



instituto de química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DINÂMICA
OSCILATÓRIA DA REAÇÃO BROMATO-ÁCIDO OXÁLICO-
ACETONA-MANGANÊS(II) EM BATELADA**

Evelyn da Motta Frères de Souza

Projeto Final de Curso

Orientador:

Roberto de Barros Faria

Fevereiro de 2014

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA DA REAÇÃO
BROMATO-ÁCIDO OXÁLICO-ACETONA-MANGANÊS(II) EM BATELADA**

Evelyn da Motta Frères de Souza

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico.

Aprovado por:

Prof. Sérgio de Paula Machado, D.Sc.

Prof. Wagner de Assis Alves, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Roberto de Barros Faria, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Fevereiro de 2014

Souza, Evelyn da Motta Frères de.

Influência da Temperatura na Dinâmica Oscilatória da Reação Bromato-Ácido Oxálico-Acetona-Manganês(II) em Batelada/ Evelyn da Motta Frères de Souza. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2014.

xi, 24 p; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2014.

Orientador: Roberto de Barros Faria.

1. Reações oscilantes. 2. Efeito de temperatura. 3. Belousov-Zhabotinsky. 4. Monografia.

(Graduação – UFRJ/IQ). 5. Roberto de Barros Faria, D.Sc. I. Título.

À Maria Beatriz, que me apoiou e incentivou desde que eu consigo me lembrar.

*“Eu senti o vento arrastar o medo
Pra longe de mim.
Eu senti o tempo se abrir e o Sol
Tocar a pele.*

*E eu vi que eu podia mais do que eu sabia!
Eu vi a vida se abrir pra mim
Quando eu disse ‘sim’.*

*Eu disse sim pro mundo,
Eu disse sim pros sonhos
E pra tudo que eu não previa.
Sim pro inexplicável,
(...) Eu disse sim pra tudo que eu podia*

*E eu podia mais do que eu sabia!”
(Sandy Leah, Sim)*

AGRADECIMENTOS

Escrever os agradecimentos de uma monografia é uma tarefa complicada. Principalmente porque há pessoas demais a quem eu preciso agradecer. A todos aqueles que contribuíram com a minha vida acadêmica de alguma forma, ficam aqui os meus mais sinceros agradecimentos!

Agradeço a Deus, por ter me agraciado com esta incrível jornada, por todas as coisas extraordinárias que esta experiência me trouxe e por ter me dado forças para concluí-la.

Agradeço enormemente à minha maravilhosa avó Maria Beatriz, pelo papel essencial que ela desempenhou na minha vida! Desde que eu consigo me lembrar, ela tem sido a minha principal colaboradora e incentivadora acadêmica. A ela, que sempre teve fé em mim e que sempre investiu todas as suas forças para garantir que eu chegasse aqui hoje... A ela, principalmente a ela, eu dedico essa conquista! Te amo muito, Tize!

Também devo um grande agradecimento a toda minha perfeita família! Mas, em especial, àqueles que fizeram de mim a pessoa que eu sou hoje: Minha maravilhosa mãe e melhor amiga, Hevana. O melhor pai do mundo (o meu), Wladimir. Meu irritante e amado irmão, Vinícius. Minha tia, madrinha e quase mãe, Cristina. Meu avô Wladimir. Meu avô Henrique e minha avó Santa, que fizeram o possível e o impossível para que eu conseguisse chegar até aqui! Os meus tios Beto e Márcia. E, Simba e Zazu, meus ursos amados! Amo muito todos vocês!

Agradeço também à minha segunda família: tio Keno, tio Xandão, tia Eliane, tia Andrea, Paulo e Jê. Amo vocês!

Agradeço muito especialmente a Fernanda Veronesi, um anjo em forma de orientadora que Deus colocou no meu caminho. Por todo seu apoio, carinho e dedicação... Se hoje eu sou química, o mérito também é seu, minha incrível mestra!

A todos da COAM/CETEM, por terem tão abertamente me acolhido por todo esse tempo! Um agradecimento especial aos pesquisadores Manuel Carneiro, Lílian Irene e Maria Inês pelo apoio, orientação, carinho, sabedoria e pelo papel essencial que desempenharam no meu crescimento acadêmico durante todo esse percurso. Meu mais sincero “muito obrigada”!

A Tatiana Pessanha, que foi a minha irmã e melhor amiga todo esse tempo. A ela, que nunca desistiu de mim, mesmo quando eu mesma já havia desistido. Sem todo o seu suporte, sem seu carinho e sua amizade, eu jamais teria conseguido chegar até aqui! Amo muito você!

Ao Giovanni, meu irmão postiço. A Juliana, minha eterna dupla! A Jocasta, que sempre me acompanhava, fosse para explodir capelas ou para “desestressar”! Ao Reinaldo, Tiago, Diogo, Marcus, Paulista, Gabriel, Lucas Maia, Nathalia Borges, Joana, Alinne (que me salvou tantas vezes!). A toda turma de 2008 e seus agregados de outros anos. Nada disso teria valido a pena se não fosse por vocês!

A Nelma, Laura, Lísley, Thamy e Priscila, que compreenderam as minhas ausências e foram minhas amigas mesmo quando eu não merecia! A Aline, a irmã que eu escolhi pra mim! Ao Diego, eu não tenho palavras para expressar toda a minha gratidão! Por ter sido a força que eu precisava para seguir em frente, eu agradeço, com todo o meu coração! A Flávia e Iracema, por me manterem sã tantas e tantas vezes! Aos amigos que eu ganhei, e que me acolheram tão maravilhosamente: Loloano, Diego e Matheus. E, por fim, ao mala do Mayr também!

Ao Euri, o principal motivo de eu ter escolhido essa profissão. Obrigada por compartilhar sua paixão por química comigo! Ao Pascoal que sempre me apoiou, mesmo a distância. A Mirtes, Lúcia, Maurício e a todos os meus professores de Ubatuba, que acreditaram em mim em todo momento. E ao Alexandre, que ajudou a conseguir minar fé na minha teimosa mania de ser só razão.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico. E um agradecimento especial à “tia Sônia”, o anjo da guarda de todos os alunos do IQ!

Por fim, gostaria de agradecer muito ao meu orientador Roberto de Barros Faria, pelo suporte durante toda esta jornada e por ter sido uma enorme fonte de inspiração acadêmica! Boa parte do motivo pelo qual eu sou tão apaixonada pelo que faço é tudo que eu aprendi nas suas aulas ou sendo sua monitora ou trabalhando com você, durante todos esses anos!

Estes singelos agradecimentos certamente estão incompletos, mas tenham certeza que agradeço sinceramente a todos vocês! Muito obrigada!

RESUMO

PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA DA REAÇÃO BROMATO-ÁCIDO OXÁLICO-ACETONA-MANGANÊS(II) EM BATELADA

ALUNA: Evelyn da Motta Frères de Souza – DRE: 108073058

ORIENTADOR: Prof. Roberto de Barros Faria, DQI – Instituto de Química – UFRJ

O interesse no estudo do campo das reações oscilantes teve início em 1951, quando Boris Belousov observou pela primeira vez o fenômeno oscilatório numa mistura reacional contendo bromato de potássio, sulfato cérico, ácido cítrico e ácido sulfúrico. Anatol M. Zhabotinsky começou a estudar o fenômeno oscilatório produzido por esse sistema em 1961. As primeiras publicações de Zhabotinsky consistiam num aprofundamento no estudo desse sistema químico. Zhabotinsky substituiu o ácido cítrico pelo ácido malônico, executou experimentos de mudança de fase e injeção em pulso de Br^- , Ag^+ e Ce^{3+} de modo a descobrir o agente inibidor da reação e propôs as bases mecânicas que explicavam as oscilações observadas. Desta forma, denomina-se reação Belousov-Zhabotinsky (BZ) os sistemas químicos oscilantes em que ocorre a oxidação de um substrato orgânico por bromato, em meio ácido, e catalisado por um metal. As reações BZ acabaram se tornando um modelo no campo de estudo das reações oscilantes. Entretanto, apesar dos constantes avanços no estudo deste tipo de sistema, algumas de suas propriedades, como a influência da temperatura na dinâmica oscilatória, ainda não são muito bem entendidas.

