



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

**EMILY VIDAL MONTEIRO**

**EFEITO DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA  
DA REAÇÃO BROMATO-ÁCIDO OXÁLICO-ACETONA  
CATALISADA POR Mn(II) OU Ce(III)**

**RIO DE JANEIRO**

**Outubro / 2015**

**Emily Vidal Monteiro**

**EFEITO DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA DA REAÇÃO  
BROMATO-ÁCIDO OXÁLICO-ACETONA CATALISADA  
POR Mn(II) OU Ce(III)**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Orientador: Roberto de Barros Faria

**Rio de Janeiro**

**Outubro / 2015**

M775

Monteiro, Emily Vidal.

Efeito da temperatura na dinâmica oscilatória da reação bromato-ácido oxálico-acetona catalisada por Mn(II) ou Ce(III). / Emily Vidal Monteiro – Rio de Janeiro : UFRJ, 2015.

100 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2015.

Orientador: Roberto de Barros Faria.

1. Físico-química. 2. Reações oscilantes. 3. Reação BZ. 4. Efeito da temperatura. 5. Energia de ativação oscilatória. 6. Bromato. I. Faria, Roberto de Barros. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 541

**Emily Vidal Monteiro**

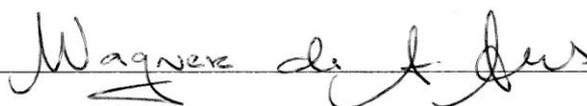
EFEITO DA TEMPERATURA NA DINÂMICA  
OSCILATÓRIA DA REAÇÃO BROMATO-ÁCIDO  
OXÁLICO-ACETONA CATALISADA POR Mn(II)  
OU Ce(III)

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química do  
Instituto de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção  
do título de Mestre em Ciências (Química).

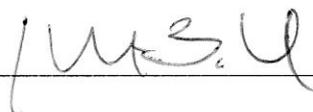
Aprovada em, 28 de outubro de 2015



Prof. Dr. Roberto de Barros Faria – IQ / UFRJ



Prof. Dr. Wagner de Assis Alves – IQ / UFRJ



Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque – IQ / USP

*Dedico esta dissertação  
aos meus pais, Rosane e Sérgio.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente eu quero agradecer a Deus por tudo que Ele tem feito em minha vida. Pelo amor incondicional e incomparável. Se não fosse Ele dirigindo a minha vida e me capacitando nada disso seria possível. A minha vida não tem o menor sentido sem a presença Dele.

Eu quero agradecer aos meus pais, Rosane e Sergio, que sempre se esforçaram para me dar o melhor. Quero agradecê-los pelo o amor e cuidado comigo. Vocês são as pessoas mais importantes da minha vida.

Eu quero agradecer ao meu orientador, o prof. Roberto de Barros Faria, pela excelente orientação. Por todos os ensinamentos, pela paciência e pela disposição sempre que preciso. Tenho aprendido muito com o senhor.

Quero agradecer a minha família e aos meus amigos, que sempre torceram por mim e me proporcionaram momentos em que pude esquecer as dificuldades.

Quero agradecer aos meus amigos de graduação, que hoje mesmo seguindo caminhos diferentes sempre se fazem presente na minha vida.

Quero agradecer também aos meus colegas de laboratório, pelas inúmeras discussões nas reuniões de grupo.

*"Quanto mais eu estudo a natureza  
mais fico impressionado com obra do Criador."*

*Louis Pasteur*

## RESUMO

MONTEIRO, Emily Vidal. **Efeito da temperatura na dinâmica oscilatória da reação bromato-ácido oxálico-acetona catalisada por Mn(II) ou Ce(III)**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

As reações químicas oscilantes mais estudadas são a reação Belousov-Zhabotinsky e suas variantes baseadas na redução do bromato por um substrato orgânico. A temperatura é um dos fatores externos mais importantes que afetam o comportamento cinético dos sistemas químicos. Entretanto, ainda há poucos estudos a respeito desta influência nos sistemas químicos oscilantes. A razão de fluxo ( $k_0$ ), inverso do tempo que os reagentes permanecem no reator, também é um parâmetro muito importante quando se investiga uma reação oscilante em regime de fluxo. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi a investigação combinada da influência da temperatura e da razão de fluxo no regime oscilatório de duas variantes da reação BZ, a reação bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) e a reação bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III). Contudo, para o sistema catalisado por Mn(II) a influência da temperatura só foi investigada em batelada. Pois, uma vez que o sistema se mostrou difícil de trabalhar, se optou por não seguir a investigação em regime de fluxo. Para a reação catalisada com Ce(III) a investigação do efeito da temperatura foi feita em diferentes valores de  $k_0$ . A evolução temporal dos sistemas estudados foi acompanhada por espectrofotometria na região do UV-vis. E a influência da temperatura foi discutida através da energia de ativação aparente oscilatória ( $E_\omega$ ). Usando-se o inverso do período de oscilação em substituição à constante de velocidade na equação de Arrhenius, foi possível determinar um valor de  $E_\omega$  para cada razão de fluxo. Observou-se que o aumento da razão de fluxo provoca a diminuição do valor de  $E_\omega$ , que tende para um valor limite. Assim a dependência do período de oscilação com a temperatura torna-se menor à medida que  $k_0$  aumenta. Uma vez que  $E_\omega$  é influenciada por  $k_0$ , foram testados quatro métodos utilizando técnicas matemáticas de extrapolação para determinação de um valor de energia de ativação aparente oscilatória independente da razão de fluxo. Concluiu-se que apenas dois dos quatro métodos eram confiáveis. Então se propôs que só se fizessem comparações a respeito do efeito da temperatura entre reações oscilantes diferentes após a determinação da energia de ativação aparente oscilatória invariante,  $E_{\omega\infty}$ .

Palavras-chave: Reações oscilantes, Reação BZ, Efeito da temperatura, Energia de ativação oscilatória, Bromato.

## ABSTRACT

MONTEIRO, Emily Vidal. **Efeito da temperatura na dinâmica oscilatória da reação bromato-ácido oxálico-acetona catalisada por Mn(II) ou Ce(III)**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The most studied oscillating chemical reactions are Belousov-Zhabotinsky reaction and its variants based on the reduction of bromate by an organic substrate. Temperature is one of the most important external factors that affect the kinetic behavior of chemical systems. However, there are few studies about this influence on oscillating chemical systems. The flow rate ( $k_0$ ), inverse of time that the reactants remain in the reactor, is also a very important parameter when investigating an oscillating reaction under flow regime. Thus, the aim of this study was the combined research of the influence of temperature and flow rate in the oscillatory regime of two variants of the BZ reaction, the bromate-oxalic acid-acetone-Mn (II) reaction and the bromate-oxalic acid-acetone-Ce (III) reaction. However, for the system catalysed by Mn(II) the influence of temperature was investigated only in batch. Because once the system has proved hard to work, it was decided don't research in flow regime. For reaction catalyzed by Ce(III) the investigation of the effect of temperature was performed at different values of  $k_0$ . The temporal evolution of the studied systems was monitored by spectrophotometry in the UV-vis region. And the influence of temperature was discussed by the apparent oscillatory activation energy ( $E_\omega$ ). Using the reciprocal of the period of oscillation replacing the rate constant in the Arrhenius equation, was possible to determine a value of  $E_\omega$  for each flow rate. It was observed that the increase in flow rate causes a decrease in the value of  $E_\omega$ , which tends to a limit value. Thus the dependence of the period of oscillation with temperature becomes smaller as  $k_0$  increases. Once  $E_\omega$  is influenced by  $k_0$ , It was tested four methods using mathematical techniques of extrapolation to determine the value of apparent oscillatory activation energy independent of flow rate. It was concluded that only two of the four methods are reliable. Then it was proposed that made comparisons about the temperature effect between differents oscillating reaction only after the determination of the apparent oscillatory activation energy invariant,  $E_{\omega\infty}$ .

