50 mL no reator e então diminuía a velocidade para a vazão em estudo. Outra forma era ligar a bomba na vazão em questão desde o início (com o reator vazio).

O espectro "branco" das medidas espectrofotométricas era feito com uma solução de ácido sulfúrico com a mesma concentração do meio reacional. A sonda utilizada apresentava caminho óptico de 4,0 mm. O software utilizado foi o SpectraSuite que possibilitava acompanhar a absorbância em até 5 comprimentos de onda simultaneamente. Os comprimentos de onda foram selecionados com base nos espectros de absorção das respectivas espécies.

Foram estudados dois sistemas oscilatórios: a seção 4.3.1 refere-se ao estudo do sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganês-ferroína e a seção 4.3.2, do sistema bromato/ácido oxálico-acetona/cério. Para ambos os sistemas foram usados os mesmos equipamentos e procedimentos no preparo das soluções, caso contrário será especificado.

4.3.1 SISTEMA BROMATO/HIPOFOSFITO-ACETONA/MANGANÊS-FERROÍNA.

Para este sistema foram utilizados: bromato como agente redutor, acetona e hipofosfito de sódio como substratos e sulfato de manganês e ferroína como catalisadores. Em um trabalho anterior¹³ estudou-se o comportamento deste sistema operado em batelada.

Estes reagentes foram separados em três soluções-estoque. A separação destes foi feita de maneira que eles não reagissem no estoque, mas apenas quando se juntassem dentro do reator. Uma vez que as três soluções entram simultaneamente no reator, a concentração do reagente i no estoque, $[i]_e$, deve ser três vezes maior do que a concentração inicial do reagente i no reator, $[i]_0$. As três soluções são preparadas em meio ácido. Assim, $[H_2SO_4]_e = [H_2SO_4]_0$, e para os demais reagentes, $[i]_e = 3 \times [i]_0$. As concentrações abaixo são as mesmas utilizadas no estudo batelada, feito por Nogueira *et al.*¹³. Mantendo as concentrações é possível avaliar a dinâmica para este sistema comparado a dinâmica em fluxo com a dinâmica em batelada.

Solução A

- $[H_2SO_4]_e = 1,33 \text{ mol } L^{-1};$
- $[NaH_2PO_4]_e = 3 \times 0,110 \text{ mol } L^{-1};$
- $[CH_3COCH_3]_e = 3 \times 0.320 \text{ mol } L^{-1};$
- $[MnSO_4]_e = 3 \times 0,0031 \text{ mol } L^{-1};$

Solução B

- $[H_2SO_4]_e = 1,33 \text{ mol } L^{-1};$
- $[NaBrO_3]_e = 3 \times 0.050 \text{ mol } L^{-1};$

Solução C

- $[H_2SO_4]_e = 1,33 \text{ mol } L^{-1};$
- [Ferroína]_e = $3 \times 3,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹;

Não há estudos deste sistema em regime de fluxo. Para ajustar vazão dos reagentes, uma primeira estimativa foi feita da seguinte forma: fixadas as concentrações acima, quando preparamos 50 mL deste sistema observamos oscilações durante 6 horas em batelada até que ele pára quando o potencial químico não é suficiente para o sistema oscilar. Assumindo que os reagentes responsáveis pelas oscilações são consumidos de maneira linear, para manter as concentrações iniciais, a vazão de cada um dos três canais deve ser no mínimo $7,7 \times 10^4$ mL s⁻¹ [3 canais $\times (7,7 \times 10^4$ mL s⁻¹ canal⁻¹) $\times 6(3600s) = 50$ mL]. Assim, depois de 6 horas o volume bombeado para o reator será de 50 mL. Como esta vazão era apenas uma estimativa, trabalhou-se com a vazão mínima da bomba, 5.0×10^{-3} mL s⁻¹.

4.3.2 SISTEMA BROMATO/ÁCIDO OXÁLICO-ACETONA/CÉRIO.

Inicialmente o sistema foi operado em batelada nas mesmas concentrações iniciais que Pereira e Faria⁴⁰ usaram em seu trabalho. Em seguida foram realizados testes em regime de fluxo contínuo. Assim, podemos comparar o comportamento em batelada e em fluxo. Para os experimentos em batelada foram preparadas soluções-estoque em balões de 100 mL. As soluções foram preparadas dissolvendo os reagentes sólidos em meio neutro (água ultrapura). Em todos os experimentos adicionava-se ao reator, já com água do banho termostático circulando pela camisa, água, ácido sulfúrico e as sondas, e aguardava até que o sistema entrasse em equilíbrio térmico na respectiva temperatura em estudo. Só então se adicionavam os demais reagentes. Para evitar erros de medidas volumétricas, as soluções-estoque foram adicionadas na temperatura ambiente. Uma vez que o volume da alíquota era pequeno, variações de temperatura ao adicioná-las no reator são desprezíveis. Em batelada, os reagentes eram adicionados na seguinte ordem:

- 39,8 mL de água milli-Q;
- 3,80 mL de H_2SO_4 97,9% $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- 2,50 mL de Ce(SO₄)₂ 0,02 mol L⁻¹ $[Ce^{4+}]_0 = 0,001 mol L^{-1}$.
- 2,50 mL de $(COOH)_2$ 0,50 mol L⁻¹ $[(COOH)_2]_0 = 0,025$ mol L⁻¹;
- 0,38 mL de CH_3COCH_3 99,7% [CH_3COCH_3]₀ = 0,115 mol L⁻¹;
- 1,00 mL de NaBrO₃ 0,50 mol L⁻¹ $[NaBrO_3]_0 = 0,010 mol L^{-1};$
Após o estudo em batelada, foram realizados alguns testes em regime de fluxo. Assim como no sistema anterior, novamente, a disposição dos reagentes foi de maneira que não houvesse reação no estoque, apenas ao se juntarem dentro do reator. Num primeiro ensaio, o ácido sulfúrico foi disposto na Solução 3.

Preparando o sistema dispondo o ácido sulfúrico em apenas uma das soluções reagentes fez com que a $[H_2SO_4]$ nesta solução fosse de 4,26 mol L⁻¹, e a elevada concentração hidrogeniônica agrediu as paredes da mangueira de silicone que leva a solução do estoque para o reator. Decidiu-se então preparar as três soluções reagentes em meio ácido, $[H_2SO_4] =$ 1,42 mol L⁻¹. Assim, a disposição dos reagentes nas três soluções ficou da seguinte forma:

Solução 1

- $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- $[(COOH)_2]_e = 3 \times 0.025 \text{ mol } L^{-1};$

Solução 2

- $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- $[NaBrO3]_e = 3 \times 0,010 \text{ mol } L^{-1};$

Solução 3

- $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- $[CH_3COCH_3]_e = 3 \times 0,115 \text{ mol } L^{-1};$
- $[Ce(SO_4)_2]_e = 3 \times 0,001 \text{ mol } L^{-1};$

Pereira e Faria⁴⁰ mostraram que utilizando a solução 3 recém preparada temos oscilações irregulares. Entretanto, depois de um período de tempo tal que a solução 3 perde sua coloração amarela e fica incolor temos oscilações regulares e de grande amplitude. Os autores observaram que após o período de uma noite a solução perde sua coloração. A perda da coloração amarela da Solução 3 se deve à redução do Ce^{4+} para o Ce^{3+} . Com isso, depois de alguns testes com $Ce(SO_4)_3$, verificou-se o comportamento do sistema utilizando-se $Ce_2(SO_4)_3$. Nos testes com Ce^{3+} em regime de fluxo contínuo os reagentes foram dispostos da seguinte forma:

Solução 1

- $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- $[CH_3COCH_3]_e = 3 \times 0,115 \text{ mol } L^{-1};$
- $[(COOH)_2]_e = 3 \times 0.025 \text{ mol } L^{-1};$

Solução 2

- $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- $[NaBrO_3]_e = 3 \times 0,010 \text{ mol } L^{-1};$

Solução 3

- $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- $[Ce_2(SO_4)_3]_e = 3 \times 0,0005 \text{ mol } L^{-1};$

Com o Ce³⁺ também foram feitos testes em batelada para comparar com o comportamento em fluxo contínuo. Em batelada, os reagentes foram adicionados no reator na seguinte ordem. O intervalo entre as adições foi de aproximadamente um minuto.