O objetivo do presente trabalho foi investigar o efeito da temperatura em uma das variantes do sistema BZ, a reação bromato-ácido oxálico-acetona-manganês(II). A evolução temporal do sistema foi estudada em diferentes temperaturas por meio do monitoramento da absorvância da mistura no comprimento de onda de 310 nm. A medida do período de oscilação em cada temperatura permitiu calcular a energia de ativação aparente desta reação oscilante. Foram também avaliados como o período das oscilações e o período de indução pré-oscilatório variam com a temperatura.

Palavras Chave: Reações oscilantes, Efeito de temperatura, Belousov-Zhabotinsky, Monografia.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	7
3. MATERIAIS E MÉTODOS	8
3.1. Instrumental	8
3.2. Reagentes e Amostras	9
3.3. Procedimento Experimental.....	9
3.3.1. Preparo das Soluções	9
3.3.2. Otimização dos Parâmetros do Espectrofotômetro	10
3.3.3. Reação Bromato-Ácido Oxálico-Acetona-Manganês(II).....	11
3.4. Tratamento dos Dados	11
4. RESULTADOS	12
4.1. Evolução Temporal da Reação para Diferentes Temperaturas.....	12
4.2. Cálculo da Energia de Ativação da Reação	14
4.3. Reprodutibilidade e Efeito da Temperatura sobre os Padrões de Oscilação	16
4.4. Efeito da Temperatura sobre o Período de Indução Pré-Oscilatório do Sistema.....	16
5. DISCUSSÃO.....	17
5.1. Energia de Ativação do Sistema Oscilante	17
5.2. Efeito da Temperatura sobre o Padrão das Oscilações	18
5.3. Efeito da Temperatura sobre o Período de Indução Pré-Oscilatório do Sistema.....	20
6. CONCLUSÕES.....	21
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectrofotômetro 8452A de arranjo de diodos utilizado para acompanhar a reação	8
Figura 2. Banho Termostático Ética Equipamentos Científicos S.A., modelo 521.2	9
Figura 3. Gráficos de absorvância <i>versus</i> tempo da reação para as temperaturas de: a) 15 °C; b) 20 °C; c) 25 °C; d) 30 °C; e) 35 °C; f) 40 °C; g) 45 °C	13
Figura 4. Gráfico de $\ln(1/P)$ versus $1/RT$ para o sistema $\text{BrO}_3^-/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{Mn(II)}$	15
Figura 5. Reprodutibilidade e efeito da temperatura sobre o padrão de oscilação para as temperaturas: a) 20 °C; b) 35 °C	16
Figura 6. Efeito da temperatura sobre o período de indução pré-oscilatório para o sistema $\text{BrO}_3^-/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{Mn(II)}$	17
Figura 7. Padrão de oscilação do sistema em altas temperaturas: a) 15 °C; b) 20 °C; c) 35 °C; d) 40 °C.....	19

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Condições de Operação do Espectrofotômetro.....	11
Tabela 2. Variação do período das oscilações com a temperatura	14
Tabela 3. Dados experimentais utilizados no cálculo da E_a da reação	15
Tabela 4. Parâmetros do ajuste linear	16
Tabela 5. Número de oscilações do sistema em função da temperatura	20

1. INTRODUÇÃO

Sistemas complexos estão presentes nas mais diversas áreas da ciência, indo desde a química, física e biologia até mesmo a algumas ciências humanas, como a economia. De maneira geral, os sistemas complexos possuem duas características básicas: são dinâmicos e não-lineares, ou seja, a resposta do sistema não é proporcional à perturbação inicial. Sabe-se que a complexidade só emerge em sistemas com muitos constituintes, mas nem todo sistema com muitos constituintes é considerado um sistema complexo. Por exemplo, um gás, que pode possuir milhões ou bilhões de moléculas é um sistema bastante simples, já que para descrevê-lo como um todo é possível analisar apenas uma pequena porção do sistema (CBPF, 2005).

Sistemas complexos também são comumente confundidos com sistemas complicados. Um sistema complicado não necessariamente é considerado complexo, já que mesmo de uma máquina extremamente complicada podem emergir comportamentos bastante previsíveis. Por exemplo, um avião jamais conseguirá reproduzir o movimento sofisticado do bater de asas de uma ave (CBPF, 2005). E o simples bate de asas de uma ave, quando se deslocando espontaneamente para frente, pode gerar uma série de vórtices contra-rotativos em seu rastro.

Ainda não há uma resposta muito bem definida para a pergunta “o que é complexidade?”, mas uma das definições mais bem aceitas é a sugerida por Seth Lloyd em 2001, que enuncia: “A complexidade de um sistema depende apenas da dificuldade em descrevê-lo, criá-lo e do seu grau de organização”. De maneira resumida, pode-se dizer que um sistema é tão mais complexo quanto mais informação for necessário para descrevê-lo.

Alguns dos problemas mais difíceis e fascinantes que desafiam nossa compreensão vêm sendo abordados através da teoria dos sistemas complexos. Entre eles, estão a origem da vida, a evolução das espécies, o funcionamento do sistema imunológico e o funcionamento do sistema nervoso central. Um tratamento analítico dos sistemas complexos dentro da teoria geral dos sistemas dinâmicos ainda constitui um desafio para os matemáticos. Na ausência dele, faz-se uso generalizado de simulações em computador. A facilidade de acesso a técnicas computacionais cada vez mais poderosas tem sido um dos principais fatores de estímulo às pesquisas em complexidade (NUSSENZVEIG, 2008).

Progressos importantes na compreensão de sistemas não lineares foram feitos nos últimos anos, valendo destacar o entendimento do tipo de organização que existe nos sistemas caóticos. Leis determinísticas, como as leis de movimento da mecânica clássica, que descrevem fenômenos ordenados e regulares, podem levar à imprevisibilidade a longo prazo quando associadas ao caos. Na teoria do caos, a imprevisibilidade é explicada pela *sensibilidade às condições iniciais*. Um desvio inicial muito pequeno pode ser amplificado exponencialmente pela evolução do sistema, produzindo um resultado muito diferente do esperado (NUSSENZVEIG, 2008).

Dentro do universo de sistemas complexos, encontra-se o vasto campo das reações químicas “relógio” e “oscilantes”. Fenômenos periódicos ou de oscilação são ubíquos na física, astronomia e biologia, indo desde o tão familiar movimento de um pêndulo ou das órbitas dos planetas até os complexos relógios biológicos que governam o comportamento diário e sazonal dos seres-vivos. Até a década de 80, entretanto, os químicos ainda acreditavam que as reações que eles presenciavam todos os dias em tubos de ensaio ou béqueres eram singularmente imunes a este tipo de comportamento, tão comum em outras áreas da ciência. Embora relatos de reações deste tipo existissem na literatura desde o final do século XIX e começo do século XX, eles eram desacreditados por boa parte da comunidade científica por serem fenômenos não reprodutíveis, atribuídos talvez a processos externos, como, por exemplo, a corrosão ou formação de filmes que pudessem ocorrer durante o curso da reação (EPSTEIN *et al.*, 1983).

A relutância dentre os químicos para aceitar a realidade das reações oscilantes pode ser relacionada, principalmente, com a Segunda Lei da Termodinâmica. Na sua formulação mais conhecida, obtida pelo físico alemão Rudolf Clausius no século XIX, a Segunda Lei afirma que a entropia (ou o “estado de aleatoriedade”) do universo sempre tende a aumentar. Aplicado a reações químicas, este princípio requer que um sistema químico isolado deve continuamente se aproximar de um estado de equilíbrio final. Isto é, se *A* vai para *B*, isto deve se dar seguindo o curso da reação sem que haja desvios de volta para *A* ao longo do caminho. Reações nas quais esta regra parecia ser violada deveriam resultar – pensava-se – de condições experimentais mal-controladas ou mesmo de deliberada fraude, já que elas constituiriam um tipo de máquina química de movimento perpétuo (EPSTEIN *et al.*, 1983).

Pode-se, portanto, imaginar a indiferença com que foi recebido o relato de uma reação oscilante, publicado em 1921 por William C. Bray, da Universidade da Califórnia, em Berkeley. Ao estudar o papel catalisador do iodato (IO_3^-) na decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, Bray notou que, sob determinadas condições, a velocidade de produção de oxigênio e a concentração de iodo na solução mudavam periodicamente. Esta observação de Bray recebeu muito pouca atenção no decorrer dos 50 anos seguintes. Os poucos artigos acadêmicos que surgiram sobre a reação de Bray eram dedicados, em grande parte, a explicar as oscilações como sendo produtos de partículas de poeira ou impurezas (EPSTEIN *et al.*, 1983).