Keywords: Oscillating reactions, BZ reaction, Effect of temperature, Oscillatory activation energy, Bromate.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 3.1:** (a) Espectrofotômetro de arranjo de diodos HP 8452A e soluções dos reagentes para os experimentos (as soluções eram transferidas para bécheres, cobertas com filme de PVC e acomodadas na cuba do banho termostático). (b) Banho termostático NovaTecnica, modelo NT 282 acomodando as soluções dos reagentes para os experimentos em fluxo.....37

**Figura 3.2:** Sistema para reação em fluxo. (1) Espectrofotômetro; (2) Bomba de seringa; (3) Bomba peristáltica; (4) reator; (5) Tubos de alimentação do reator; (6) Tubos para retirada de solução excedente..... 44

**Figura 4.1:** Sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) em batelada. Evolução temporal da reação na faixa 200 – 600 nm. (a) Acompanhamento de 0 – 308 s. (b) Acompanhamento de 108 – 148 s.....48

**Figura 4.2:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada com diferentes velocidades de agitação. Solução A:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,140 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,908 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6440 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,0625 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Mn(II)}]_0 = 0,00130 \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = 25,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidade de agitação: (a) < (b) < (c) < (d).....49

**Figura 4.3:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) em batelada. Solução A:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,140 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,908 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,644 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,0625 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Mn(II)}]_0 = 0,00130 \text{ mol L}^{-1}$ . Temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5  $^\circ\text{C}$ .....50

**Figura 4.4:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação no sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada.....51

**Figura 4.5:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada.  $E_w = 64,5 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. Linear,  $\ln A = 21,7 \pm 1,5$  ( $A = 2,60 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9896$ .....52

**Figura 4.6:** Sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada. Evolução temporal da reação na faixa 200 – 700 nm. (a) Acompanhamento de 0 – 240 s. (b) Acompanhamento de 40 – 100 s.....54

**Figura 4.7:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada.  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5  $^\circ\text{C}$ .....55

**Figura 4.8:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada.....57

**Figura 4.9:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada.  $E_w = 71,3 \pm 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. Linear,  $\ln A = 24,5 \pm 1,3$  ( $A = 4,50 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9939$ .....58

**Figura 4.10:** Influência da temperatura nas 6 primeiras oscilações. Desvios padrão são referentes a média das 6 primeiras oscilações. (a) sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III). (b) sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II).....61

**Figura 4.11:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ . Temperaturas: (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.....63

**Figura 4.12:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ .....64

**Figura 4.13:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ .  $E_w = 43,3 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. Linear,  $\ln A = 13,4 \pm 0,8$  ( $A = 6,47 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9946$ .....65

**Figura 4.14:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.....66

**Figura 4.15:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ .....67

**Figura 4.16:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ .  $E_w = 34,7 \pm 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. linear,  $\ln A = 10,1 \pm 1,3$  ( $A = 2,41 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9736$ .....68

**Figura 4.17:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.....69

**Figura 4.18:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ .....70

**Figura 4.19:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $K_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ .  $E_\omega = 31,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. linear,  $\ln A = 8,7 \pm 1,1$  ( $A = 6,09 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9764$ .....70

**Figura 4.20:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.....71

**Figura 4.21:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$ .....72

**Figura 4.22:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,04 \text{ s}^{-1}$ .  $E_\omega = 32,4 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. linear,  $\ln A = 9,3 \pm 1,5$  ( $A = 1,08 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9603$ .....73

**Figura 4.23:** Efeito da razão de fluxo sobre a energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III).....75

**Figura 4.24:** Influência da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) e determinação de  $E_{\omega^\infty}$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $E_{\omega^\infty} = 30,9 \pm 2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9982$ .....77

**Figura 4.25:** Influência da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) e determinação de  $E_{\omega^\infty}$  por ajuste exponencial, desprezando-se o valor experimental em batelada. Valores obtidos:  $E_{\omega^\infty} = 31,1 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9894$ .....78

**Figura 4.26:** Influência da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) e determinação de  $E_{\omega^\infty}$  por ajuste linear, desprezando-se o valor experimental em batelada. Valores obtidos:  $E_{\omega^\infty} = 26,7 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9822$ .....79

**Figura 4.27:** Efeito da razão de fluxo sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), para cada temperatura.....80

**Figura 4.28:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 16,2 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_\infty (16,2 \text{ °C}) = 61,3 \pm 2,3 \text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9988$ .....81

**Figura 4.29:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 20,8 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_\infty (20,8 \text{ °C}) = 54,8 \pm 7,4 \text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9664$ .....81

- Figura 4.30:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 25,1 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_{\infty (25,1^{\circ}\text{C})} = 36,0 \pm 15,5 \text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9955$ .....82
- Figura 4.31:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 29,5 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_{\infty (29,5^{\circ}\text{C})} = 35,3 \pm 23,2 \text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9854$ .....82
- Figura 4.32:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 33,5 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_{\infty (33,5^{\circ}\text{C})} = 27,4 \pm 5,9 \text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9987$ .....83
- Figura 4.33:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p_{\infty})$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo. Valores obtidos:  $E_{\omega\infty} = 34,9 \pm 5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9371$ .....84
- Figura 4.34:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 16,2 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_{\infty (16,2^{\circ}\text{C})} = 49,0 \pm 0,9 \text{ s}$ .  $R^2 = 0,9974$ .....85
- Figura 4.35:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 20,8 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_{\infty (20,8^{\circ}\text{C})} = 50,2 \pm 2,1 \text{ s}$ .  $R^2 = 0,9505$ .....85
- Figura 4.36:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 25,1 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_{\infty (25,1^{\circ}\text{C})} = 38,1 \pm 2,1 \text{ s}$ .  $R^2 = 0,9513$ .....86
- Figura 4.37:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III,) operado em fluxo a 29,5 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_{\infty (29,5^{\circ}\text{C})} = 35,8 \pm 1,1 \text{ s}$ .  $R^2 = 0,9694$ .....86
- Figura 4.38:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 33,5 °C e determinação de  $p_{\infty}$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_{\infty (33,5^{\circ}\text{C})} = 28,5 \pm 0,8 \text{ s}$ .  $R^2 = 0,9490$ .....87
- Figura 4.39:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p_{\infty})$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) operado em fluxo, usando valores de período calculados por ajuste linear para fluxo infinito. Valores obtidos:  $E_{\omega\infty} = 24,0 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,8941$ .....88