- 39,8 mL de água milli-Q;
- 3,80 mL de H_2SO_4 97,9% $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$
- 2,50 mL de $(COOH)_2$ 0,50 mol L⁻¹ $[(COOH_2)]_0 = 0,025$ mol L⁻¹;
- 0,38 mL de CH_3COCH_3 99,7% [CH_3COCH_3]₀ = 0,115 mol L⁻¹;
- 1,00 mL de NaBrO₃ 0,50 mol L⁻¹ [NaBrO₃]₀ = 0,010 mol L⁻¹;
- 2,50 mL de $Ce_2(SO_4)_3 = 0,01 \text{ mol } L^{-1}$ [Ce^{3+}]₀ = 0,001 mol L^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SISTEMA BROMATO/HIPOFOSFITO-ACETONA/MANGANÊS-FERROÍNA

A motivação para o estudo da variante BZ proposta por Orbán²⁵, bromato/dois substratos/dois catalisadores, reside basicamente nas propriedades como oscilações de grande amplitude e duradouras, ausência de produtos gasosos ou sólidos, formação de padrões espaço temporais facilmente visíveis e nos padrões oscilatórios observados nas séries temporais em sistemas volumétricos. Nesta seção são apresentados os resultados do estudo deste oscilador químico em regime de fluxo contínuo. O objetivo foi fixar a vazão de reagentes de maneira a manter os padrões oscilatórios (oscilações do tipo I, II e III)¹³ por tempo indeterminado. Uma vez fixada vazão que sustenta os padrões oscilatórios observados, pode ser possível estimar a concentração inicial dos reagentes responsável pela formação do respectivo padrão oscilatório observado.

Na primeira tentativa, com o reator vazio, iniciou-se o bombeamento das três soluções reagentes com vazão 0,005 mL s⁻¹ canal⁻¹ ($k_0 = 3$ canais × 0,005 mL s⁻¹ canal⁻¹ / 50 mL = 3×10^{-4} s⁻¹) nas concentrações indicadas em 3.1.1. O estoque se esgotou e não foram observadas oscilações. Numa segunda tentativa, com o reator vazio, iniciou-se o bombeamento de reagentes, com a mesma vazão anterior, até atingir o volume de 50 mL, desligando a bomba em seguida. A bomba permaneceu desligada até o término do período de indução pré-oscilatório. Após algumas oscilações, iniciou-se a alimentação do reator. Na Figura 3, o a seta vertical (i) indica o momento onde a bomba foi ligada.



Figura 3. Evolução temporal para o sistema bromato/hipofosfitoacetona/manganês-ferroína. As setas verticais indicam (i) inicia-se a alimentação do reator; (ii) diminui-se a velocidade de agitador de 1400 para 700 RPM; (iii) interrompe-se a alimentação; (iv) retorna-se a alimentação do sistema. A série temporal (a) representa a evolução temporal do potencial de circuito aberto medido com um eletrodo de platina versus um eletrodo de hidrogênio; (b) absorbância em 365 nm e (c) absorbância em 400 nm.

Com o início da alimentação (seta i) as oscilações cessaram e o sistema voltou para o estado característico do período de indução. Em ii, diminuiu-se a velocidade de agitação de 1400 para 700 RPM e observou-se uma mudança na tendência da série (b). Em iii, interrompeu-se a alimentação e cerca de 40 minutos depois o sistema voltou a oscilar. A seta iv indica o momento em que o sistema voltou a ser alimentado. As oscilações cessam e depois

de 40 minutos o sistema volta a oscilar em fluxo, mas pára depois de algumas oscilações. Logo depois que as oscilações cessaram, interrompeu-se o fluxo e depois aproximadamente 25200 segundos, a solução começou a ficar turva, como observado nas séries de absorbância (b) e (c). Houve um problema na aquisição de dados nestas séries, mas não comprometeu os resultados, uma vez que não ocorreram oscilações neste período. Em vazões baixas a bomba não mantém o fluxo constante, por isso não foi possível reproduzir os resultados.

Verificou-se que a solução C apresentava coloração clara, não esperada para uma solução contendo ferroína. Em um dos procedimentos, ao invés de adicionar o ferro na solução ácida do balão e depois a 1,10-fenantrolina, preparou-se a ferroína em um béquer misturando-se a solução de sulfato de ferro com a 1,10-fenantrolina em um pequeno volume de água (meio neutro) e após a dissolução completa, adicionava-se a solução (vermelha intensa) do béquer no balão contendo solução ácida, completando para o volume 250 mL. A solução do balão agora é vermelha intensa.

A coloração vermelha intensa é devido à formação do complexo do ferro com a 1,10fenantrolina. Quando adicionamos a 1,10-fenantrolina em meio ácido, protonamos os sítios onde se complexaria o ferro. Como os sítios da 1,10-fenantrolina estão impedidos, não há formação de complexo com o ferro e por isso não observamos a coloração intensa. Quando primeiro reagimos o ferro e a 1,10-fenantrolina em meio neutro e depois adicionamos na solução ácida, temos então a solução reagente com a coloração vermelha intensa característica. Seguindo este procedimento, novos testes foram realizados, mas novamente não foram observadas oscilações em regime de fluxo contínuo. Quando o reator foi alimentado desde o começo, não se observaram oscilações, e quando se aguardou o início das oscilações, estas cessaram imediatamente com a entrada de reagentes. Com base nas observações anteriores, concluímos que a vazão utilizada foi muito alta, de modo que os reagentes são levados para fora do reator antes que haja tempo hábil para reação acontecer. Para alcançar vazões mais baixas, as soluções A, B e C foram dispostas em tanques mantidos a certa altura do reator e vazões menores foram atingidas pressionando a mangueira que leva as soluções do tanque para o reator. A Figura 4 apresenta os dados potenciométricos para o sistema mantido com vazão de $3,2 \times 10^{-3}$ mL s⁻¹.



Figura 4. Série temporal do oscilador bromato/hipofosfito-acetona/manganêsferroína nas concentrações indicadas, operado a 25 °C. $k_0 = 1.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. A linha vertical (em torno de 3600 s) indica o inicio da alimentação do reator.

No início do experimento da Figura 4 a vazão é $3,2 \times 10^{-3}$ mL s⁻¹, entretanto, a vazão depende da pressão, assim, no final do experimento a vazão é ligeiramente menor, uma vez que o volume no reservatório é menor. Podemos ver na Figura 4 que o sistema oscilou até que pouco depois de 7200 segundos as oscilações cessaram indo para um potencial que caracteriza o fim das oscilações. Em t \approx 28800 s o sistema voltou a oscilar e em t \approx 50400 s, observa-se um transiente onde não ocorrem oscilações. O valor de k₀ (vazão/volume) para este experimento foi de $1,9 \times 10^{-4}$ s⁻¹. Os valores menores de k₀ implicariam numa vazão tão lenta que o sistema praticamente estaria em batelada. Devido às dificuldades experimentais encontradas durante o desenvolvimento deste trabalho e poucas informações a respeito do comportamento deste sistema, as discussões e explicações da dinâmica observada fogem do escopo desta dissertação. Dessa forma, um novo sistema alternativo foi escolhido para estudo.

5.2 SISTEMA BROMATO/ÁCIDO OXÁLICO E ACETONA/CÉRIO

A partir dos estudos de Pereira e Faria⁴⁰, iniciou-se o estudo do sistema bromato/ácido oxálico e acetona/cério. Pastapur e Kulkarni⁴¹ estudaram este sistema em regime de batelada utilizando o Ce³⁺ e o Mn²⁺, respectivamente, como catalisadores. Pelo método sugerido por Körös²⁸, a E_{00} foi praticamente idêntica, 71,6 ± 2 kJ mol⁻¹, para o sistema operado com cada um dos catalisadores. Não há estudos reportando a influência da temperatura para o sistema intitulado operado em batelada. Torna-se interessante, então, o estudo do sistema intitulado em diferentes temperaturas em regime de fluxo e em batelada. As concentrações iniciais foram mantidas as mesmas para se comparar a dinâmica oscilatória nestes diferentes regimes.