A “nova era” do estudo do campo das reações oscilantes teve início em torno de 1950 com o trabalho de Boris Pavlovich Belousov, então com 57 anos de idade e chefe do Laboratório de Biofísica do Ministério da Saúde da então URSS. Seus interesses incluíam a bioquímica, e em 1950 ele encontrava-se empenhado em tentar entender a catálise no ciclo de Krebs utilizando o íon metálico cério ao invés de outros íons metálicos que geralmente encontram-se ligados a proteínas e são comumente encontrados nas enzimas de células vivas. O ciclo de Krebs é uma parte universal do metabolismo pelo qual resíduos de acetila são oxidados a CO_2 na mitocôndria. Ele é chamado de ‘ciclo’ não porque oscile com o tempo, mas porque a sequência de reações pode ser representada em um ‘círculo’. Para a surpresa de Belousov, seus experimentos em tubos de ensaio que continham uma solução aquosa, ácida, de ácido cítrico com bromato como oxidante e o íon Ce^{4+} (de cor amarela) como catalisador mostraram que a mistura reacional se tornava incolor e em seguida retornava para a coloração amarela periodicamente, durando estas “oscilações” por cerca de uma hora (à temperatura ambiente), enquanto efervescia CO_2 (WINFREE, 1984).

Belousov, então, se dedicou seriamente a estudar essa peculiaridade medindo, por exemplo, os efeitos da temperatura e da acidez na periodicidade do oscilador (WINFREE, 1984). Ele claramente compreendia a importância de suas observações e conseguiu descobrir as condições para as quais o sistema apresentava oscilações estáveis e distintas entre si. Ele também realizou um estudo qualitativo do fenômeno. Dentre outras coisas, Belousov mostrou que o período das oscilações diminuía com o aumento da temperatura. Entretanto, o mecanismo das oscilações permanecia desconhecido. Por exemplo, Belousov erroneamente atribuiu as oscilações na cor da solução ao aparecimento e desaparecimento de bromo no sistema (ZHABOTINSKY, 1991).

Belousov tentou publicar suas observações, mas o relato foi rejeitado diversas vezes pela comunidade científica. Com isso, muito da pesquisa de Belousov foi “redescoberto” fora da União Soviética durante as duas décadas seguintes. O editor da revista que Belousov escolheu para publicar um de seus manuscritos sobre esses estudos, em 1951, o advertiu (aparentemente sem testar a receita proposta pelo pesquisador) que sua “suposta descoberta” era impossível e que não merecia ser publicada a não ser que fosse acompanhada por uma demonstração de que a teoria já existente era falha. Belousov voltou para o laboratório e decidiu estudar o mecanismo proposto com mais cuidado. Seis anos depois, sua pesquisa foi mais uma vez rejeitada, ainda com mais ceticismo. Enfurecido, e já com 64 anos, Belousov decidiu, por fim, não publicar mais o manuscrito em questão, embora tenha preservado o original (WINFREE, 1984). O único relato conhecido dos estudos de Belousov foi feito, em 1959, em uma obscura publicação intitulada “*A collection of Short Papers on Radiation Medicine*”, publicado pelo seu próprio Instituto (ZHABOTINSKY, 1991).

No fim de 1961, Anatol M. Zhabotinsky, um estudante de pós-graduação em Bioquímica na Universidade Estadual de Moscou, começou a investigar uma receita de autoria desconhecida de uma reação com ácido cítrico. Foram os estudos de Zhabotinsky que marcaram o início de um real interesse nesta reação. Na primavera de 1962, ele discutiu seus resultados com seu orientador, S. E. Schnoll, e enviou um rascunho do manuscrito para Belousov, que respondeu com uma carta simpática, expressando sua satisfação com o desenvolvimento do seu trabalho original. Zhabotinsky sempre manteve Belousov informado sobre os progressos de seu trabalho através de cartas, mas os dois nunca se encontraram (WINFREE, 1984).

Pelo menos dez artigos foram publicados, em russo, sobre esta reação oscilante antes que o primeiro artigo em inglês fosse publicado. Belousov faleceu em 12 de junho de 1970, cedo demais para que conseguisse desfrutar do reconhecimento por sua descoberta. Em 1980, foi concedido a Belousov o Prêmio Lenin, juntamente com A. M. Zhabotinsky, V. I. Krinsky e G. R. Ivanitsky. O trabalho destes pesquisadores foi celebrado por dois filmes premiados: “Never Say Never” (POKROVSKY *et al.*, 1982 *apud* WINFREE, 1984) e “If the Mathematicians are Right” (POKROVSKY; BILCHINSKY, 1974 *apud* WINFREE, 1984).

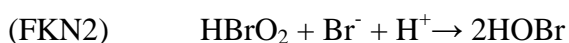
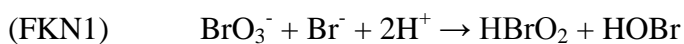
Zhabotinsky substituiu o ácido cítrico da receita original por ácido malônico, de modo a melhorar o contraste óptico da cor das oscilações e demonstrou que a cor das oscilações era

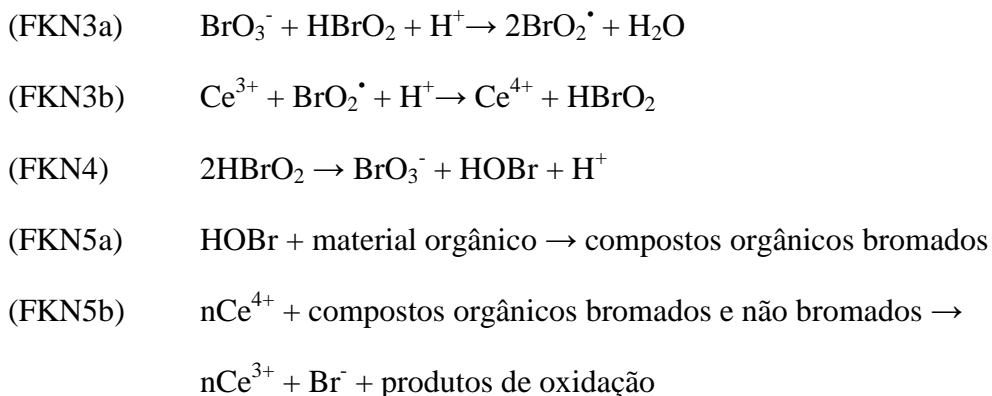
resultado da oscilação na concentração de íon cério e não do bromo livre, pois este não aparece em níveis detectáveis durante toda a reação. Zhabotinsky também comprovou que ocorre a formação de um inibidor da oxidação catalítica do Ce^{3+} pelo bromato durante a fase do período oscilatório em que a concentração de Ce^{4+} diminui devido à redução pelo ácido malônico (ZHABOTINSKY, 1991).

O próximo passo de Zhabotinsky foi investigar quais eram as espécies inibidoras da reação oscilante. Através da infusão de Br^- em baixa concentração no sistema, ele observou que as oscilações eram suprimidas, e interpretou que esta espécie mantinha os íons cério em seu estado reduzido. Mais tarde, ele conseguiu provar que o Br^- era, de fato, a espécie inibidora, através de experimentos de mudança de fase com injeções em pulso de Br^- , Ag^+ e Ce^{4+} (ZHABOTINSKY, 1991).

Como resultado destas descobertas, as bases do mecanismo desta reação oscilante começaram a ser elucidadas. O mecanismo consiste de duas partes principais: a oxidação autocatalítica dos íons Ce^{3+} pelo bromato e a redução dos íons Ce^{4+} pelo ácido malônico. Bromoderivados do ácido malônico são produzidos durante a reação geral. A redução do Ce^{4+} é acompanhada pela produção de íons Br^- pelos bromoderivados. O Br^- é um forte inibidor da oxidação autocatalítica devido à sua rápida reação com o autocatalisador, que Zhabotinsky presumia ser o ácido bromoso ou algum radical livre BrO_x (ZHABOTINSKY, 1991). Desta forma, conclui-se que a variação da 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. A formulação $H_2SO_4/BrO_3^-/CH_2(COOH)_2/Ce$ é conhecida como reação clássica BZ (NOGUEIRA, 2011). Um mecanismo mais detalhado para esta reação, entretanto, só foi proposto por Field e colaboradores em 1972 (FIELD *et al.*, 1972).