**Figura 6.1:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III). Influência da temperatura no tempo de “pausa” em diferentes concentrações iniciais de acetona.....95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Reagentes utilizados.....	36
<b>Tabela 3.2:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada. Concentração das soluções-estoque e concentrações iniciais dos reagentes no reator.....	38
<b>Tabela 3.3:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada. Concentração das soluções-estoque e concentrações iniciais dos reagentes no reator.....	40
<b>Tabela 3.4:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Concentração das soluções-estoque e concentrações iniciais dos reagentes no reator.....	42
<b>Tabela 3.5:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Razões de fluxo e vazões empregadas.....	45
<b>Tabela 4.1:</b> Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) em batelada.....	51
<b>Tabela 4.2:</b> Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada.....	56
<b>Tabela 4.3:</b> Energias de ativação aparente oscilatória para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona catalisado por Mn(II) ou Ce(III) em regime de batelada.....	59
<b>Tabela 4.4:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada. Diferentes frequências de aquisição dos dados para investigação de influência de luz no sistema.....	62
<b>Tabela 4.5:</b> Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ ).....	64
<b>Tabela 4.6:</b> Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ ).....	67
<b>Tabela 4.7:</b> Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ ).....	69
<b>Tabela 4.8:</b> Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$ ).....	72
<b>Tabela 4.9:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III). Energias de ativação aparente oscilatória e suas respectivas razões de fluxo aplicadas.....	74

<b>Tabela 4.10:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Valores calculados, por ajuste exponencial, para o período de oscilação em razão de fluxo infinita.....	83
<b>Tabela 4.11:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Valores calculados, por ajuste linear, para o período de oscilação em razão de fluxo infinita.....	87
<b>Tabela 4.12:</b> Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce em fluxo. Valores de energia de ativação oscilatória para razão de fluxo infinita, $E_{\omega\infty}$ , obtidos pela aplicação de diferentes métodos.....	89
<b>Tabela 6.1:</b> Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada, com baixa velocidade de agitação.....	94

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

BL	Bray-Liebhafsky
BZ	Belousov-Zhabotinsky
FKN	Field, Körös e Noyes
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
UV-vis	Ultravioleta visível
$k_0$	razão de fluxo
$E_a$	Energia de ativação
$k$	constante de velocidade
$R$	constante universal dos gases ideais
$T$	temperatura
$k_\omega$	frequência de oscilação
$p$	período de oscilação
$p.i.$	período de indução
$E_\omega$	Energia de ativação aparente oscilatória
$\lambda$	comprimento de onda
$\epsilon$	coeficiente de absorção molar
$E_{\omega\infty}$	Energia de ativação aparente oscilatória em razão de fluxo infinita
$R^2$	coeficiente de determinação

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1 Sistemas químicos oscilantes .....	19
1.2 A Reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce .....	24
1.3 A Reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II).....	26
1.4 Parâmetros que interferem na dinâmica oscilatória das reações.....	27
1.4.1 <i>Efeito da temperatura nos sistemas químicos oscilantes</i> .....	28
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>35</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
3.1 Reagentes utilizados .....	36
3.2 Procedimento .....	36
3.2.1 <i>Procedimento geral</i> .....	36
3.2.2 <i>Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-ácido sulfúrico-Mn(II)</i> .....	37
3.2.2.1 Preparo das soluções.....	37
3.2.2.2 Procedimento .....	38
3.2.3 <i>Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-ácido sulfúrico-Ce(III) em batelada</i> .....	39
3.2.3.1 Preparo das soluções.....	39
3.2.3.2 Procedimento .....	40
3.2.4 <i>Reação bromato-ácido-oxálico-acetona-ácido sulfúrico-Ce(III), em regime de fluxo</i> .....	41
3.2.4.1 Preparo das soluções.....	41
3.2.4.2 Procedimento .....	43
3.2.5 <i>Tratamento dos dados</i> .....	45
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
4.1 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada .....	47
4.2 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada .....	53

4.3	Investigação da influência de luz sobre o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) .....	61
4.4	Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo .....	62
4.4.1	<i>Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com <math>k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}</math> .....</i>	<i>63</i>
4.4.2	<i>Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com <math>k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}</math> .....</i>	<i>66</i>
4.4.3	<i>Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com <math>k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}</math> .....</i>	<i>68</i>
4.4.4	<i>Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com <math>k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}</math> .....</i>	<i>71</i>
4.5	Influência da razão de fluxo na dinâmica oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) .....	73
4.6	Energia de ativação aparente oscilatória invariante .....	76
4.6.1	<i>Método 1 - Obtenção de <math>E_{\omega\infty}</math> por ajuste exponencial dos valores de <math>E_{\omega}</math> contra <math>k_0</math>. .....</i>	<i>77</i>
4.6.2	<i>Método 2 - Obtenção de <math>E_{\omega\infty}</math> por ajuste linear dos valores de <math>E_{\omega}</math> contra o inverso de <math>k_0</math> .....</i>	<i>78</i>
4.6.3	<i>Método 3 - Obtenção de <math>E_{\omega\infty}</math> por ajuste exponencial prévio dos valores de <math>p</math> contra <math>k_0</math> para cada temperatura .....</i>	<i>79</i>
4.6.4	<i>Método 4 - Obtenção de <math>E_{\omega\infty}</math> por ajuste linear prévio dos valores de <math>p</math> contra o inverso de <math>k_0</math> para cada temperatura .....</i>	<i>84</i>
4.6.5	<i>Comparação entre os valores obtidos para <math>E_{\omega\infty}</math> pelos diferentes métodos..</i>	<i>88</i>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>93</b>
6.1	Influência da velocidade de agitação sobre a energia de ativação aparente oscilatória.....	93
6.2	Investigação da “pausa” nas oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada.....	94
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As reações oscilantes estão entre os mais impressionantes e visualmente atraentes fenômenos químicos sendo por esse motivo, muitas vezes usadas em demonstrações nos cursos de química como exemplos de comportamentos dinâmicos mais complexos. Contudo, muitos alunos ainda terminam o curso sem nunca terem tomado conhecimento da existência de tal fenômeno. No entanto, a importância desse fenômeno vai muito além disso. Oscilações químicas estão por toda parte na natureza controlando inúmeros processos naturais como ritmos ultradianos (batimentos cardíacos), ritmos circadianos (vigília-sono), ciclos hormonais, ciclo de Krebs, entre outros. A existência desses ritmos nas funções regulatórias é uma característica marcante dos sistemas vivos. Desta forma torna-se importante o estudo físico-químico de sistemas oscilantes que podem servir como análogos de sistemas biológicos, que são menos tratáveis do ponto de vista matemático e experimental (EPSTEIN; POJMAN, 1998; SHAKHASHIRI et al, 1992; NOGUEIRA, 2011).

As reações oscilantes fazem parte do grande campo dos sistemas complexos que podem ser definidos como aqueles que exibem comportamento emergente e auto-organização. Comportamento emergente pode ser definido como “comportamento coletivo de um agregado de subunidades fisicamente similares não observado individualmente por nenhuma subunidade” (SINGH; MARU; MOHARIR, 1998). Ou seja, as propriedades que são vistas em nível macroscópico não podem ser previstas a partir das propriedades individuais dos componentes microscópicos. Outra característica bastante marcante nos sistemas vivos é o seu elevado grau de auto-organização, característica também presente e marcante nas reações oscilantes.

Já é conhecido que a temperatura é um parâmetro bastante importante para o comportamento cinético dos sistemas químicos. Assim, qualquer investigação relacionada ao efeito da temperatura é de grande relevância. No entanto, no caso das reações oscilantes, ainda há poucos estudos a respeito desta influência. Aspectos adicionais relacionados com o efeito da temperatura são ainda mais escassos, como, por exemplo, a relação da temperatura com o tempo de

permanência dos reagentes no reator, quando em regime de fluxo. Como veremos mais adiante, este é justamente um dos aspectos investigados neste trabalho.