Para verificar o comportamento deste sistema em regime de batelada, inicialmente foram realizados alguns testes a 25 °C e, posteriormente, em 35, 15 e 5 ± 0,5 °C. Embora Pastapur e Kulkarni⁴¹ tenham estudado o sistema em batelada, é interessante verificar a dinâmica uma vez que as concentrações usadas no presente estudo foram diferentes das usadas pelos autores⁴¹. A agitação foi mantida em 700 RPM em todos os experimentos aqui relatados. Manteve-se também a mesma concentração inicial dos reagentes para o estudo em batelada e em fluxo. Dessa forma, será possível estudar e comparar a influência do fluxo na dinâmica das oscilações.

O potencial de um eletrodo indicador, com relação ao ERH, pode ser determinado pela concentração, ou mais precisamente, pela atividade de uma ou mais espécies presentes na solução. Dessa forma, a potenciometria é um método em que a medida do potencial de células eletroquímicas (na ausência de correntes apreciáveis) é usado para se determinar a concentração de analitos⁴². O eletrodo indicador utilizado foi o de platina. Este tipo de eletrodo é dito inerte e pertence à classe dos eletrodos redox. A vantagem de se utilizar um condutor inerte é que ele responde ao potencial redox do sistema no qual está em contato e o potencial é obtido diretamente pela Equação de Nernst. Assim, o potencial de um eletrodo de platina imerso, por exemplo, em uma solução contendo cério(III) e cério(IV) é obtido facilmente pela Equação 5:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce(IV)}}^0 - 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$
 Eq. 5

No sistema estudado, no entanto, é grande o número de espécies eletroativas dissolvidas e o potencial medido com o eletrodo indicador de platina é a combinação do potencial de todas estas espécies. Em alguns casos o potencial químico de uma espécie em particular tem maior contribuição que o das outras e algumas discussões e considerações podem ser feitas. No sistema estudado temos reações envolvendo o bromo em distintos estados de oxidação de maneira que é difícil definir qual espécie tem maior contribuição para a diferença de potencial medida no eletrodo de platina. Portanto as discussões são feitas em termos de potencial global e as variações de potencial observadas classificam o sistema em dois estados: o estado reduzido e o estado oxidado, definidos na seção 2.2.

A Figura 5 apresenta as séries temporais obtidas com o sistema operado a 25 °C nas concentrações indicadas na seção 4.3.2. Com estes testes foi possível averiguar a contribuição de cada reagente para o potencial global observado, pois a adição de cada reagente foi acompanhada pela variação ou não nas séries temporais. As setas verticais na Figura 5 indicam o momento da adição de cada reagente: (i): sulfato de cério; (ii): ácido oxálico; (iii): acetona e (iv): bromato de sódio.



Figura 5. Evolução temporal do sistema bromato/ácido oxálico e acetona/cério(IV) operado em batelada. Concentrações iniciais: $[NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}$; $[(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}$; $[CH_3COCH_3] = 0,115 \text{ mol } L^{-1}$; $[Ce(SO_4)_2]_0 = 0,001 \text{ mol } L^{-1}$. Temperatura = 25 °C. Volume = 50 mL. Agitação a 700 RPM A série temporal (a) representa a evolução do potencial Pt versus EHR; (b) absorbância em 318 nm e (c) absorbância em 400 nm. As setas verticais indicam a adição de: (i) Ce(SO_4)_2; (ii) (COOH)_2; (iii) CH_3COCH_3 e (iv) NaBrO_3.

A Figura 5a apresenta a série temporal da diferença de potencial em um eletrodo de platina. Em todos os experimentos da seção 5.2, o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) foi preparado com a mesma concentração daquela usada no eletrólito de suporte, neste caso, H_2SO_4 1,42 mol L⁻¹.

No início da série, o potencial medido foi em torno de 0,7 V, que representa o início da oxidação da superfície de platina. A seta *i* indica o momento onde foi adicionada ao reator a

solução de sulfato de cério(IV). Como resultado, observa-se um aumento do potencial para 0,85 V. A seta *ii* indica a adição de ácido oxálico e o potencial cai para 0,64 V. Em *iii*, adicionase a acetona, não há mudança na tendência da curva e, finalmente, em *iv*, a solução de bromato de sódio é adicionada e o potencial sobe novamente para 0,80 V caindo em seguida para 0,74 V, valor comparável ao observado no período de indução.

Na Figura 5b e Figura 5c temos as séries temporais de absorbância. Foram monitorados dois comprimentos de onda, λ , e o caminho óptico de 4,0 mm foi escolhido para ajustar aquele com o maior sinal de absorbância, $\lambda = 318$ nm. No início destas séries, durante a adição dos reagentes, variações nas medidas fotométricas só foram observadas após a adição do catalisador, pois este era o absorbato mais relevante no comprimento de onda monitorado. A absorbância aumentou repentinamente quando se adicionou a solução com Ce⁴⁺. No decorrer do tempo, a absorbância diminuiu, sugerindo que a concentração de Ce⁴⁺ também diminuiu, até que se estabilizou e então se iniciaram as oscilações.

Quando o catalisador absorve na região UV-Vis tanto no estado oxidado como no reduzido é possível acompanhar oscilações na absorbância dos comprimentos de onda relativos a cada um destes estados de oxidação. Desta forma, ao compararmos as séries temporais de absorbância da espécie reduzida com a da espécie oxidada observamos oscilações fora de fase. Como exemplo, no trabalho de Nogueira *et al.*¹³ monitorou-se a absorbância em λ = 356 nm e λ = 518 nm, respectivamente a absorbância da ferriína e da ferroína. Além das oscilações fora de fase, as séries temporais de absorbância mostraram que a ferroína é o catalisador mais importante em apenas uma parte do período oscilatório.

Com o catalisador usado nesta seção, cério, foi possível acompanhar apenas um dos estados oxidados: o espectro de absorção do sulfato de cério(IV) apresenta duas bandas de absorção com máximo em λ = 318 nm e λ = 400 nm, respectivamente. O Ce³⁺ não absorve na faixa em que o espectrofotômetro atua. Os comprimentos de onda monitorados, Figura 5a e Figura 5b, estão em fase e se referem à absorbância do cério(IV).



Figura 6. Séries temporais (a), (b), (c) e (d) representam as temperaturas 35, 25, 15 e 5 °C. Concentrações iniciais: $[NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3] = 0,115 \text{ mol } L^{-1}; [Ce(SO_4)_2]_0 = 0,001 \text{ mol } L^{-1}. A$ seqüência de adição dos reagentes obedeceu à ordem anterior. Volume 50 mL. Agitação 700 RPM. Temperaturas indicadas ± 0,5 °C.

Para o cálculo da energia de ativação das oscilações químicas, E_{∞} , considera-se o período das oscilações, portanto, serão apresentadas apenas as séries potenciométricas em cada temperatura.

Os próximos experimentos foram realizados testes variando-se a temperatura do banho que circunda a camisa do reator. As soluções reagentes tinham as mesmas concentrações indicadas anteriormente. Na Figura 6, as quatro séries temporais apresentam a variação na diferença de potencial de circuito aberto (E_{Pt} vs. ERH). As séries (a), (b), (c) e (d) representam a evolução de E_{Pt} nas temperaturas 35, 25, 15 e 5 °C, respectivamente.