Field, Körös e Noyes desenvolveram um modelo bastante detalhado para o mecanismo deste fenômeno, em especial para o substrato ácido malônico (FIELD *et al.*, 1972). Este modelo ficou conhecido como mecanismo FKN, e está sumarizado nos passos FKN1 a FKN5 abaixo (NOSZTICZIUS *et BÓDISS*, 1979):





Jwo e Noyes (JWO *et* NOYES, 1975) realizaram um extenso estudo experimental da reação FKN5b para o substrato orgânico ácido malônico e descobriram que esta etapa é extremamente complexa. Hoje em dia, está claro que no mecanismo FKN, a oxidação das espécies orgânicas pelo Ce^{4+} , com formação de brometo, é um processo-chave. Entretanto, os seus detalhes são bastante complicados se o substrato orgânico for o ácido malônico. Portanto, seria interessante que se encontrasse um substrato orgânico para o qual as possibilidades mecanísticas fossem mais limitadas (NOSZTICZIUS *et* BÓDISS, 1979).

As variantes da reação clássica de Belousov-Zhabotinsky apresentam reagentes diferentes, mas que desempenham a mesma função dos reagentes classicamente utilizados (NOGUEIRA, 2011). Na literatura, encontram-se vários compostos orgânicos empregados como substratos apropriados para a reação BZ.

A reação entre bromato e ácido oxálico, catalisada por um íon metálico, é um exemplo de reação BZ modificada. A reação descoberta por Belousov tinha como substrato orgânico original o ácido cítrico. Zhabotinsky, por sua vez, adaptou a reação, passando a utilizar o ácido malônico (reação clássica BZ). A substituição do ácido malônico por ácido oxálico produz uma nova reação oscilante com novos e importantes aspectos químicos e dinâmicos (SILVA *et* FARIA, 2007). Noszticzus e Bódiss descobriram, através de pesquisa realizada em seu laboratório, que o ácido oxálico produz uma reação do tipo BZ heterogênea, como produção periódica de CO_2 e Br_2 (NOSZTICZIUS *et* BÓDISS, 1979). A utilização do ácido oxálico como substrato orgânico de reações BZ se provou bastante vantajosa, já que sua oxidação leva apenas ao CO_2 (que é um produto inerte). O ácido oxálico é um composto que reage suficientemente rápido com a forma oxidada do catalisador e suficientemente devagar (autocataliticamente em um sistema fechado) com o BrO_3^- (ŠEVČÍK *et* ADMČÍKOVÁ, 1985).

Como o ácido oxálico não possui hidrogênio ácido para reagir com o bromo (como ocorre com o ácido malônico), é necessário utilizar um método químico ou mecânico para forçar a remoção do bromo e, assim, permitir que o sistema oscile. Uma forma mecânica que pode ser utilizada para remover o bromo do sistema é o uso de um reator em fluxo, com agitação contínua (CSTR, *continuous-stirred tank reactor*) ou o emprego de um gás sendo borbulhado no sistema. Por outro lado, o bromo pode ser removido quimicamente através da adição de alguma substância que reaja com ele, como a acetona (ou alguma outra cetona enolizável). A utilização da acetona para induzir oscilações em sistemas em que o substrato orgânico utilizado é o ácido oxálico já é amplamente conhecida na literatura (SILVA *et* FARIA, 2007).

Weigt (WEIGT, 1990) estudou a produção de quimioluminescência oscilante (OCL) no sistema $\text{BrO}_3^-/\text{H}^+(\text{COOH})_2$ catalisado por Mn(II) . Ele investigou como a concentração inicial de acetona influencia na OCL do sistema, concluindo que a única função da acetona no sistema é a de remover o Br_2 livre. Weigt também observou que na ausência do ácido oxálico não ocorriam oscilações. Em suas experiências, também foi possível identificar uma relação típica de quimioluminescência *versus* tempo, com características oscilantes bem demarcadas. Este estudo esclareceu que a fase em que ocorre o aumento rápido de emissão luminosa corresponde ao início da formação autocatalítica de Mn^{3+} .

Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998), buscando reproduzir o experimento de Weigt, não observaram o fenômeno de quimioluminescência oscilante e tiveram dificuldades de observar oscilações nesse sistema. Eles observaram, entretanto, que essa dificuldade era devido à sensibilidade do sistema à velocidade de agitação, em especial quando as concentrações de acetona utilizadas eram baixas. O sistema oscilante estudado por Guedes e Faria é o sistema alvo deste trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho Final de Curso foi, inicialmente, o de reproduzir a reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-manganês(II), descrita por Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998), mas também o de investigar o efeito da variação da temperatura na dinâmica oscilatória deste sistema, em batelada. Nesse contexto, foi utilizado o tratamento monomolecular de uma oscilação química, proposto por Köros (KÖRÖS, 1974), onde o inverso do período das

oscilações é usado como o parâmetro “*k*” da equação de Arrhenius (Equação 1). Através do uso desta equação calcula-se então a Energia de Ativação Aparente, E_a , do sistema oscilante.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 1})$$

Por comparação com os valores de E_a determinados para outras reações oscilantes, pode-se inferir diferenças e semelhanças entre os seus mecanismos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumental

A reação foi acompanhada utilizando-se um espectrofotômetro de UV-Visível de arranjos de diodo, modelo 8452A (Figura 1), fabricado pela Hewlett-Packard (Palo Alto, CA, USA). Os experimentos foram executados em uma cubeta padrão de quartzo Suprasil, com um caminho óptico de 1 cm (Hellma 100-QS), fornecida pela Hellma Analytics (Jena, TH, Alemanha). A agitação foi feita através da utilização de uma barra de agitação magnética cilíndrica de 3×5 mm coberta com Teflon. A movimentação da barra de agitação foi controlada através de fluxo de água que movimenta o ímã de agitação instalado na parte de baixo do porta-cubeta.



Figura 1. Espectrofotômetro 8452A de arranjo de diodos utilizado para acompanhar a reação

O condicionamento dos reagentes e o controle da temperatura do sistema reacional foram feitos utilizando-se um banho termostático (Figura 2), modelo 521.2, fornecido pela Ética Equipamentos Científicos S.A. (São Paulo, SP, BRA).



Figura 2. Banho Termostático Ética Equipamentos Científicos S.A., modelo 521.2

3.2. Reagentes e Amostras

Para preparo das soluções foram utilizados os seguintes reagentes de grau analítico (P.A.), sem purificação prévia: NaBrO_3 (Vetec Química Fina), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Controltec Química Fina Ltda.), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën Química do Brasil Ltda.), H_2SO_4 (Reagen-Quimibrás Indústrias Químicas S.A.), e acetona (Grupo Química Industrial Ltda).

Todas as soluções foram diluídas e/ou preparadas utilizando-se água destilada.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Preparo das Soluções

Foi reproduzido o “Método 1” de mistura dos reagentes utilizado por Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998), conforme descrito a seguir. Estes autores observaram que, para concentrações mais altas de acetona, ocorre um número maior de oscilações de amplitude alta. Portanto, para este trabalho, só foi utilizada a concentração mais alta das soluções de acetona estudadas por Guedes e Faria.

Foram utilizadas, então, as três soluções seguintes:

Solução A (bromato de sódio $0,4200 \text{ mol L}^{-1}$): a solução foi preparada misturando-se 6,3386 g de NaBrO_3 em aproximadamente 50 mL de água destilada. O sólido foi dissolvido com

ajuda de agitação manual com bastão de vidro. Por fim, o volume foi completado para 100 mL em balão volumétrico.

Solução B (acetona $2,724 \text{ mol L}^{-1}$): a solução foi preparada pipetando-se 10 mL de acetona P.A. com auxílio de pipeta volumétrica para um balão de 50 mL. O volume foi completado com água destilada.

Solução C (ácido sulfúrico $1,875 \text{ mol L}^{-1}$, ácido oxálico $0,1875 \text{ mol L}^{-1}$ e MnSO_4 $0,0039 \text{ mol L}^{-1}$): a solução foi preparada dissolvendo-se, separadamente, 0,0665 g de MnSO_4 e 2,3640 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no menor volume possível de água. As misturas foram transferidas para um balão volumétrico de 100 mL. O volume no balão foi completado até, aproximadamente, a metade com água destilada. Pipetou-se, então, 10 mL de H_2SO_4 concentrado com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Deixou-se a solução arrefecer até a temperatura ambiente. Por fim, o volume foi completado a 100 mL com água destilada.