### 1.1 Sistemas químicos oscilantes

O primeiro relato de um sistema químico oscilante homogêneo foi feito em 1921 por William C. Bray, da Universidade da Califórnia, em Berkeley. Ao estudar a decomposição do peróxido de hidrogênio formando água e oxigênio, catalisada pelo iodato, em meio ácido, Bray observou que a velocidade de produção de oxigênio e a concentração de  $I_2$  mudavam periodicamente, ou seja, ele observou um processo efervescente oscilatório. Herman A. Liebhafsky investigou também essa reação na tentativa de propor um mecanismo e, por isso, a reação oscilante iodato-peróxido de hidrogênio é conhecida como reação oscilante de Bray-Liebhafsky, ou simplesmente BL. Infelizmente, a existência do fenômeno oscilatório nessa reação recebeu pouca atenção, pois muitos pesquisadores acreditavam que as oscilações observadas eram fruto de artefatos experimentais como impurezas presentes no peróxido de hidrogênio (BRAY, 1921; BRAY; LIEBHAFSKY 1931; FARIA, 1995; EPSTEIN; POJMAN, 1998).

Anos depois, em 1951, ao tentar entender a catálise no ciclo de Krebs, Boris Pavlovich Belousov utilizou uma solução aquosa de ácido sulfúrico com ácido cítrico, bromato de potássio e Ce(IV) e observou que a coloração amarelada característica do Ce(IV) desaparecia, deixando a mistura reacional incolor, e depois reaparecia periodicamente enquanto liberava  $CO_2$ . Belousov estudou o efeito da concentração inicial dos reagentes e o efeito da temperatura e observou também que ao trabalhar com um cilindro graduado sem agitação apareciam oscilações espaciais. Ele ainda adicionou ferroína ao meio reacional em vários experimentos, o que facilitou a visualização da variação de cor durante as oscilações. Belousov, que na época era chefe do Laboratório de Biofísica do Ministério da Saúde da extinta URSS, tentou publicar suas observações diversas vezes, mas seu relato foi rejeitado pela comunidade científica (EPSTEIN; POJMAN, 1998; WINFREE, 1984).

Só a partir de 1961, com os estudos cinéticos feitos por Anatol Markovick Zhabotinsky, que partiu de uma receita de autoria até então desconhecida e que produzia oscilações de cor, é que se pode dizer que essa reação começou a ganhar

notoriedade. Zhabotinsky, então aluno de pós-graduação da Universidade Estadual de Moscou, substituiu o ácido cítrico pelo ácido malônico obtendo uma melhor formulação que não produzia precipitado e investigou a influência da adição dos íons  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Ce}^{3+}$ . Zaikin e Zhabotinsky descobriram que a ferroína sozinha, sem o indicador cério, era também capaz de catalisar essa reação. Essa descoberta permitiu o estudo de oscilações espaciais (ondas) nessa reação (ZAIKIN; ZHABOTINSKY, 1970; EPSTEIN; POJMAN, 1998; FARIA, 1995).

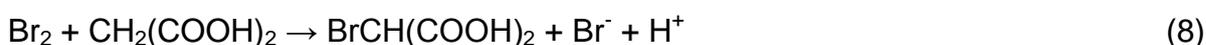
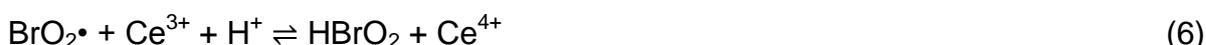
A reação entre bromato, ácido malônico e  $\text{Ce(IV)}$ , em meio ácido, ficou conhecida como reação oscilante Belousov-Zhabotinsky, ou simplesmente BZ. Nessa reação o bromato age como agente oxidante sobre o substrato orgânico, ácido malônico, na presença de um catalisador metálico,  $\text{Ce(IV)}$ . A reação oscilante Belousov-Zhabotinsky foi a segunda reação oscilante descoberta, mas a primeira a ganhar notoriedade (a primeira a convencer a comunidade científica). Desta forma, pode-se dizer que o campo das reações oscilantes surgiu realmente em 1951 através da descoberta dessa reação. Mas, somente em 1967 que foi publicado o primeiro artigo em inglês a respeito do assunto pelo bioquímico Hans Degn (DEGN, 1967).

A comunidade científica ainda continuava resistente em aceitar a existência das reações oscilantes. E o principal motivo era a má interpretação do adjetivo oscilante. Erroneamente, a maioria dos pesquisadores consideraram uma reação oscilante como análoga a um pêndulo, que passa por seu ponto de equilíbrio a cada ciclo de oscilação, violando assim os princípios da Termodinâmica, o que é inaceitável. Em qualquer processo espontâneo a energia livre de Gibbs diminui ao longo da reação. E uma vez que uma reação alcança o equilíbrio ela não pode voltar à condição inicial, pois isso resultaria em um aumento da energia livre. Mas um sistema químico oscilante não passa por seu estado de equilíbrio periodicamente no decorrer da reação. Como toda reação química, ela caminha sempre na direção do equilíbrio, sem que haja oscilação entre os reagentes e os produtos. A concentração dos reagentes diminui e a dos produtos aumenta, mas alguns intermediários podem sofrer oscilações em sua concentração. Portanto, um sistema químico oscilante só exhibe oscilações até alcançar o equilíbrio (SHAKHASHIRI et al, 1992; EPSTEIN; POJMAN, 1998; PELLITERO; LAMSFUS; BORGE, 2013).

Prigogine e Lefever propuseram em 1968 o primeiro modelo mais realístico quimicamente e capaz de reproduzir oscilações homogêneas e propagações de

onda como as observadas no sistema BZ. O modelo foi apelidado de Brusselator por ter sido desenvolvido na Universidade Livre de Bruxelas. Em 1977, Ilya Prigogine foi agraciado com o prêmio Nobel de química por suas contribuições ao estudo de sistemas fora do equilíbrio. Prigogine e colaboradores também apontaram que um sistema pode apresentar auto-organização (diminuindo sua entropia), desde que não contrarie a Segunda Lei da Termodinâmica que obriga que para qualquer processo ocorrer a variação de entropia total do universo precisa ser positiva. Graças ao trabalho de Prigogine, a ocorrência das oscilações químicas passou a ser aceita pela comunidade científica (EPSTEIN; POJMAN, 1998; EPSTEIN; SHOWALTER, 1996).

Em 1972, Field, Körös e Noyes propuseram o primeiro mecanismo que simula as oscilações temporais na reação BZ. O mecanismo FKN, como ele é conhecido, consiste em 10 reações e 15 espécies independentes e está reproduzido abaixo (FIELD; KÖRÖS; NOYES, 1972).



Anos depois, em 1990, um mecanismo mais robusto com 80 reações e 26 espécies químicas diferentes foi proposto por Györgyi, Turányi e Field que um ano depois apresentaram uma nova proposta com esse modelo reduzido para 19 reações (GYÖRGYI; TURÁNYI; FIELD, 1990; GYÖRGYI; REMPE; FIELD, 1991).