Figura 7. Média do período de indução pré-oscilatório para o sistema $[NaBrO_3]_0$ = 0,010 mol L⁻¹; $[(COOH)_2]_0$ = 0,025 mol L⁻¹; $[CH_3COCH_3]$ = 0,115 mol L⁻¹; $[Ce(SO_4)_2]_0$ = 0,001 mol L⁻¹ em função da temperatura. Os desvios das triplicatas são indicados pelas barras de erro em cada ponto. Para cada temperatura foram realizados três experimentos

Com exceção da série a 15 °C, pode-se notar uma tendência do período de indução diminuir em função da temperatura. Para verificar a possibilidade de um possível erro experimental a 15 °C experimentos adicionais foram realizados. Em um mesmo dia o sistema foi operado nas quatro temperaturas utilizando as mesmas soluções estoque do experimento anterior. No dia posterior, utilizaram-se soluções estoque recém-preparadas. A 35 °C observou-se que o período de indução foi de 25 minutos; a 25 °C, 9 minutos e a 5 °C, o sistema começou a oscilar logo após a adição do catalisador. A 15 °C, o período de indução foi de 38 minutos. A Figura 7 apresenta o período de indução em função da temperatura. A barra de erro indica os desvios observados.

A diferença observada a 15 °C é muito grande em relação aos outros pontos de forma que seria interessante um estudo com variações menores de temperatura (por exemplo, 5, 10, 15, 20 e 25 °C) para verificar mais precisamente qual é a tendência deste comportamento observado.

Em contraste ao observado no sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganêsferroína¹³, o perfil das oscilações mudou com a temperatura, como podemos notar na Figura 6. Körös¹⁸ classifica uma oscilação em segmentos para associá-los à velocidade de consumo ou produção de uma determinada espécie. Entretanto, aqui foram medidas variações no potencial global e não é possível associar as diferenças nos perfil oscilatório a uma determinada reação. Tomando algumas oscilações de cada série na Figura 6 podemos perceber melhor a mudança no perfil oscilatório, mostrando-as na Figura 8.



Figura 8. Séries Temporais do sistema: $[NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3] = 0,115 \text{ mol } L^{-1}; [Ce(SO_4)_2]_0 = 0,001 \text{ mol } L^{-1}. A seqüência de adição dos reagentes obedeceu a mesma ordem anterior. Volume 50 mL. Agitação 700 RPM. Temperaturas indicadas ± 0,5 °C.$

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA DE UM SISTEMA QUÍMICO HOMOGÊNEO ABERTO

Na Figura 8 observou-se um rápido aumento no potencial, segmento AB, em todas as temperaturas e em seguida, uma queda no potencial que ocorre de maneiras diferentes dependendo da temperatura. A 35 °C, o potencial cai rapidamente, BC, seguido por uma relaxação mais lenta, CD. Salvo a diminuição gradativa na amplitude, este perfil de oscilação foi observado em praticamente todas as oscilações na série a 35 °C. Em 25 °C, a queda BC foi mais lenta, mas foi se tornando parecida com o perfil do segmento CD nas oscilações posteriores. Em 15 °C, BC foi caracterizada pela queda lenta, mas quando se aproxima das últimas oscilações, o perfil muda e observou-se praticamente a mesma tendência em BC e CD. Em 5 °C a queda BC foi rápida seguida por um longo período de relaxação mais lento, CD. Nas últimas oscilações, BD é semelhante ao observado a 15 °C.

Utilizando o tratamento monomolecular de uma oscilação química proposto por Körös²⁸, o inverso do período das oscilações nas séries temporais da Figura 6 foi usado na Equação de Arrhenius. Graficando ln (1/P) *versus* 1/RT temos que o coeficiente angular da regressão linear dos pontos é numericamente igual ao negativo da energia de ativação da oscilação, E_{ω} .

O aumento da E_{ω} durante a evolução das oscilações foi recentemente observado no sistema bromato/hipofosfito-acetona/manganês-ferroína¹³. Mudanças no perfil oscilatório possibilitaram estimar a E_{ω} em diferentes estágios do período oscilatório. No sistema aqui estudado observou-se um transiente e as mudanças ocorrem gradativamente. Dessa forma tomou-se a média das primeiras e das últimas oscilações de cada série para estimar a energia de ativação global no início e no fim do período oscilatório. Os resultados são apresentados na Figura 9.



Figura 9. Energia de ativação para o sistema contendo: $[NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3]_0 = 0,115 \text{ mol } L^{-1}; [Ce(SO_4)_2]_0 = 0,001 \text{ mol } L^{-1} \text{ e operado em regime de batelada. (a) energia de ativação estimada com base no período das (a) primeiras oscilações da série e (b) últimas oscilações da série. Dados extraídos da Figura 6.$

Em todas as replicatas observou-se que a energia de ativação global aumenta no decorrer das oscilações. Preparando o sistema com soluções-estoque recém preparadas temos que a E_{0} evolui de 74 ± 6 kJ mol⁻¹ para 95 ± 11 kJ mol⁻¹ (das primeiras para as últimas oscilações). Uma explicação para este comportamento foi sugerida recentemente por Nogueira *et al.*¹³ A interpretação dada para este fenômeno levou em consideração que a elevada energia livre dos reagentes diminui com o passar do tempo, conforme se aproxima do equilíbrio termodinâmico. Neste caso, o sistema evolui para o equilíbrio químico de maneira oscilatória e as oscilações ocorrem em uma faixa de concentração em torno de um ponto de não equilíbrio. A Figura 10 apresenta uma hipótese para explicar a variação da energia de ativação que ocorre na série temporal do presente sistema.



Coordenada de Reação

Figura 10. Esquema para evolução da energia de ativação na série temporal. Adaptado de LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics**. 3rd ed. Singapore: Haper & Row Publishers, p. 72, 1987.

Como dito anteriormente, com o passar do tempo observamos um aumento na energia de ativação. Este aumento está relacionado com o decréscimo da força motriz, uma vez que os reagentes são continuamente transformados em produtos. Sendo a energia de ativação a diferença ente a energia do complexo ativado e a energia dos reagentes, podemos considerar que o aumento na energia de ativação é proporcional à diminuição da energia livre do sistema. Na Figura 10, as energias E_1 , E_2 e E_3 representam, nesta ordem, a energia de ativação global com o passar do tempo.

Uma vez investigado o comportamento do sistema em regime de batelada, foram iniciados os ensaios em regime de fluxo contínuo. Foi estudado do efeito acoplado da temperatura e a distância do estado de equilíbrio termodinâmico. Como já observado por Pereira e Faria⁴⁰, utilizando solução reagente de Ce(SO₄)₂ recém preparada, não se observa comportamento oscilatório regular em regime de fluxo. Entretanto, depois de várias horas, a solução perde a coloração amarela devido à redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ e, utilizando esta solução incolor, oscilações regulares de grande amplitude são observadas.⁴⁰

Em um teste preliminar, realizou-se um experimento com as soluções reagentes preparadas imediatamente antes do início. Nenhuma oscilação foi observada. Uma nova Solução B foi preparada e depois de aproximadamente 30 horas a solução perdeu a coloração amarela ficando levemente esbranquiçada. Preparam-se as soluções A e C, e deu-se início à reação e os resultados são apresentados na Figura 11.

A Figura 11 apresenta a evolução da diferença de potencial medida com um eletrodo de platina versus ERH. Neste experimento o ácido sulfúrico foi disposto na Solução 3, ou seja, a solução estoque 3 apresentava H_2SO_4 4,26 mol L⁻¹, e as outras duas soluções-estoque foram preparadas em meio neutro. Neste experimento, o fluxo foi mantido constante desde o início, ou seja, com o reator vazio, ajustou-se a vazão e esta foi mantida até que se esgotassem o estoque de soluções reagentes. O k₀ foi mantido em 3,4 × 10⁻³ s⁻¹.



Figura 11. Série temporal do sistema operado com $k_0 = 3,4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. A solução reagente C, $[H_2SO_4]_e = 4,26 \text{ mol } L^{-1}$, $[CH_3COCH_3]_e = 0,345 \text{ mol } L^{-1} \text{ e } [Ce(SO_4)_2]_e = 0,003 \text{ mol } L^{-1}$, repousou por aproximadamente 30 horas. As soluções reagentes A, $[(COOH)_2]_e = 0,075 \text{ mol } L^{-1}$, e B, $[NaBrO_3]_e = 0,030 \text{ mol } L^{-1}$, foram preparadas imediatamente antes do experimento.