3.3.2. Otimização dos Parâmetros do Espectrofotômetro

O espectrofotômetro permite que alguns parâmetros sejam variados, são eles: tempo total do experimento (*Run time*), tempo de início da tomada de dados (*Start time*), frequência de aquisição de dados (*Cycle time*) e tempo de integração (*Integration time*), que corresponde ao tempo durante o qual os dados são obtidos, também relacionado com o tempo de incidência de luz no sistema. A reação foi acompanhada no comprimento de onda de 310 nm, o mesmo comprimento de onda empregado por Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998). Os experimentos de otimização das condições do espectrofotômetro foram acompanhados a uma temperatura de 20 °C.

Para a temperatura de 20 °C, o tempo total do experimento (*Run time*) foi de 2500 s, baseado no tempo de duração da reação a esta temperatura observado por Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998). Para as temperaturas de 15, 25, 30, 35, 40 e 45 °C os tempos totais empregados foram de 3000, 2500, 2500, 1000, 1000 e 500 s, respectivamente.

Os outros parâmetros empregados nos experimentos para todas as temperaturas estudadas são mostrados na Tabela 1.

Tabela1. Condições de Operação do Espectrofotômetro

<i>Condições do Espectrofotômetro</i>	
Comprimento de onda (nm)	310
Start time (s)	0
Cycle time (s)	4
Integration time (s)	0,5
Escala em y (absorvância)	0-4

3.3.3. Reação Bromato-Ácido Oxálico-Acetona-Manganês(II)

As soluções A e C dos reagentes foram acondicionadas nas temperaturas estudadas, sendo colocadas imersas no banho termostático por, pelo menos, 15 minutos antes do início da reação. A solução B não foi submetida a este tratamento, já que, para as temperaturas mais altas, passar por este processo poderia fazer com que parte da acetona presente nesta solução se volatilizasse.

Foram utilizadas duas velocidades de agitação: alta (≈ 1100 rpm) e baixa (≈ 150 rpm).

Primeiramente, foram adicionados 1 mL da solução A e 1 mL da solução B à cubeta, sob agitação alta. As duas soluções foram deixadas neste grau de agitação por aproximadamente 1 minuto antes de se adicionar 1 mL da solução C, completando assim um volume final de 3 mL. Assim, a concentração inicial dos reagentes foi de: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,1400$ M; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6250$ M; $[\text{MnSO}_4]_0 = 0,0013$ M; $[\text{Ácido Oxálico}]_0 = 0,0625$ M; $[\text{Acetona}]_0 = 0,9080$ M.

Após a adição da solução C, a mistura foi mantida sob agitação alta por mais 30 segundos, e, por fim, se reduziu a velocidade de agitação para a velocidade baixa, para não perturbar as oscilações. Em seguida, a reação foi deixada correr até que as oscilações cessassem.

A reação foi estudada nas seguintes temperaturas: 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 °C, com uma margem de erro de $\pm 0,5$ °C.

3.4. Tratamento dos Dados

Nos estudos cinéticos usuais, o parâmetro E_a é a energia de ativação da reação, ou a energia cinética mínima que os reagentes precisam ter para que se formem os produtos. A é conhecida como “constante de Arrhenius”, ou “fator pré-exponencial”, e representa uma medida da velocidade com que ocorrem as colisões, independentemente da respectiva energia. O fator

exponencial da equação ($e^{-E_a/RT}$) pode ser interpretado como sendo a fração de colisões com energia cinética suficiente para levar à reação. A multiplicação de A pelo fator exponencial, portanto, dá a velocidade das colisões que são bem sucedidas. R é a constante universal dos gases e k é a constante de velocidade da reação (ATKINS *et* DE PAULA, 2008).

Quando aplicamos o operador logaritmo natural, ou neperiano (\ln), em ambos os lados da Equação 1, obtemos a Equação 2:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 2})$$

Esta equação é semelhante à equação de uma reta, e E_a pode ser obtida a partir do coeficiente angular do gráfico de $\ln(k)$ contra $1/T$. Assim, conclui-se que, quanto maior for a energia de ativação, mais forte será a dependência entre a temperatura e a constante de velocidade de reação (ATKINS *et* DE PAULA, 2008). Neste trabalho, será utilizado, portanto, o método gráfico para obter a energia de ativação da reação bromato-ácido oxálico-acetona-manganês(II). Entretanto, conforme sugerido por Körös (KÖRÖS, 1974), o inverso do período das oscilações será usado como o parâmetro “ k ” da equação de Arrhenius (Equação 1), calculando-se então a Energia de Ativação Aparente, E_a , do sistema oscilante. O período das oscilações para cada temperatura foi tomado como a média do espaçamento entre as oscilações de alta amplitude para todos os experimentos executados.

4. RESULTADOS

4.1. Evolução Temporal da Reação para Diferentes Temperaturas

Foram obtidos gráficos de tempo (s) contra absorvância para todas as temperaturas estudadas. Os gráficos em questão são apresentados nas Figuras 3 a-g).

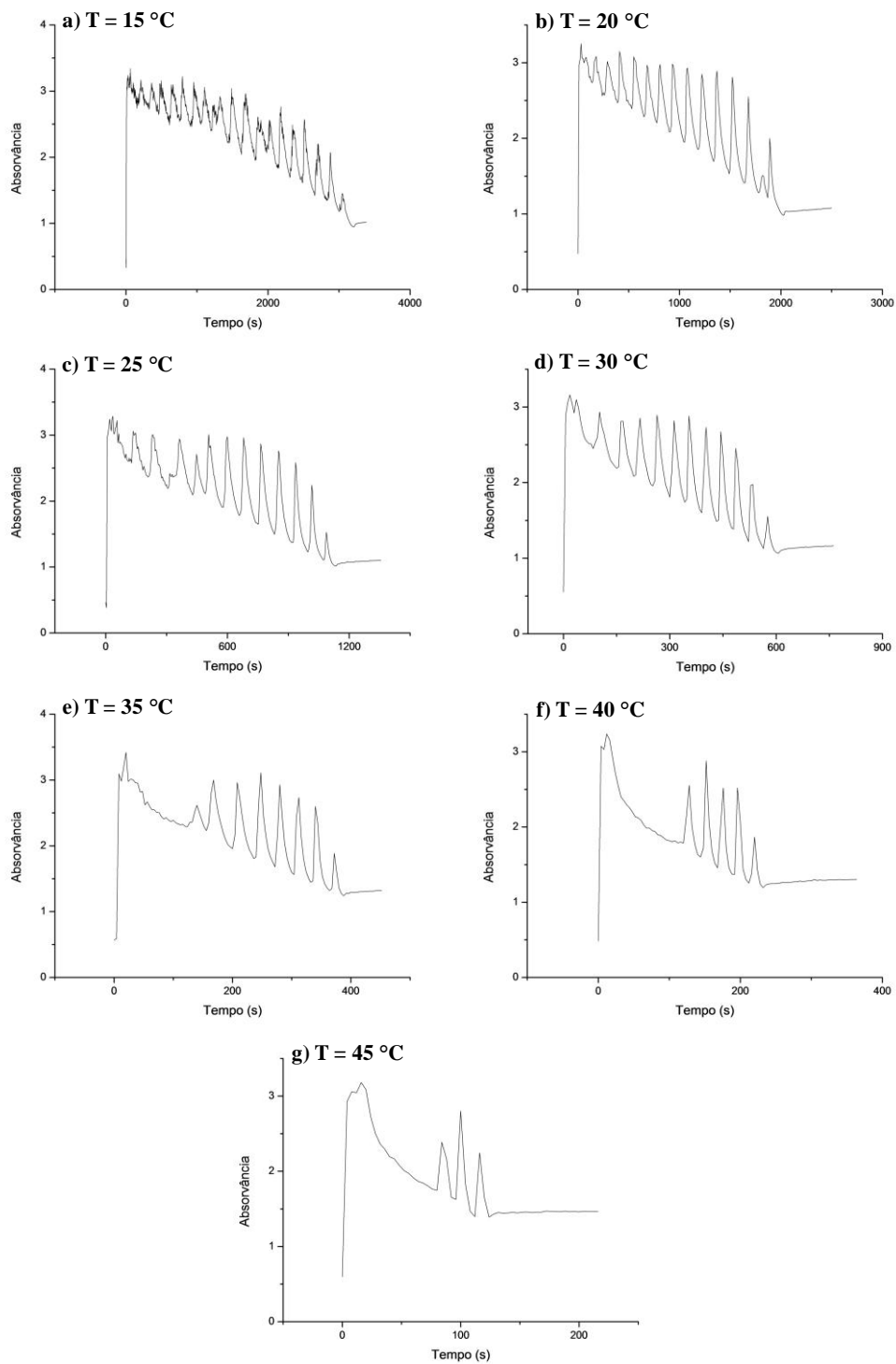


Figura 3. Gráficos de absorvância *versus* tempo da reação para as temperaturas de: a) 15 °C; b) 20 °C; c) 25 °C; d) 30 °C; e) 35 °C; f) 40 °C; g) 45 °C

Na Figura 3, é possível observar alguns comportamentos marcantes: existem dois padrões de oscilação presentes, sejam eles oscilações de alta e baixa amplitude. Conforme se aumenta a temperatura, há uma clara variação na frequência e no padrão com as oscilações de baixa amplitude aparecem durante o caminho da reação. Também é possível observar que o número de oscilações e o tempo total da reação diminuem com o aumento da temperatura.