A intenção aqui não é discutir este mecanismo, mas, contudo, é interessante destacar alguns pontos. O fator chave para que ocorram oscilações químicas temporais é a presença de autocatálise. Um aspecto que algumas vezes favorece a existência de autocatálise é a presença de elementos químicos com muitos estados

de oxidação possíveis. Este é um dos motivos de serem conhecidas várias reações oscilantes envolvendo a química dos halogênios cloro, bromo e iodo, uma vez que estes elementos possuem compostos onde o halogênio pode estar nos estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3, +3, +4 e +5. Os estados de oxidação +6 e +7 também ocorrem, mas somente na química do iodo é que o estado +7 (periodato) se torna importante para as reações oscilantes. O perbromato é muito difícil de ser formado e o perclorato é inerte na maioria das situações em solução.

Apesar dos avanços realizados por Field e colaboradores, a compreensão detalhada do mecanismo da reação BZ ainda é alvo de muita discussão na literatura. Alguns aspectos parecem estar bem estabelecidos como o fato de que as oscilações se iniciam apenas quando certa quantidade de ácido bromomalônico foi acumulada. Esta conclusão se apoia no fato de que a adição de ácido bromomalônico diminui o período de indução (BURGER; KÖRÖS, 1980).

A maioria das reações oscilantes que surgiram depois são fruto de modificações na composição original da reação BZ, alterando-se, geralmente, o substrato orgânico e/ou o catalisador. A reação oscilante BZ e suas variantes são as mais estudadas.

A maioria das reações oscilantes conhecidas utilizam  $H_2SO_4$  para promover o meio ácido necessário para que a reação ocorra, mas outros ácidos já foram utilizados para esse fim. É possível observar oscilações no sistema BZ original substituindo-se  $H_2SO_4$  por  $HNO_3$ . Ao substituir o catalisador Ce(IV) pelo Mn(II) oscilações são observadas tanto com  $HNO_3$  como com  $HClO_4$  (BURGER; KÖRÖS, 1980).

Já o substrato orgânico, ácido malônico, foi substituído por várias substâncias como ácido málico, ácido oxálico, ácido gálico, acetoacetato de etila, ácido ascórbico, 1,3-propanodiol, ciclo-hexanona e 1,4-ciclo-hexanodiona entre outras (GANAPATHISUBRAMANIAN; JAYA; RAMASWAMY, 1978; NAGY et al, 1996; SALTER; SHEPPARD, 1982; NOSZTICZIUS, 1979; NOSZTICZIUS; BÓDISS, 1979; DUTT; BANERJEE, 1983; DUTT; MÜLLER, 1993; RASTOGI et al, 1993; SHEN et al, 2002; OLIVEIRA et al, 2012).

Além do par Ce(III)/Ce(IV), são conhecidas também reações oscilantes com outros catalisadores metálicos como Mn(II)/Mn(III), Fe(II)/Fe(III), Ru(II)/Ru(III), Co(II)/Co(III) e Cr(II)/Cr(III) sendo os quatro últimos geralmente complexados com fenantrolina ou bipyridina (FARIA, 1995).

Também são conhecidos osciladores químicos que não necessitam de catalisador metálico. Eles são conhecidos como sistemas BZ não catalisados ou osciladores de bromato não catalisados. A maioria destes sistemas usam compostos aromáticos como substrato e o primeiro a ser descoberto foi com ácido gálico (KÖRÖS; ORBAN, 1978; FARIA, 1995; OLIVEIRA et al, 2012).

Com relação às técnicas experimentais, os sistemas oscilantes podem ser observados de duas formas: em batelada (sistema fechado), onde os reagentes são adicionados de uma única vez, ou em regime de fluxo, onde eles são adicionados continuamente (sistema aberto). Ambos os processos são feitos em reator agitado. No sistema fechado, o número de oscilações produzidas é limitado e sua amplitude e frequência variam até que o sistema para de oscilar. Já no sistema aberto, uma vez que a alimentação é contínua, o sistema pode oscilar eternamente e sua amplitude e frequência são mantidas constantes. Quando se trabalha com o sistema em regime de fluxo, um novo parâmetro importante surge, a razão de fluxo,  $k_0$ , que corresponde ao inverso do tempo que os reagentes permanecem no reator e é calculada pela expressão abaixo.

$$k_0 = \frac{Vaz\tilde{a}o_{total}}{Volume_{total}} \quad (\text{eq. 1})$$

Todos os sistemas oscilantes conhecidos envolvem processos de oxirredução, conseqüentemente o acompanhamento das oscilações também pode ser feito por método potenciométrico. Este foi o método empregado em todos os primeiros trabalhos de reações oscilantes, uma vez que a montagem do arranjo experimental é simples e barata. Como eletrodo indicador pode ser usado um eletrodo de platina ou eletrodos seletivos de íons, incluindo-se aí o eletrodo de vidro para medida de pH no caso dos osciladores de pH. Para as reações oscilantes que produzem variação periódica de cor, o acompanhamento da evolução temporal do sistema também pode ser feito por espectroscopia UV-vis (FARIA, 1995; EPSTEIN; POJMAN, 1998).

## 1.2 A Reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce

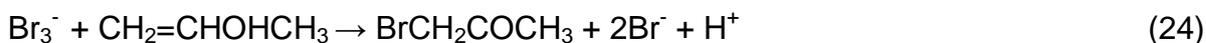
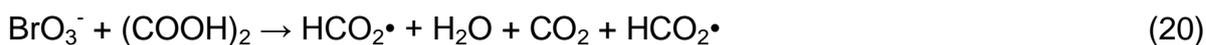
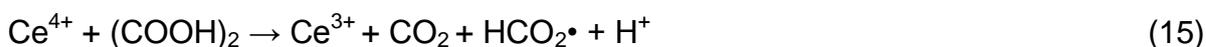
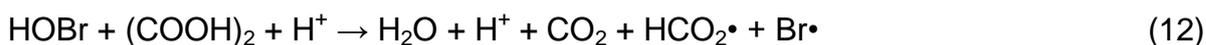
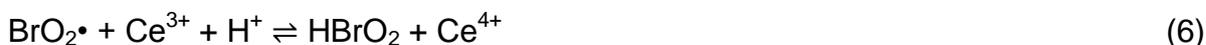
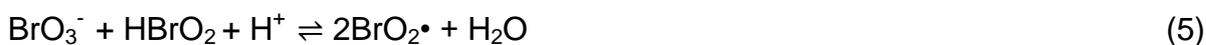
Noszticzius e Bódiss (NOSZTICZIUS; BÓDISS, 1979) substituíram o ácido malônico da formulação original da reação BZ pelo ácido oxálico e observaram que esse novo “arranjo” liberava  $\text{CO}_2$  e  $\text{Br}_2$  periodicamente. Como o ácido oxálico não possui o hidrogênio ácido do carbono central do ácido malônico para reagir com o  $\text{Br}_2$ , este fica livre no meio reacional impedindo as oscilações pela formação de brometo por hidrólise (reação 1), que é a espécie inibidora das oscilações. Segundo esses pesquisadores, o brometo inibe a regeneração autocatalítica do  $\text{HBrO}_2$  através da reação 2. Para eliminar o bromo do meio reacional e permitir que o sistema oscile podem ser utilizadas três estratégias: a) uso de um reator em fluxo com agitação contínua (CSTR) (ŠEVČÍK; ADAMČÍKOVÁ, 1985); b) uso de um gás de arraste, geralmente  $\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2$  (NOSZTICZIUS; BÓDISS, 1979; ŠEVČÍK; ADAMČÍKOVÁ, 1982); c) emprego de uma substância adicional que reaja com o bromo.