O perfil das oscilações manteve-se constante e o período das oscilações foi, em média, 84 ± 1 s. Pereira e Faria⁴⁰ estudaram este sistema nas mesmas concentrações e temperatura. Entretanto, o reator utilizado pelos autores era de 1,58 mL e a vazão, 0,013 mL s⁻¹ canal⁻¹ ($k_0 = 0,0261 \text{ s}^{-1}$). O período observado pelos autores (Referência 40, Figura 1, curva c) foi de aproximadamente 95 segundos. Podemos concluir que o sistema é sensível às condições experimentais como a geometria do reator e à taxa de agitação. Na Figura 13, a série (d) foi obtida quando $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$. Nesta série o valor de k_0 foi mais próximo do obtido pelos autores, entretanto, e o período oscilatório na série (d) foi em média 78 segundos.

Ainda no experimento da Figura 11, foi observado que dispor o ácido sulfúrico em apenas uma das três soluções reagentes aumenta drasticamente a concentração hidrogeniônica desta, tornando-a muito agressiva à tubulação. Portanto, os experimentos que seguem foram realizados com os três estoques preparados em ácido sulfúrico 1,42 mol L⁻¹, como indicado na seção 4.3.2. A Solução 3 foi preparada e mantida em banho termostático a 25 °C. Depois de 27 horas não se observava mais a coloração amarela (a solução estava incolor). Prepararam-se então as soluções A e C e iniciou-se o experimento e as series temporais obtidas são apresentados ma Figura 12. O fluxo em cada canal foi de 0,039 mL s⁻¹ e o k₀ = 2,3 × 10⁻³ s⁻¹. A solução dentro do reator manteve-se límpida durante todo o experimento. O sistema foi monitorado fotométrica e potenciometricamente. A Figura 12 apresenta as séries temporais obtidas. Em (a), interrompe-se a alimentação do reator.



Figura 12. Séries temporais mostrando a evolução do sistema obtido por: solução A: $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1} \text{ e } [(COOH)_2]_e = 0,075 \text{ mol } L^{-1}; \text{ solução } B$ (envelhecida): $[H_2SO_4]_e = 1,42 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3]_e = 0,345 \text{ mol } L^{-1}; [Ce(SO_4)_2]_e$ = 0,003 mol L^{-1} ; solução C: $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1} \text{ e } [NaBrO_3]_0 = 0,030 \text{ mol } L^{-1}. A$ temperatura foi mantida em 25 °C. $k_0 = 2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A média do período foi de 98 segundos. A seta "a" indica o fim da alimentação do reator.

Observou-se que o padrão oscilatório sofreu algumas alterações com o preparo das três soluções-estoque em meio ácido. Outro fator que também contribuiu para o aumento do período foi a diferença de vazão entre o experimento da Figura 11 e da Figura 12. A vazão da bomba não é constante em valores baixos: ajustando-se o mesmo valor na bomba, em um experimento obtivemos $k_0 = 3,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ e em outro, $2,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. No primeiro experimento a amplitude foi de aproximadamente 150 mV e no segundo, 140 mV. O período, no primeiro experimento foi, em média, 84 segundos e no segundo, 98 segundos.

Esperar a conversão do Ce⁴⁺ a Ce³⁺ como sugerido⁴⁰ demonstrou um inconveniente experimental e fonte de erros. Uma vez que a regularidade do padrão oscilatório depende do Ce³⁺, nos próximos experimentos foi usado cério já na forma reduzida, Ce₂(SO₄)₃ · 2H₂O, como catalisador. Desta forma evitam-se os erros nos valores da concentração do catalisador, uma vez não que havia como determinar com certeza a quantidade de Ce⁴⁺ dentro da solução reagente, devido às limitações instrumentais.

Nos experimento utilizando o $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avaliou-se inicialmente a influência da vazão no padrão das oscilações. Verificou-se que a 25 °C o sistema oscila em toda faixa de vazão da bomba. A Figura 13 apresenta quatro séries temporais obtidas em diferentes vazões, todas a 25 °C. Para melhor visualizar mudanças no perfil oscilatório, as quatro séries são apresentadas na mesma janela de tempo.



Figura 13. Influência da vazão no padrão oscilatório. O k_0 aumenta de (a) 5.9×10^{-3} s⁻¹ para (d) 2.0×10^{-2} s⁻¹. As linhas verticais indicam o momento em que o fluxo de alimentação foi interrompido.

As linhas verticais em cada série indicam o momento em que a alimentação foi interrompida devido ao fim das soluções reagentes. Na série (a) foram preparados 250 mL de cada solução reagente. A vazão em cada canal foi mantida em 0,10 mL s⁻¹ (k_0 foi de 0,006 s⁻¹). O período das oscilações foi em média de 97 segundos. Assim como em (a), em (b) as soluções reagentes foram de 250 mL. Como a vazão é maior, as soluções reagentes acabam antes do que em (a) por isso observamos que a linha vertical em (b) ocorre antes do que na série (a). O k_0 em (b) foi de 0,010 s⁻¹. Com o aumento da vazão observamos uma diminuição do período das oscilações para 87 segundos. Na série temporal (c), assim como na (d), foram preparados 500 mL de cada solução reagente. Mantendo a vazão em 0,25 mL s⁻¹ canal⁻¹ ($k_0 = 0,015$ s⁻¹),

observou-se que em média o período das oscilações foi de 83 segundos. Em (d), o k_0 foi mantido em 0,020 s⁻¹ e as oscilações apresentaram em média período de 78 segundos.

Da menor para a maior velocidade temos que a vazão em cada canal triplicou e o período das oscilações diminuiu em torno de 20%. Pereira e Faria⁴⁰ observaram um comportamento similar quando trabalharam com o sistema contendo Ce⁴⁺: aumentando o k₀ de 1.19×10^{-2} para 3.52×10^{-2} s⁻¹ os autores observaram uma redução de aproximadamente 20% no período das oscilações.

Uma vez observado que o sistema oscila em toda a faixa de vazão da bomba, para iniciar os estudos em diferentes temperaturas optou-se pela menor delas. Assim, é possível acompanhar as oscilações por um maior período de tempo, minimizando a geração de resíduos. A tubulação da bomba peristáltica foi substituída e a menor vazão obtida foi de 0,090 mL s⁻¹. Em um mesmo dia, são realizados quatro experimentos, a 35, 25, 15 e 5 °C, nesta ordem. Replicatas foram realizadas em dias diferentes e seguiram este mesmo procedimento.

A 35 °C o sistema oscilou algumas vezes e parou logo em seguida, mesmo mantendo a vazão constante. A Figura 14 apresenta as séries temporais onde se iniciou o experimento com vazão em cada canal de 0,092 mL s⁻¹. Como podemos perceber, depois de 400 segundos as oscilações de grande amplitude cessam. Observando a série de absorbância em 400 nm, parece claro que, nesta temperatura, a reação que consome Ce³⁺ (gerando Ce⁴⁺) é mais rápida que as que reduzem o catalisador, de forma que não ocorre o "reset" do relógio. Nesta figura, a seta (a) indica o momento em que a alimentação é interrompida e a solução dentro do reator foi descartada. Com o reator vazio, em t = 1350 s iniciou-se novamente a alimentação utilizando as mesmas soluções reagentes, porém com a vazão mais rápida, 0,163 mL s⁻¹ canal⁻¹. Nesta vazão o sistema aparentemente permanece oscilando enquanto houver alimentação do reator. Como discutidos anteriormente, as bolhas geradas no decorrer da reação atravessam o detector gerando os ruídos nas séries temporais de absorbância. A 35 °C a quantidade de bolhas formada foi bem maior quando comparamos com experimentos a 25 °C.



Figura 14. Temperatura = 35 °C. k_0 inicial: 5,5 × 10⁻³ s⁻¹. (a) Interrompe-se a alimentação, esvazia-se o reator e inicia-se a alimentação com $k_0 = 9,8 \times 10^{-3}$ s⁻¹. Em (b), interrompe-se a alimentação.