4.2. Cálculo da Energia de Ativação da Reação

Para calcular a energia de ativação das reações, foi utilizado o inverso do período das oscilações como parâmetro k na Equação 2. Como o período das oscilações foi calculado a partir de uma média do espaçamento entre as oscilações de alta amplitude para vários experimentos, há um desvio padrão associado a esta grandeza. Os RSDs (%) (*Relative Standard Deviation* ou Desvio Padrão Relativo) obtidos foram sempre menores que 21%.

A Tabela 2 mostra como o período das oscilações de alta amplitude (espaçamento de tempo entre os picos) variou com a temperatura:

Tabela 2. Variação do período das oscilações com a temperatura

Período/s	RSD (%)	Temperatura (°C)
143	11	20
86	5	25
51	14	30
33	14	35
23	9	40
13	21	45

O valor utilizado para a constante dos gases foi de $R = 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Os valores obtidos para cada uma das temperaturas são apresentados na Tabela 3. A temperatura de 15 °C não foi utilizada para o cálculo, pois não foram observadas duas oscilações de alta amplitude seguidas em nenhum dos experimentos executados.

Tabela 3. Dados experimentais utilizados no cálculo da E_a da reação

Período/s	$k = 1/P$ (s^{-1})	$\ln(1/P)$	T/K	$1/RT$ ($mol\ J^{-1}$)
143	6.987E-03	-4.964	293	4.103E-04
86	1.163E-02	-4.454	298	4.034E-04
51	1.944E-02	-3.940	303	3.967E-04
33	2.996E-02	-3.508	308	3.903E-04
23	4.348E-02	-3.135	313	3.841E-04
13	7.547E-02	-2.584	318	3.780E-04

Conforme mencionado no item 3.4, para o cálculo da energia de ativação foi usado o tratamento monomolecular de uma oscilação química proposto por Körös (KÖRÖS, 1974), onde o inverso do período das oscilações é usado como o parâmetro “ k ” da equação de Arrhenius. Assim, foi feito um gráfico de $\ln(1/P)$ contra $1/RT$. O coeficiente angular da reta obtida corresponde ao valor negativo da energia de ativação das oscilações, E_a (NOGUEIRA, 2011). O gráfico obtido é mostrado na Figura 4.

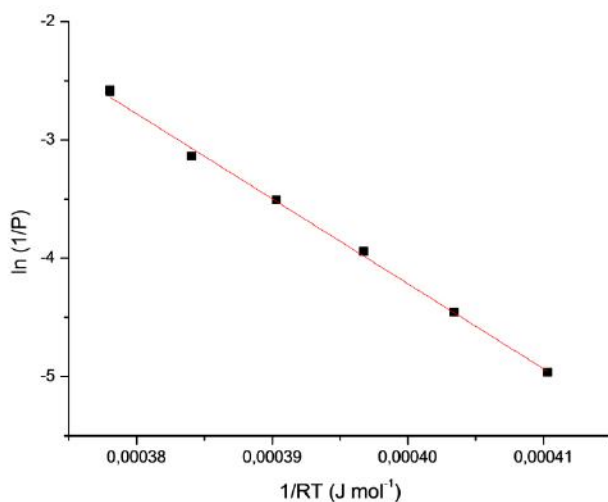


Figura 4. Gráfico de $\ln(1/P)$ versus $1/RT$ para o sistema $BrO_3^-/C_2H_2O_4/C_3H_6O/Mn(II)$

O ajuste linear para os pontos experimentais permitiu o cálculo dos parâmetros para a equação da reta e são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros do ajuste linear

Equação	$y = a + bx$
R²	0.9981
Interseção com o eixo	$24,51 \pm 0,15$
Coef. Angular	$(-71,82 \pm 0,37) \times 10^3$

4.3. Reprodutibilidade e Efeito da Temperatura sobre os Padrões de Oscilação

No decorrer deste trabalho, foi com surpresa que se observou uma significativa variação do padrão de oscilação do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-manganês(II) com a variação da temperatura. Isto pode ser facilmente observado comparando-se os padrões de oscilação para os experimentos realizados nas temperaturas de 20 e 35 °C, conforme mostrado na Figura 5. Nesta Figura também se pode observar a reprodutibilidade dos experimentos. Para cada temperatura, são apresentadas as curvas para três experimentos idênticos, mostrando o nível de reprodutibilidade dos experimentos.

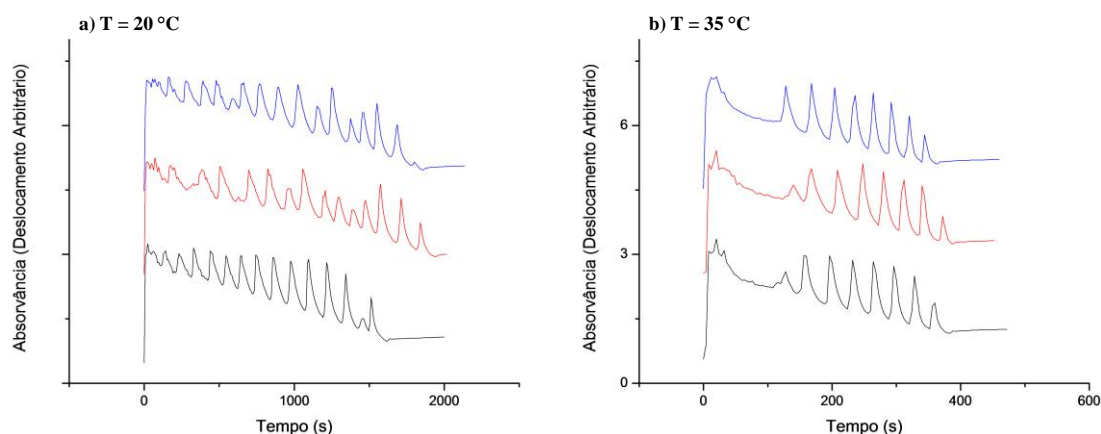


Figura 5. Reprodutibilidade e efeito da temperatura sobre o padrão de oscilação para as temperaturas: a) 20 °C; b) 35 °C

4.4. Efeito da Temperatura sobre o Período de Indução Pré-Oscilatório do Sistema

Foi também investigado o efeito da temperatura sobre o período de indução pré-oscilatório do sistema. O período de indução foi estabelecido como sendo o tempo até a primeira oscilação do sistema, seja esta de baixa ou alta amplitude. A Figura 6 mostra o gráfico dos

valores médios do período de indução para todos os experimentos para cada temperatura. A barra de erro indicada é o desvio padrão das medidas. Os valores discrepantes de desvio padrão podem ser referentes à diferença na quantidade de experimentos executados para cada uma das temperaturas, já que não foi executado um mesmo número de experimentos para cada ponto do gráfico.