Quando outra substância é adicionada para remoção do bromo, o sistema BZ é classificado como um oscilador de substrato duplo ou misto. A substância mais utilizada para esse fim é a acetona. Ela reage com o  $\text{Br}_2$  produzindo bromoacetona. O primeiro a utilizar acetona para remoção química do  $\text{Br}_2$  na reação bromato-ácido oxálico-Ce foi Noszticzius (NOSZTICZIUS, 1979). Berenstein, Agreda e Barragán estudaram o efeito de diferentes cetonas para a remoção do  $\text{Br}_2$  bem como o efeito de suas concentrações no período de indução (BERENSTEIN; AGREDA; BARRAGÁN, 1999).

Wittmann e colaboradores ao estudar a reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(IV) em batelada observaram algo surpreendente. Ao variar a concentração de acetona, estes autores observaram um período de pausa nas oscilações antes que o sistema parasse de oscilar definitivamente. Eles observaram que ao aumentar a concentração inicial de acetona, o primeiro período oscilatório diminui até que o período de pausa se transforma em um período de indução (WITTMANN; STIRLING; BÓDISS, 1987). Rastogi e colaboradores também relataram o aparecimento de pausa nas oscilações na reação Bromato-ácido ascórbico-ciclo-hexanona-Ce(IV) (RASTOGI et al, 1993). Este comportamento é raro e muito especial, uma vez que se pode correlacionar com comportamentos biológicos bem conhecidos como a redução do regime metabólico de animais superiores por falta de alimento, água ou temperatura (hibernação).

Uma vez conhecida a reação bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(IV) em regime de batelada, esta reação, em regime de fluxo, foi observada pela primeira vez por Pereira e Faria (2004). A princípio eles só observaram oscilações irregulares e de baixa amplitude. Os reagentes foram divididos em três soluções: Solução A: ácido oxálico; Solução B: Ce(IV), acetona e  $H_2SO_4$ ; Solução C: Bromato. Entretanto, eles perceberam que quando os experimentos eram feitos várias horas depois que a solução B havia sido preparada, essa solução inicialmente amarelada, tornava-se incolor e as oscilações se apresentavam regulares e com grande amplitude. A cor amarelada é característica dos íons Ce(IV) que quando reduzido a Ce(III) fica incolor. Eles então concluíram que a acetona estava reagindo com Ce(IV) reduzindo-o e que é o Ce(III) e não o Ce(IV) a espécie essencial para que ocorram oscilações regulares e de alta amplitude nesse sistema (PEREIRA; FARIA 2004). Nogueira, Varela e Faria ao investigar o mesmo sistema, em fluxo, com Ce(IV) recém preparado, não observaram oscilações e ao trabalhar em regime de batelada observaram a presença de um período de indução. Mas ao trocar o Ce(IV) por Ce(III) observaram oscilações em regime de fluxo e ausência de período de indução quando em batelada. Assim, também concluíram que o papel do Ce(III) nessa reação não se restringe somente a obtenção de oscilações regulares mas a obtenção das oscilações em si e concluíram também que o período de indução dessa reação é o tempo necessário para a formação de uma quantidade mínima de Ce(III) quando se usa o Ce(IV) como reagente (NOGUEIRA; VARELA; FARIA, 2012).

Field e Boyd foram os primeiros a propor um mecanismo que explicasse as oscilações temporais nessa reação oscilante. O mecanismo de 23 reações, onde 9 são reversíveis e 15 espécies independentes foi baseado no mecanismo FKN. Até agora esse mecanismo é o mais completo para o sistema BZ com ácido oxálico como substrato orgânico e acetona. O mecanismo está descrito a seguir e é importante destacar que ele não contém a reação entre a acetona e Ce(IV) formando Ce(III), isso porque essa reação não contribui para o mecanismo na escala de tempo em que as oscilações são observadas (FIELD; BOYD, 1985; PEREIRA; FARIA, 2007).



### 1.3 A Reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II)

Weigt ao estudar a reação bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada, observou oscilações quimioluminescentes (WEIGT,1990). Guedes e Faria ao estudarem o mesmo sistema, não foram capazes de observar a quimioluminescência, mas observaram a presença de mais de um padrão oscilatório. Eles utilizaram dois diferentes métodos de mistura, em um eles

observaram oscilações de alta e baixa amplitude entremeadas e no outro método essas oscilações se apresentaram separadas, as de alta amplitude apareciam primeiro, sendo depois seguidas de oscilações de baixa amplitude. Ao usar o primeiro método de mistura citado, eles observaram que quanto mais alta a concentração de acetona, menor era o número de oscilações de baixa amplitude, podendo até serem totalmente eliminadas. Observaram também que o aumento da concentração inicial de acetona também diminui o tempo do período de indução até torná-lo inexistente. Eles ainda ressaltaram que tiveram grande dificuldade de reproduzir o sistema e atribuíram a falta de reprodutibilidade à sensibilidade deste sistema à agitação, quando se emprega baixa concentração inicial de acetona (GUEDES; FARIA, 1998).

O sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) foi estudado pela primeira vez em regime de fluxo por Silva e Faria. Eles observaram oscilações mistas, quaseperiodicidade e “bursts” ao alterar a concentração inicial de bromato e a razão de fluxo. Ao trabalhar com esse sistema acidentalmente sem a adição de acetona, observaram basicamente oscilações de alta amplitude, concluindo que as oscilações complexas observadas estão relacionadas a presença de acetona (SILVA; FARIA, 2007).

#### **1.4 Parâmetros que interferem na dinâmica oscilatória das reações**

Inúmeros fatores podem afetar a dinâmica de uma reação oscilante. Dentre os mais conhecidos e óbvios temos a natureza e concentração dos reagentes, bem como a temperatura do meio reacional. Outros fatores como a velocidade de agitação e o efeito de gases produzidos na própria reação ou provenientes do ambiente também são parâmetros importantes.

É bem conhecido que a velocidade de agitação é um parâmetro importante para os sistemas químicos oscilantes, porém ainda pouco se entende como se dá esta influência. A velocidade de agitação influencia a frequência das oscilações, ou seja, ela altera o período de oscilação. Ela altera também a amplitude e a forma das oscilações. Alguns sistemas mostram grande sensibilidade ao efeito de agitação, já outros não. Essa influência pode afetar a reprodutibilidade dos resultados, como

também pode fazer as oscilações desaparecerem. Aparentemente a velocidade de agitação influencia de forma diferente nos sistemas em batelada e em fluxo. Para tentar explicar esses efeitos nos experimentos em regime de fluxo, geralmente se considera a maior ou menor eficácia de mistura e termos como micromistura e macromistura são constantemente utilizados. Contudo, quando se trata de experimentos em batelada, geralmente a causa do efeito da agitação em sistemas BZ é relacionada com o aumento da velocidade de transferência do oxigênio (Efeito do oxigênio) da fase gasosa para fase líquida e/ou o aumento da velocidade de transferência do bromo da fase líquida para a gasosa. Entretanto, experimentos em batelada e atmosfera inerte, já mostraram que mesmo em atmosfera livre de O<sub>2</sub>, a velocidade de agitação continua tendo influência (RUOFF, 1982; MENZINGER et al, 1986; MENZINGER; GIRAUDI, 1987; ŠEVČÍK; ADAMČÍKOVÁ, 1988; LÓPEZ-TOMÀS; SAGUÉS, 1991; DUTT; MÜLLER, 1993).