Para verificar qual a vazão mínima para manter o sistema oscilando, foi realizado um teste com uma vazão intermediária às estudadas anteriormente. Na Figura 15, o k_0 foi mantido em 7,6 × 10⁻³ s⁻¹. A seta vertical (a) indica fim da alimentação do reator. As concentrações e a temperatura são as mesmas da Figura 14.



Figura 15. Séries Temporais do sistema a 35 °C com $k_0 = 7,6 \times 10^3$ s⁻¹. Em (a), interrompe-se a alimentação

Com $k_0 = 7.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ temos o mesmo comportamento: o sistema oscila por um curto período de tempo e em seguida toma um padrão de baixa amplitude. Não observamos oscilações de baixa amplitude na série temporal de absorbância, que sugere a existência de um oscilador não catalisado. Com base nos resultados obtidos até aqui, optou-se por fixar k_0 em 9,8 × 10⁻³ s⁻¹ para estudar o comportamento do sistema em fluxo em diferentes temperaturas.

Para estudar o efeito da temperatura na dinâmica das oscilações, os seguintes parâmetros foram fixados: concentrações iniciais indicadas na seção $3.3.2 \text{ e } k_0 = 9.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A Figura 16 apresenta as séries temporais obtidas mantendo o sistema nas temperaturas 5, 15, 25 e 35 °C. As linhas verticais indicam o momento onde se interrompeu a alimentação.



Figura 16. Evolução temporal do sistema operado a 5, 15, 25 e 35 °C com $k_0 = 0,098 \text{ s}^{-1}$. As linhas verticais indicam o momento onde se interrompe a alimentação do sistema.

Após a interrupção da alimentação, o sistema continua oscilando por certo período de tempo, período que aumenta com a diminuição da temperatura. Tomando as séries completas, apresentadas na Figura 17, temos que a 5 °C, depois que se interrompe o fluxo, o sistema continua oscilando com grande amplitude por 2,5 horas e em seguida começa a oscilar com padrão diferente, com amplitude e período menor por mais 8,5 horas. A 15 °C, as oscilações de grande amplitude permanecem por 38 minutos e em seguida oscilações de menor amplitude e período duram por mais 1 hora e 40 minutos. A 25 °C, as oscilações de grande amplitude duram por mais 6 minutos e as menores, por 8 minutos. A 35 °C não foram observadas oscilações depois do fim da alimentação.



Figura 17. Séries temporais mostrando todo o período que o sistema oscilou, mesmo sem alimentação. As linhas verticais em vermelho indicam quando se interrompeu a alimentação do reator.

Para checar a reprodutibilidade dos resultados e excluir eventuais erros relacionados à vazão da bomba os experimentos foram realizados em triplicata. O período das oscilações, enquanto o sistema era alimentado, foi usado como parâmetro na equação de Arrhenius para estimar a E_{00} , procedimento discutido anteriormente. A Figura 18 apresenta o gráfico ln (1/P) versus (1/RT). A energia de ativação das oscilações obtida a partir deste gráfico foi $E_{00} = 50 \pm 2$ kJ mol⁻¹.



Figura 18. Gráfico de Arrhenius, ln(1/P) versus 1/RT, utilizando o período das oscilações em fluxo mostradas na Figura 16.

Recapitulando o comportamento oscilatório após interromper o fluxo (Figura 17), o sistema oscila por um determinado período de tempo sem que se alimente o reator o que desperta o interesse em estudar da dinâmica oscilatória deste sistema operado em batelada nas mesmas concentrações iniciais.

Utilizando as mesmas concentrações iniciais do sistema em fluxo, realizaram-se experimentos em batelada. Em um mesmo dia são realizados experimentos a 35, 25, 15 e 5 °C e as séries obtidas são representadas na Figura 19. Quando operado a 5 °C o sistemas apresenta oscilações de grande amplitude por aproximadamente 135 minutos e o período destas oscilações foi em torno de 15 minutos. A 15 °C, as oscilações de grande amplitude apresentaram período de 5 minutos e duram por aproximadamente 40 minutos. A 25 °C praticamente não houve oscilações de baixa amplitude, na série a 35 °C o sistema oscilou

apenas uma vez. Em outras replicatas a 35 °C o sistema apresentou apenas um pico e nenhuma oscilação posterior.



Figura 19. Evolução do oscilador composto por $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1}$; $[NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}$; $[(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}$; $[CH_3COCH_3] = 0,115 \text{ mol } L^{-1}$; $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0,0005 \text{ mol } L^{-1}$, operado em batelada. Nestas concentrações iniciais não são observadas oscilações a 35 °C. A linha vertical na série temporal (d) indica o momento em que se adicionou 0,37 mL de acetona ao reator.

A 35 °C este sistema entrou numa região paramétrica de não-oscilação. Na Figura 19, a linha vertical na série temporal a 35 °C indica o momento onde se adicionou ao reator 0,37 mL de acetona. O sistema que a 35 °C não oscilaria, após a adição de acetona começou oscilar.

Como a 35 °C não foram observadas oscilações para o sistema nas concentrações acima, a E_{ω} foi calculada considerando apenas o período das oscilações de grande amplitude

das séries a 5, 15 e 25 °C. Nestas séries, não houve mudanças significativas no período destas oscilações e o cálculo da E_{0} foi feito com base na média dos períodos de todas as oscilações de grande amplitude, sem distinção de oscilações no começo e no fim do período oscilatório. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos nas coordenadas de Arrhenius.



Figura 20. Energia de ativação para o sistema contendo $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1};$ $[NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3] = 0,115 \text{ mol } L^{-1}; [Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0,0005 \text{ mol } L^{-1}, \text{ operado em batelada.}$

Na faixa de temperaturas investigadas (5 – 25 °C), a energia de ativação para este sistema foi de 72 ± 2 kJ mol⁻¹. Para o sistema operado nas mesmas condições, porém usando o Ce⁴⁺ como catalisador, a energia de ativação durante o período oscilatório aumentou de 74 ± 6 para 95 ± 11 kJ mol⁻¹. Outra diferença observada foi ausência do período de indução quando usamos o Ce³⁺ como catalisador. Quando operado em fluxo, o sistema com Ce⁴⁺ sequer oscila. Com Ce³⁺, em regime de fluxo contínuo temos $E_a = 54 \pm 2$ kJ mol⁻¹.

A redução do Ce⁴⁺ para o Ce³⁺ dá-se pela reação de oxidação do substrato orgânico, representada pela reação (FKN-C). Esta reação é lenta e é responsável pelo re-estabelecimento do catalisador, reduzindo-o, o qual por sua vez é utilizado na reação autocatalítica, ver etapa (R-A) na página 16. Um possível motivo para não observamos oscilações nesta temperatura é devido à etapa que consome Ce³⁺ (R-A) ser muito mais rápida que a etapa (FKN-C) que produz Ce³⁺. Dessa forma, não se acumula Ce³⁺ necessário para a etapa autocatalítica. Da mesma forma, podemos explicar o período de indução que observamos em batelada, quando usamos o Ce⁴⁺: o período de indução seria o tempo necessário para ocorrer a reação que reduz o Ce⁴⁺, e só então tem início as oscilações. A reação autocatalítica que consome o Ce³⁺ procede mais rapidamente do que a que reduz o Ce⁴⁺, por isso, aos poucos, observamos que a energia de ativação aumenta no decorrer das oscilações.

Em batelada, quando se usou o Ce³⁺ não houve período de indução e a energia de ativação durante o período oscilatório praticamente não variou, isso porque o limitante nesta situação é o substrato orgânico e não o catalisador Ce³⁺.

Em seguida, tendo observado os resultados anteriores e o comportamento do sistema quando operado a 35 °C, realizaram-se alguns experimentos para estudar a influência da acetona e do bromato nas oscilações em batelada a 35 °C. A Tabela 1 apresenta os valores das concentrações utilizadas nas séries apresentadas na Figura 21.

temporais apresentadas na rigura 21.					
Série	H_2SO_4	$(COOH)_2$	CH ₃ COCH ₃	$NaBrO_3$	Ce ³⁺
(a)	1,44	0,025	0,115	0,01	0,001
(b)	1,44	0,025	0,157	0,01	0,001
(c)	1,44	0,025	0,157	0,02	0,001
(d)	1,44	0,025	0,423	0,02	0,001

Tabela 1. Concentrações, em mol L⁻¹, dos reagentes utilizados nas séries temporais apresentadas na Figura 21.