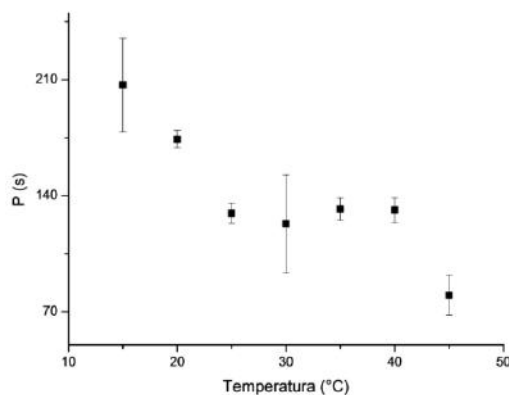


Figura 6. Efeito da temperatura sobre o período de indução pré-oscilatório para o sistema $\text{BrO}_3^- / \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 / \text{C}_3\text{H}_6\text{O} / \text{Mn(II)}$

Observa-se que o período de indução diminui com o aumento da temperatura até a temperatura de 30 °C. Para as temperaturas intermediárias (35 e 40 °C), a tendência parece ser a de um leve aumento no período de indução, ou a de manter-se praticamente constante. Em seguida (para a temperatura de 45 °C), o período de indução tornou a diminuir.

5. DISCUSSÃO

5.1. Energia de Ativação do Sistema Oscilante

Pode-se observar, a partir dos dados da Tabela 2, que o período das oscilações diminui com o aumento da temperatura. Este comportamento também foi observado por Nogueira (NOGUEIRA, 2011) ao estudar o sistema Bromato/Ácido Oxálico/Acetona quando catalisado por Ce(IV), de modo que a cinética do sistema catalisado por Mn(II) seguiu, então, um comportamento semelhante.

Ao se fazer o ajuste linear para os pontos experimentais obtidos no gráfico de $\ln(1/P)$ em função de $1/RT$, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = -71822,2042 x + 24,5136$$

Utilizando-se o valor do coeficiente angular obtém-se o valor negativo da energia de ativação aparente da reação. Assim sendo, tem-se que para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-manganês(II), a energia de ativação é $E_a = 71,82 \pm 0,37 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Este valor é semelhante àquele encontrado por Pastapur e Kúlkarni (PASTAPUR *et* KÚLKARNI, 1991) para o mesmo sistema: $71,6 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Na literatura, o sistema bromato-ácido oxálico-acetona também foi estudado utilizando-se o catalisador Ce(IV) ao invés de Mn(II). Para este sistema, foram obtidos valores de $71,6 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ por Pastapur e Kúlkarni (PASTAPUR *et* KÚLKARNI, 1991) e de $72 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $74 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para concentrações de acetona de $0,115 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,157 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, por Nogueira e colaboradores (NOGUEIRA, 2011).

O sistema proposto por Pastapur e Kúlkarni foi estudado sob as seguintes concentrações iniciais dos reagentes: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,5 \text{ M}$; $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,02 \text{ M}$; $[\text{Ácido Oxálico}]_0 = 0,03 \text{ M}$; $[\text{Acetona}]_0 = 0,45 \text{ M}$; $[\text{Mn(II) ou Ce(IV)}]_0 = 0,0005 \text{ M}$. O sistema estudado por Nogueira e colaboradores utilizava as seguintes concentrações: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ácido Oxálico}]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Acetona}]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,157 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ (NOGUEIRA, 2011).

Os valores encontrados por Pastapur e Kúlkarni e por Nogueira ($[\text{Acetona}]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$) são estatisticamente semelhantes aos valores de energia de ativação aparente calculada neste trabalho. O valor encontrado por Nogueira ($[\text{Acetona}]_0 = 0,157 \text{ mol L}^{-1}$) foi ligeiramente maior que o encontrado neste trabalho.

Assim, pode-se concluir que a Energia de Ativação Aparente para esta reação oscilante está bem estabelecida como sendo igual a $73 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, e não depende do catalisador usado e nem das concentrações dos reagentes, sendo, portanto, uma propriedade intrínseca deste sistema.

5.2. Efeito da Temperatura sobre o Padrão das Oscilações

Conforme já havia sido observado por Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998) e Silva e Faria (SILVA *et* FARIA, 2007), esta reação oscilante pode apresentar diferentes padrões

de oscilação. Os diferentes padrões de oscilação observados por estes autores envolvem o aparecimento de oscilações de alta e baixa amplitude, de maneira entremeada e também de maneira superposta. Dessa forma, não é totalmente inesperado que ao se variar a temperatura, o padrão de oscilação se altere. Entretanto, são poucos os relatos na literatura que mostram esse tipo de fenômeno.

Deve-se notar que o aumento de temperatura provocou um aumento no número de oscilações de alta amplitude e a redução da temperatura praticamente eliminou esse tipo de oscilação, deixando apenas as de baixa amplitude (Figura 7). Assim o efeito do aumento da temperatura se assemelhou ao aumento da concentração de acetona, conforme observado por Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998).

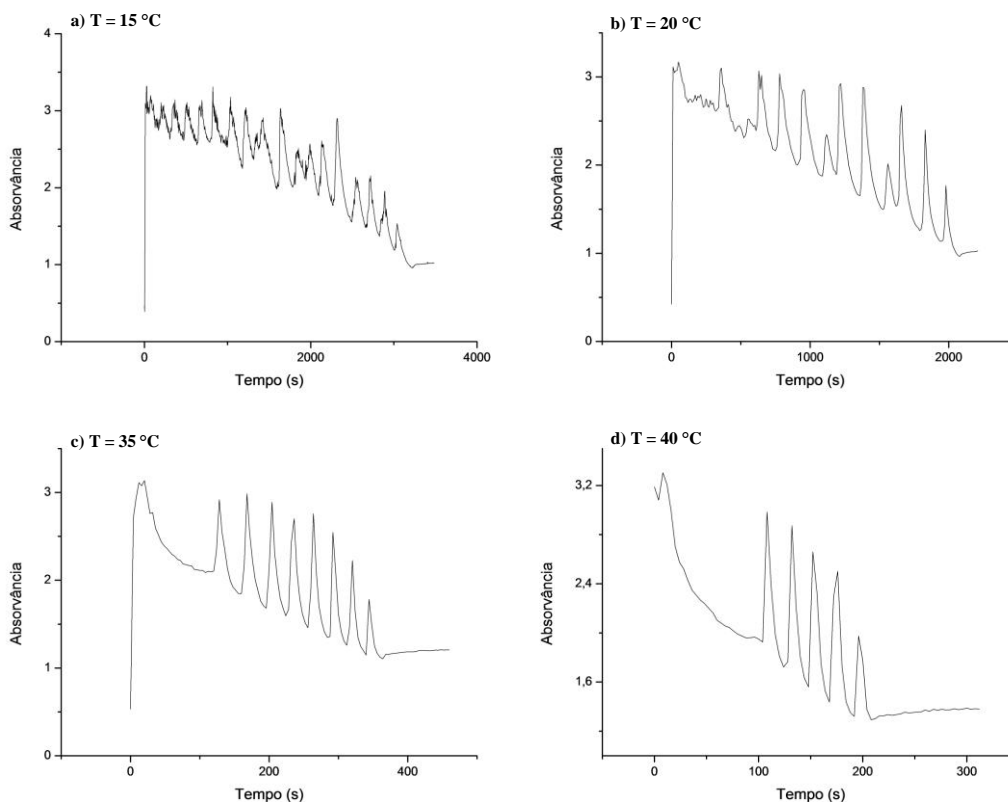


Figura 7. Padrão de oscilação do sistema em altas temperaturas: a) 15 °C; b) 20 °C; c) 35 °C; d) 40 °C

Esta mudança no padrão de oscilação não pode ser atribuída à evaporação da acetona, uma vez que Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998) observaram em seus estudos que a

quantidade de oscilações de alta amplitude aumentava conforme se aumentava a concentração inicial de acetona na reação. Como a acetona é um solvente volátil, esperava-se que em temperaturas mais altas, houvesse uma maior perda deste reagente, de modo que as oscilações de baixa amplitude fossem mais frequentes, mas o que ocorre é justamente o contrário.

Também é notável que a reação oscila menos tempo conforme se aumenta a temperatura. Para a temperatura de 15 °C, o sistema oscila por aproximadamente 3100 s. Para a temperatura de 45 °C, ele não oscilou mais do que 130 s. O número de oscilações também diminui com o aumento da temperatura. A Tabela 5 mostra o número de vezes que o sistema oscila para cada temperatura estudada. Foram contabilizadas tanto as oscilações de alta amplitude como as de baixa amplitude.

Tabela 5. Número de oscilações do sistema em função da temperatura

Temperatura (°C)	Número de Oscilações	Oscilações de Baixa Amplitude	Oscilações de Alta Amplitude
15	18-19	13-16	2-4
20	14-15	1-8	13-6
25	12-13	5-6	8-7
30	11	2	9
35	8	1-2	6-7
40	5	0-2	3-4
45	2-3	0-1	2-3

É possível observar também que para as temperaturas mais altas, o sistema torna-se mais reprodutivo, à exceção da temperatura de 45 °C, onde o número de oscilações é muito pequeno para se fazer essa análise.