#### **1.4.1 Efeito da temperatura nos sistemas químicos oscilantes**

A temperatura é um parâmetro bastante importante para o comportamento cinético dos sistemas químicos. O aumento da temperatura acelera a velocidade das etapas elementares de uma reação química resultando, geralmente, no aumento da velocidade global. De forma que, geralmente, um aumento na temperatura aumenta a frequência de oscilação produzindo oscilações de menor período e diminuindo conseqüentemente também o tempo total durante o qual o sistema oscila, quando em regime de batelada. A preocupação em entender o efeito da temperatura sobre a dinâmica oscilatória de uma reação teve início com Belousov após descobrir a célebre reação BZ (WINFREE, 1984), porém, ainda há poucos estudos a respeito dessa influência.

Em 1974, Endres Körös (KÖRÖS, 1974), ao analisar a influência da temperatura e de diferentes catalisadores na Reação BZ original propôs que essa reação oscilante pode ser considerada como uma série de reações explosivas autocatalíticas que ocorrem com determinada frequência. E como conseqüência dessa consideração, as oscilações químicas podem ser tratadas como uma reação “monomolecular”. Assim ele propôs substituir a constante de velocidade,  $k$ , na

equação de Arrhenius (eq. 2) pelo inverso do período das oscilações ( $1/p$ ), o qual ele chamou de  $k_\omega$ . Dessa forma, medindo o período das oscilações em diferentes temperaturas ele determinou a energia de ativação aparente oscilatória ( $E_\omega$ ) do sistema.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{eq. 2})$$

$$k_\omega = \frac{1}{p} = A e^{\frac{-E_\omega}{RT}} \quad (\text{eq. 3})$$

Naquele trabalho, Körös estudou o sistema BZ, bromato-ácido malônico, com três catalisadores diferentes, Ce(III), Mn(II) e  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , e encontrou, praticamente, o mesmo valor de  $E_\omega$  nos três casos,  $E_\omega = 67,5 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ele ainda estudou os sistemas com Ce(III) e com Mn(II) com outras concentrações iniciais dos outros reagentes, e ainda assim  $E_\omega$  se manteve com valor bem próximo,  $E_\omega = 69,1 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Assim, Körös concluiu que a energia de ativação aparente oscilatória independe da natureza do catalisador e que, dentro de certos intervalos de concentração, é também independente da composição do sistema (KÖRÖS, 1974).

A excelente linearidade obtida por Körös mostrou que esse tratamento é válido. Assim, conseqüentemente, tem sido utilizado por outros autores. É importante ressaltar que esse tratamento tem sido muito utilizado não só quando se trata de reações oscilantes da família BZ, mas também ao se investigar outras reações oscilantes.

Körös (KÖRÖS, 1974) destacou que é necessário escolher o período entre as primeiras oscilações para o cálculo, pois com o andamento da reação a concentração dos reagentes diminui quando em regime de batelada e a frequência de oscilação muda com o tempo. Contudo, a forma de medir o parâmetro “ $K$ ” foi alterada várias vezes por vários pesquisadores. As formas mais comuns são utilizar  $k_\omega$  como o inverso da média entre o período de todas as oscilações ( $1/p_{\text{médio}}$ ) ou como período entre as duas primeiras oscilações ( $1/p$ ). Mas é possível encontrar trabalhos sobre efeito de temperatura em reações oscilantes onde o  $k_\omega$  usado foi o inverso do tempo do período de indução ( $1/p.i.$ ) ou do tempo total entre a primeira e última oscilação (ou tempo entre um número estabelecido de oscilações). Apesar de

Körös destacar ser necessário utilizar o inverso do período das primeiras oscilações, anos depois, em 1997, ao investigar o efeito de temperatura na clássica reação BL junto com Anic e Kolar-Anic (ANIC; KOLAR-ANIC; KÖRÖS, 1997), eles sugeriram seis diferentes formas de estimar  $k_{\omega}$ . Além de utilizarem  $k_{\omega}$  como  $1/p_{\text{médio}}$  e  $1/p.i.$ , eles também utilizaram  $k_{\omega}$  como o inverso do tempo total da reação (soma do período de indução com o tempo total de oscilação) e até mesmo como o número total de oscilações.

É importante dizer que, dependendo do método escolhido, diferentes valores para a energia de ativação aparente oscilatória podem ser obtidos. Quando se trata de uma reação não oscilatória, a variação no valor da energia de ativação é algo inaceitável. Mas a energia de ativação calculada para os sistemas oscilantes, se refere a um processo global complexo. Dessa forma, o significado de  $k_{\omega}$  não é imediato e pode-se obter valores diferentes, dependendo do método usado para a sua medição.

A energia de ativação é um parâmetro intimamente relacionado com o mecanismo da reação. Quando um mecanismo é complexo e difícil de se compreender, até mesmo impossível, atribuir a energia de ativação obtida a um único passo ou reação global de todo o processo já é um avanço. Entretanto, uma mudança em seu valor no curso da reação pode indicar uma mudança de mecanismo. Assim a investigação da energia de ativação sob diferentes condições pode ajudar a descobrir diferentes aspectos mecânicos da reação oscilante. Desta forma, o conhecimento da energia de ativação aparente oscilatória possibilita, assim, saber como a temperatura influencia o sistema oscilante, mas também fornece o valor de um parâmetro objetivo e relacionado com o mecanismo da reação (ANIC; KOLAR-ANIC; KÖRÖS, 1997; NOGUEIRA; OLIVEIRA; VARELA, 2008).

A energia de ativação oscilatória quando determinada pelo inverso do período de indução pode ser diferente da calculada pelo inverso do período de oscilação, pois são momentos distintos de um processo complexo. Isso foi observado por Blandamer e Morris (BLANDAMER; MORRIS, 1975) ao estudar o efeito da temperatura sobre a reação BZ. Ao utilizar o tempo do período de indução eles obtiveram  $E_{\omega} = 49,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mas ao utilizar o período das oscilações obtiveram  $E_{\omega} = 70,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Shen e colaboradores também relataram diferentes valores de energia de ativação oscilatória na reação bromato-1,3-propenodiol-acetona-Mn(II), quando determinados pelo tempo do período de indução e pelo período das

oscilações (SHEN et al, 2002). Entretanto, há casos em que os valores obtidos para  $E_{\omega}$  foram bem próximos, mesmo quando obtidos por procedimentos diferentes, por exemplo, na reação BL:  $E_{\omega} = 31 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_{\omega} = 1/p_{\text{médio}}$ ) e  $E_{\omega} = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_{\omega} = 1/p.i.$ ) (ANIC; KOLAR-ANIC; KÖRÖS, 1997).

A existência de três padrões oscilatórios em sequência para cada temperatura e de um período de indução na reação bromato-hipofosfito-acetona-Mn(II)-ferroína, em batelada, permitiu a Nogueira e colaboradores estimar a energia de ativação oscilatória para diferentes tempos ao determinar  $E_{\omega}$  dos quatro diferentes estados. Desta forma, eles traçaram a evolução temporal da energia de ativação oscilatória desta reação e encontraram que  $E_{\omega}$  aumenta com o tempo, ou seja, à medida que os reagentes se transformam em produtos (NOGUEIRA; OLIVEIRA; VARELA, 2008).