Como podemos observar na Figura 21a, nas concentrações indicadas na série (a) não foram observadas oscilações. Na série (b) a concentração da acetona é um pouco maior, 0,157 mol L¹, e a dinâmica das oscilações apresenta comportamento típico: o sistema oscila durante um período de tempo e para em um potencial menor que o inicial. Nas séries (c) e (d), depois que o sistema pára de oscilar a solução fica amarelada, o que indica que o Ce⁴⁺ não é reduzido, uma vez que a concentração de bromato nestas séries foi aumentada enquanto a de ácido oxálico foi mantida a mesma. Aumentando a concentração de bromato, aumentamos o consumo de Ce³⁺ pela reação autocatalítica. Uma vez que não aumentamos a concentração de ácido oxálico, que regenera o Ce³⁺ (reduzindo o Ce⁴⁺), o sistema pára de oscilar em um potencial mais alto. Na série (d) o sistema apresentou dois padrões oscilatórios e o segundo padrão oscilou por aproximadamente 4 horas, como podemos observar no gráfico que apresenta a série completa dentro da série (d).



Figura 21. Séries temporais obtidas a 35 °C em batelada. Todas em $[H_2SO_4] = 1,42 \text{ mol } L^{-1}$. Concentrações iniciais dos reagentes em cada série estão indicadas na Tabela 1.

Com base na dinâmica observada nas séries temporais da Figura 21, fixou-se as concentrações indicadas na série (b), pois a morfologia se aproxima das de outros sistemas. Em seguida verificou-se a dinâmica oscilatória em diferentes temperaturas e a Figura 22 apresenta as séries temporais obtidas. Nestas séries não se observou variações no período das oscilações no decorrer do experimento. A média do período destas oscilações foi usada na equação de Arrhenius, procedimento descrito anteriormente, para estimar E_{00} para este sistema. Comparando as séries temporais da Figura 19 com as da Figura 22, excetuando a acetona, as condições e concentrações dos outros reagentes foram às mesmas.



Figura 22. Séries temporais em diferentes temperaturas para o sistema: $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1}; [NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1};$ $[CH_3COCH_3] = 0,157 \text{ mol } L^{-1}; [Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0,0005 \text{ mol } L^{-1}, \text{ operado em batelada.}$

Na Figura 22, a série temporal a 5 ºC apresenta oscilações de grande amplitude por 127 minutos o período destas é de aproximadamente 10,5 minutos. Em seguida, o sistema passa a exibir oscilações de baixa amplitude por mais aproximadamente 8 horas. Na série a 15 °C, observamos oscilações de grande amplitude durante os primeiros 39 minutos, com período de aproximadamente 4 minutos. Quando operado a 25 °C, as oscilações de grande amplitude ocorrem durante 18 minutos e o período das oscilações é de aproximadamente 1,5 minutos. Na série a 35 °C, observamos dinâmica oscilatória. Ao contrário das outras temperaturas, a 35 °C, a passagem do padrão oscilatório de grande amplitude para o de amplitude mais baixa não ocorre bruscamente, mas sim de forma transiente. Considerou-se, então, as oscilações até t = 600 s como oscilações de grande amplitude e o período destas foram usadas para estimar a Energia de Ativação Global. A

Quando comparamos as oscilações da Figura 19 com as da Figura 22 praticamente não se observa diferença na magnitude da amplitude e, com relação ao período das oscilações, observamos uma pequena diminuição para o sistema com maior concentração de acetona. Partindo da proposta de Körös²⁸, o período das oscilações foi usado para estimar a energia de ativação da oscilação química.

A energia de ativação da oscilação química calculada a partir da Figura 23 (sistema com maior concentração de acetona) foi estimada em 74 ± 1 kJ mol⁻¹. Para o sistema com menor concentração de acetona $E_{\omega} = 72 \pm 2$ kJ mol⁻¹. Em termos estatísticos, as energias foram praticamente as mesmas.



Figura 23. Estimativa da Energia de Ativação Global para o sistema $[H_2SO_4]_0 = 1,42 \text{ mol } L^{-1}; [NaBrO_3]_0 = 0,010 \text{ mol } L^{-1}; [(COOH)_2]_0 = 0,025 \text{ mol } L^{-1}; [CH_3COCH_3] = 0,115 \text{ mol } L^{-1}; [Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0,0005 \text{ mol } L^{-1}, \text{ operado em batelada entre 5 e 35 } ^{\circ}C.$

6 CONCLUSÕES

Foi estudado neste trabalho o efeito da temperatura na dinâmica oscilatória em duas variantes da reação BZ. Nas condições experimentais estudadas, 0 oscilador bromato/hipofosfito-acetona/manganês-ferroína não apresentou dinâmica oscilatória em regime de fluxo contínuo. É possível que em vazões menores, o comportamento oscilatório regular possa ser observado, entretanto, vazões menores que as estudadas seriam tão baixas que não se consideraria o sistema em regime de fluxo e sim, em batelada. Isso sugere que, provavelmente, sistemas com dois catalisadores não apresentam regime oscilatório.

O sistema bromato/ácido oxálico e acetona/cério foi estudado utilizando o catalisador íon metálico cério nos estados de oxidação Ce³⁺ e Ce⁴⁺, respectivamente. Em regime de batelada, utilizando o catalisador na forma oxidada, foram observadas oscilações em toda faixa de temperatura estudada e a dinâmica das oscilações foi discutida em termos de energia de ativação em regime oscilatório, E_{0} . Foi observado que E_{0} aumenta, conforme o sistema evolui para o equilíbrio termodinâmico, de 74 ± 6 para 95 ± 11 kJ mol⁻¹. Em termos cinéticos, supondo que energia do complexo ativado não muda, este aumento na energia de ativação pode ser interpretado como um decréscimo na energia livre dos reagentes.

Quando usamos catalisador na forma reduzida, a energia de ativação praticamente não varia durante o período oscilatório e, ao contrário do sistema com Ce⁴⁺, não foi observado período de indução. Assim, o período de indução pode ser o tempo necessário para produzir, (pelo processo representado por FKN-C) e acumular o catalisador na forma reduzida o qual participa da reação autocatalítica, a qual é representada pela reação (R-A). Outra observação que pode confirmar esta hipótese foi o comportamento em regime de fluxo. Neste regime, não foram observadas oscilações quanto utilizamos o catalisador na forma oxidada, Ce⁴⁺. Neste caso, podemos dizer que nesta vazão não há tempo hábil para se acumular o cério na forma reduzida, o qual participa da reação autocatalítica.

Para o sistema com Ce³⁺ operado em batelada com $[CH_3COCH_3]_0 = 0,115 \text{ mol } L^{-1}$ não foram observados oscilações a 35 °C. A energia de ativação foi estimada com base no período das oscilações do sistema operado em 5, 15 e 25 °C. O valor obtido foi 72 ± 2 kJ mol⁻¹. Aumentando a concentração de acetona para 0,167 mol L⁻¹ observamos oscilações, mas não observamos mudança na energia de ativação, o que indica que a acetona atua apenas remoção do bromato e não participa das reações que envolvem grande variação de energia livre.

O papel do fluxo na dinâmica oscilatória foi estudado e para o sistema nas mesmas condições que em batelada. Observou-se que a energia de ativação em batelada, 72 ± 6 kJ mol⁻¹, diminui, quando comparamos com o sistema mantido em regime de fluxo, para 50 ± 2 kJ mol⁻¹. Com isso, concluímos que manter a alimentação do sistema mantém alta a energia livre dos reagentes e, conseqüentemente, a energia de ativação é menor.
REFERÊNCIAS

1. BALAZS, A. C.; EPSTEIN, I. R. Emergent or Just Complex? Science, v. 325, n. 5948, p. 1632-1634, 2009.

2. WHITESIDES, G. M.; ISMAGILOV, R. F. Complexity in chemistry. **Science,** v. 284, n. 5411, p. 89-92, 1999.

3. WENG, G. Z.; BHALLA, U. S.; IYENGAR, R. Complexity in biological signaling systems. **Science,** v. 284, n. 5411, p. 92-96, 1999.