5.3. Efeito da Temperatura sobre o Período de Indução Pré-Oscilatório do Sistema

Pode-se notar pelo gráfico apresentado na Figura 6 que há uma tendência de diminuição do período de indução pré-oscilatório do sistema oscilante em estudo com o aumento da temperatura. Para as temperaturas intermediárias, entretanto, ele permanece aproximadamente constante (ou discretamente crescente). Nogueira e colaboradores (NOGUEIRA, 2011) também estudaram este efeito para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona catalisado por Ce(IV), tendo observado um efeito oposto, na faixa de temperatura de 5 a 35 °C, à exceção da temperatura de 15 °C, que apresentou um período de indução bastante superior ao das outras temperaturas.

Dessa forma, o presente trabalho estende a faixa de temperatura estudada com relação ao efeito da temperatura sobre a duração do período de indução, observando-se duas regiões distintas. Para os valores de temperatura mais baixos, de 15 a 25 °C, obtém-se o comportamento esperado, ou seja, quanto maior a temperatura, menor a duração do período de indução, uma vez que as reações químicas que ocorrem nesta fase da reação devem aumentar de velocidade com o aumento da temperatura, reduzindo a duração do período de indução. Para as temperaturas intermediárias, de 30 a 40 °C, ocorre um comportamento inesperado, correspondendo a uma certa insensibilidade da duração do período de indução com a variação de temperatura, caracterizando um regime completamente diferente para este sistema e para o qual não se tem ainda uma explicação. Para a temperatura de 45 °C, o período de indução tornou a diminuir.

Deve-se notar que o comportamento "normal" para a duração do período de indução ocorre enquanto se tem oscilações de baixa amplitude. Quando as oscilações de alta amplitude passam a predominar, a duração do período de indução torna-se insensível à variação de temperatura. Certamente um modelo teórico que seja capaz de reproduzir este comportamento seria um avanço significativo para a compreensão deste sistema complexo.

6. CONCLUSÕES

Foram observadas com sucesso as oscilações, em 310 nm, para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona, em meio ácido, catalisado por Mn(II). O padrão de oscilação confirmou as observações de Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998), de que este sistema apresenta, em batelada, oscilações de alta e baixa amplitude, entremeadas entre si.

Foi observada uma redução no período de oscilação com o aumento da temperatura, de forma semelhante ao observado por Nogueira (NOGUEIRA, 2011) para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona, em meio ácido, catalisado por Ce(IV).

Através de um gráfico de Arrhenius, considerando o inverso do período de indução como o equivalente da constante de velocidade da reação global, foi possível calcular uma energia de ativação aparente para o sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) de 71,82 kJ mol⁻¹. Este valor foi idêntico aos valores observados para o sistema catalisado por Ce(IV) para as concentrações de acetona 0,115 mol L⁻¹ e 0,157 mol L⁻¹ (NOGUEIRA, 2011). Apesar de a aproximação teórica utilizada neste trabalho ter sido feita baseando-se num tratamento

monomolecular das oscilações, a reação como um todo envolve várias etapas. A excelente linearidade do gráfico de Arrhenius ($R^2 > 0,998$) para este sistema mostra que este tratamento é válido, a despeito da natureza complexa do sistema, para a faixa de temperaturas investigada.

Observou-se que com o aumento da temperatura, o número de oscilações de alta amplitude aumenta. Guedes e Faria (GUEDES *et* FARIA, 1998) observaram em seus estudos que a frequência com que ocorrem as oscilações de alta amplitude tende a aumentar conforme aumenta-se também a concentração inicial de acetona do sistema. Sendo este um reagente volátil, esperava-se que com o aumento da temperatura, o reagente se esgotasse mais rapidamente, o que faria com que as oscilações de alta frequência fossem mais frequentes, o que elimina esta possibilidade de explicação.

Com relação ao efeito da temperatura sobre o período de indução, observou-se que abaixo de 30 °C e acima de 40 °C, o período de indução pré-oscilatório do sistema diminui com o aumento da temperatura, o oposto do que foi observado por Nogueira (NOGUEIRA, 2011), para o sistema catalisado por Ce(IV). Para as temperaturas intermediárias de 30 a 40 °C, o período de indução manteve-se aproximadamente constante. Esta insensibilidade da duração do período de indução com a temperatura na faixa de 30 a 40 °C ainda não tem explicação.

Por último, observou-se que a reprodutibilidade do sistema tende a aumentar com a temperatura, exceto, talvez, na temperatura de 45 °C, quando o número de oscilações é muito reduzido para fazer esta avaliação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v.2, 427 p.

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS. **Sistemas Complexos: A Fronteira entre a Ordem e o Caos**, 2005. Disponível em:

http://www.cbpf.br/~desafios/media/baixa_res/Folder_Sist_Comp_BaixaRes.pdf. Acesso em 10/02/2014.

EPSTEIN, I. R.; KUSTIN, K.; DE KEPPER, P.; ORBÁN, M.; Oscillating Chemical Reactions. **Scientific American**, v.248(3), p.96-108, 1983.

FARIA, R. B.; Introdução aos Sistemas Químicos Oscilantes. **Química Nova**, v.18(3), p.281-294, 1995.

FIELD, R. J.; KÖRÖS, E.; NOYES, R. M.; Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. **Journal of the American Chemical Society**, v.94(25), p.8649-8664, 1972.

GUEDES, M. C.; FARIA, R.B.; Complex Oscillations in the Bromate-Oxalic Acid-Acetone-Manganese(II)-Sulfuric Acid Reaction in Batch. **Journal of Physical Chemistry A**, v.102, p.1973-1975, 1998.

JWO, J. J.; NOYES, R. M.; Oscillations in Chemical Systems. IX. Reactions of Cerium(IV) with Malonic Acid and its Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v.97(19), p.5422-5431, 1975.

KÖRÖS, E.; Monomolecular treatment of chemical oscillation. **Nature**, v.251, p.703-704, 1974.

NOGUEIRA, P. A.; **Influência da Temperatura na Dinâmica Oscilatória de um Sistema Químico Homogêneo Aberto**. São Carlos, 2011. 75 p. Dissertação (Mestre de Ciências, Área de Concentração, Físico-Química) Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos – SPGR – IQSC – Universidade de São Paulo, 2011.

NOSZTICZIUS, Z.; BÓDISS, J.; A Heterogeneous Chemical Oscillator. The Belousov-Zhabotinskii-Type Reaction of Oxalic Acid. **Journal of the American Chemical Society**, v.101(12), p.3177-3182, 1979.

NUSSENZVEIG, H. M.; **Complexidade & Caos**, 3ª Edição, Editora UFRJ/Copea, Rio de Janeiro, 2008.

PASTAPUR, S. M.; KÚLKARNI, V. R.; Apparent Energy of Activation of Belousov-Zhabotinskii Reaction with Mixed Organic Substrate. **Journal of the Indian Chemical Society**, v.68, p.293-294, 1991.

POKROVSKY, E.; BILCHINSKY, V.; “**If the Mathematicians are Right**”, 1974 (Filme em Russo).

POKROVSKY, E.; BILCHINSKY, V.; KADEMSEV, B.; “**Never Say Never**”, 1982 (Filme em Russo).

ŠEVČÍK, P.; ADMČÍKOVÁ, L.; Bromine and Period of Belousov-Zhabotinskii Type Oscillation Reaction. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v.50, p.799-805, 1985.

SILVA, L. C.; FARIA, R. B.; Complex Dynamic Behavior in the Bromate-Oxalic Acid-Acetone-Mn(II) Oscillating Reaction in a Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR). **Chemical Physics Letters**, v.440, p.79-82, 2007.

WEIGT, H. R.; Oszillieren de Chemilumineszenz bei Belousov-Žabotinskij-Systemenmit Oxalsäure. **Zeitschrift fur Chemie**, v.30, p.260, 1990.

WINFREE, A. T.; The Prehistory of the Belousov-Zhabotinsky Oscillator. **Journal of Chemical Education**, v.61(8), p.661-663, 1984.

ZHABOTINSKY, A. M.; A History of Chemical Oscillations and Waves. **Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science**, v.1(4), p.379-386, 1991.