4. RUOFF, P. Antagonistic balance in the oregonator - about the possibility of temperaturecompensation in the Belousov-Zhabotinsky reaction. **Physica D**, v. 84, n. 1-2, p. 204-211, 1995.

5. KOCH, C.; LAURENT, G. Complexity and the nervous system. **Science**, v. 284, n. 5411, p. 96-98, 1999.

6. PARRISH, J. K.; EDELSTEIN-KESHET, L. Complexity, pattern, and evolutionary trade-offs in animal aggregation. **Science**, v. 284, n. 5411, p. 99-101, 1999.

7. WERNER, B. T. Complexity in natural landform patterns. **Science,** v. 284, n. 5411, p. 102-104, 1999.

8. RIND, D. Complexity and climate. Science, v. 284, n. 5411, p. 105-107, 1999.

9. ARTHUR, W. B. Complexity and the economy. Science, v. 284, n. 5411, p. 107-109, 1999.

10. SHANKS, N. Modeling biological systems: The Belousov–Zhabotinsky reaction. **Foundations of Chemistry,** v. 3, n. 1, p. 33-53, 2001.

11. VARELA, H. Spatiotemporal Pattern Formation during Electrochemical Oxidation of Hydrogen on Platinum. 2003. 178 f. Thesis (PhD) - Freie Universität, Berlin, 2003.

12. FARIA, R. D. Introduction to oscillating chemical-systems. **Quimica Nova,** v. 18, n. 3, p. 281-294, 1995.

13. NOGUEIRA, P. A.; OLIVEIRA, H. C. L.; VARELA, H. Time evolution of the activation energy in a batch chemical oscillator. **Journal of Physical Chemistry A,** v. 112, n. 48, p. 12412-12415, 2008.

14. TOKORO, G.; OLIVEIRA, H. C. L.; VARELA, H. Complex dynamics in the bromate/hypophosphite/acetone/manganese and ferroin, syste. **Quimica Nova,** v. 30, n. 8, p. 1930-1937, 2007.

15. ZHABOTINSKY, A. M. A history of chemical oscillations and waves. **Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science,** v. 1, n. 4, p. 379-386, 1991.

16. WINFREE, A. T. The prehistory of the Belousov-Zhabotinsky oscillator. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 8, p. 661-663, 1984.

17. DEGN, H. Effect of bromine derivatives of malonic acid on oscillating reaction of malonic acid cerium ions and bromate. **Nature,** v. 213, n. 5076, p. 589-&, 1967.

18. FIELD, R. J.; NOYES, R. M.; KOROS, E. Oscillations in chemical systems 2. Thorough analysis of temporal oscillation in bromate-cerium-malonic acid system. **Journal of the American Chemical Society,** v. 94, n. 25, p. 8649-&, 1972.

19. KASPEREK, G. J.; BRUICE, T. C. Observations on an oscillating reaction - reaction of potassium bromate, ceric sulfate, and a dicarboxylic acid. **Inorganic Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 382-&, 1971.

20. NOYES, R. M.; FIELD, R. J.; KOROS, E. Oscillations in chemical systems.1. Detailed mechanism in a system showing temporal oscillations. **Journal of the American Chemical Society,** v. 94, n. 4, p. 1394-&, 1972.

21. CADENA, A.; PEREZ, N.; AGREDA, J. S.; BARRAGAN, D. Understanding the induction period of the Belousov-Zhabotinsky reaction. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 16, n. 2, p. 214-219, 2005.

22. GYORGYI, L.; TURANYI, T.; FIELD, R. J. Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 18, p. 7162-7170, 1990. 23. NOSZTICZIUS, Z.; BODISS, J. Heterogeneous chemical oscillator - Belousov-Zhabotinskiitype reaction of oxalic-acid. **Journal of the American Chemical Society,** v. 101, n. 12, p. 3177-3182, 1979.

24. QI, O. Y.; TAM, W. Y.; DEKEPPER, P.; MCCORMICK, W. D.; NOSZTICZIUS, Z.; SWINNEY, H. L. Bubble-free Belousov-Zhabotinskii-type reactions. **Journal of Physical Chemistry,** v. 91, n. 8, p. 2181-2184, 1987.

25. ORBAN, M.; KURIN-CSORGEI, K.; ZHABOTINSKY, A. M.; EPSTEIN, I. R. A new chemical system for studying pattern formation: Bromate-hypophosphite-acetone-dual catalyst. **Faraday Discussions,** v. 120, p. 11-19, 2001.

26. SZALAI, I.; KURIN-CSORGEI, K.; HORVATH, V.; ORBAN, M. New experimental data and mechanistic studies on the bromate-dual substrate-dual catalyst batch oscillator. **Journal of Physical Chemistry A,** v. 110, n. 18, p. 6067-6072, 2006.

27. NOYES, R. M. Chemical oscillations and instabilites .39. A generalized mechanism for bromate-driven oscillators controlled by bromide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 14, p. 4644-4649, 1980.

28. KOROS, E. Monomolecular treatment of chemical oscillation. **Nature,** v. 251, n. 5477, p. 703-704, 1974.

29. MISRA, G. P. Effect of temperature and associated bifurcation in the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction in a flow reactor. **Chemical Physics Letters,** v. 191, n. 5, p. 435-440, 1992.

30. NAGY, G.; KOROS, E.; OFTEDAL, N.; TJELFLAAT, K.; RUOFF, P. Effect of temperature in cerium-ion-catalyzed bromate-driven oscillators. **Chemical Physics Letters,** v. 250, n. 3-4, p. 255-260, 1996.

31. BURGER, M.; KOROS, E. Conditions for the onset of chemical oscillation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 5, p. 496-500, 1980.

32. LAIDLER, K. J.; KING, M. C. The Development of Transition-State Theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 15, p. 2657-2664, 1983.

33. LAIDLER, K. J. Chemical kinetics. 3. ed. New York: Harper & Row, 1987. 531 p.

34. ZHANG, J.; ZHOU, L.; QI, O. Estimation of the activation energy in the Belousov-Zhabotinsky reaction by temperature effect on excitable waves. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 6, p. 1052-1056, 2007.

35. SITTA, E.; NASCIMENTO, M. A.; VARELA, H. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 12, n. 46, p. 15195-15206, 2010.

36. PULLELA, S. R.; CRISTANCHO, D.; HE, P.; LUO, D.; HALL, K. R.; CHENG, Z. Temperature dependence of the Oregonator model for the Belousov-Zhabotinsky reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 11, n. 21, p. 4236-4243, 2009.

37. NAGAO, R.; EPSTEIN, I. R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature (over) compensation in an oscillatory surface reaction. **Journal of Physical Chemistry A,** v. 112, n. 20, p. 4617-4624, 2008.

38. CARBONIO, E. A.; NAGAO, R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 4, p. 665-670, 2009.

39. KURIN-CSORGEI, K.; HORVATH, V.; ORBAN, M. Chemical origin of the sustained-like pattern formation observed in the bromate - Dual substrate - Dual catalyst oscillatory batch system. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters,** v. 90, n. 2, p. 405-411, 2007.

40. PEREIRA, J. A. M.; FARIA, R. B. Oscillatory bromate-oxalic acid-Ce-acetone-sulfuric acid reaction, in CSTR. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 15, n. 6, p. 976-978, 2004.

41. BASAVARAJA, C.; KULKARNI, V. R. Apparent energy of activation of BZ reaction with mixed organic substrate using different catalysts in a CSTR. Journal of the Indian Chemical Society, v. 83, n. 1, p. 85-86, 2006.

42. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5. ed. Philadelphia: Saunders, 1998. 849 p.