Ganapathisubramanian e colaboradores investigaram o efeito da temperatura na reação oscilante bromato-ácido málico com diferentes catalisadores, Mn(II) e Ce(III). Eles aplicaram diferentes métodos de determinação de  $k_{\omega}$ , e assim obtiveram valores diferentes, mas bem próximos para  $E_{\omega}$ . Eles utilizaram o inverso do período de indução, o tempo total de oscilação, o tempo total de reação (período de indução mais tempo total de oscilação), e o tempo para 10 oscilações. Com os valores encontrados determinaram que para o sistema catalisado por manganês,  $E_{\omega} = 46,9 \pm 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  e para o sistema catalisado por cério,  $E_{\omega} = 69,0 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . São dois sistemas idênticos diferindo apenas na natureza do catalisador e apresentando energias de ativação aparente oscilatória diferentes. Sugerindo que em alguns sistemas a natureza do catalisador influencia no valor de  $E_{\omega}$ , diferentemente do observado por Körös (GANAPATHISUBRAMANIAN; JAYA; RAMASWAMY, 1978).

Burger e Körös substituíram o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da formulação original da clássica reação BZ por  $\text{HNO}_3$  e investigaram  $E_{\omega}$  para esse novo sistema, utilizando dois catalisadores diferentes, Ce e Mn. Eles utilizaram as mesmas concentrações de todos os reagentes nos dois sistemas, exceto do ácido, pois o sistema com Ce necessita de maior acidez. Assim, eles também relataram diferentes energias de ativação aparente oscilatória ( $E_{\omega}(\text{Ce}) = 57,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $E_{\omega}(\text{Mn}) = 73,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (BURGER; KÖRÖS, 1980).

Nagy e colaboradores (1996) investigaram detalhadamente a influência da concentração inicial dos reagentes e a influência da natureza do substrato orgânico na energia de ativação oscilatória da reação BZ clássica e encontraram uma

significativa dependência nos dois parâmetros. O estudo foi feito em batelada com três substratos orgânicos: ácido malônico, ácido málico e ciclo-hexanona. No sistema bromato-ácido malônico-Ce(IV), o aumento nas concentrações do bromato e do ácido sulfúrico, aumenta levemente a energia de ativação oscilatória, já o aumento da concentração do catalisador aumenta significativamente a energia de ativação. Com relação ao substrato orgânico o ácido malônico mostrou um efeito contrário, ou seja, um aumento na sua concentração fez diminuir a energia de ativação. No sistema bromato-ácido málico-Ce(IV) o efeito da concentração do substrato orgânico e do catalisador foi semelhante ao observado para o sistema BZ original. Um aumento na concentração de ácido málico diminuiu a energia de ativação, mas um aumento na concentração do catalisador faz a energia de ativação aumentar. Já o bromato e o ácido sulfúrico influenciaram de forma diferente, pois um aumento nas suas concentrações iniciais causou uma diminuição da energia de ativação oscilatória. No sistema bromato-ciclo-hexanona-Ce(IV), um aumento na concentração do substrato, do ácido sulfúrico ou do catalisador aumenta a energia de ativação oscilatória, mas um aumento na concentração do bromato diminui a energia de ativação oscilatória. É possível notar que a concentração dos reagentes tem efeitos diferentes na energia de ativação oscilatória de cada sistema, e às vezes, os seus efeitos são coincidentes para dois sistemas diferentes. Entretanto, pelo que se observou até agora, o único parâmetro que influencia da mesma forma a energia de ativação oscilatória nos três sistemas é a concentração do catalisador. Esse trabalho foi o primeiro a mostrar que a energia de ativação global é significativamente dependente da composição do sistema e da concentração inicial dos reagentes. O sistema BZ original foi estudado também em regime de fluxo (tempo de residência = 16 min), e sua energia de ativação oscilatória foi  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$ , menor que quando em batelada com as mesmas concentrações,  $E_{\omega} = 65,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Esse resultado indica que o sistema se torna mais sensível à mudança de temperatura (maior  $E_{\omega}$ ) quando em regime de batelada.

Recentemente Nogueira, Batista, Varela e Faria estudaram a influência da temperatura no sistema químico oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada e em regime de fluxo. Os sistemas foram estudados sob condições idênticas de velocidade de agitação, temperatura e concentração dos reagentes a fim de comparar os resultados e atribuir suas diferenças apenas ao regime empregado, em batelada ou em fluxo. Esses autores encontraram uma energia de

ativação aparente oscilatória igual a  $72 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o sistema operado em batelada e  $50 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o sistema operado em fluxo. Os resultados obtidos

nesse trabalho mostram mais uma vez que um sistema em batelada é mais sensível à mudança de temperatura que um sistema operado em fluxo, o que foi interpretado em função da distancia do equilíbrio termodinâmico, de forma que à medida que o sistema é movido para longe do estado de equilíbrio, sua energia de ativação aparente oscilatória diminui. (NOGUEIRA, 2011; NOGUEIRA et al, 2014).

O efeito da temperatura na reação oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) em batelada foi estudado, também recentemente, por Souza (SOUZA, 2014). Este autor encontrou uma energia de ativação oscilatória de  $71,82 \pm 0,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ , muito semelhante, portanto, ao valor encontrado por Nogueira e colaboradores no sistema análogo usando Ce(III) como catalisador e operado em batelada. Esse resultado mostrou mais uma vez que a energia de ativação oscilatória é independente da natureza do catalisador. É surpreendente que as concentrações utilizadas nos dois trabalhos são diferentes, fator que segundo Nagy e colaboradores seria suficiente para produzir energias de ativação oscilatória diferentes.

Pastapur e Kulkarni (PASTAPUR; KULKARNI, 1991) já haviam estudado o efeito da temperatura nessas duas reações em regime de batelada. Esses pesquisadores determinaram  $E_\omega$  pelo tempo do período de indução e pelo segundo período de oscilação para as duas reações. Para a reação bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II),  $E_\omega (k_\omega = 1/p.i.) = 69,66 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E_\omega (k_\omega = 1/p) = 67,07 \text{ kJ mol}^{-1}$  e para reação bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) encontraram  $E_\omega (k_\omega = 1/p.i.) = 73,43 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E_\omega (k_\omega = 1/p) = 82,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Com base nos resultados obtidos, utilizando  $k_\omega$  como inverso do período de indução, afirmaram que a  $E_\omega$  não depende do catalisador utilizado, mas se medida pelo inverso do período da primeira oscilação a influência do catalisador é evidente.

Cabe ressaltar que são conhecidos sistemas químicos oscilantes que, em certas condições, não apresentam sensibilidade a mudanças de temperatura. Dessa forma, variações na temperatura não alteram a frequência oscilatória. Esse fenômeno, chamado de compensação de temperatura, está presente em sistemas vivos e parece ser uma característica essencial de alguns ritmos biológicos, mas só foi observado em sistemas químicos oscilantes recentemente. O primeiro sistema em que se observou esse fenômeno foi a reação oscilante peróxido de hidrogênio-

sulfito-tiosulfato em regime de fluxo, e foi considerado que tal fenômeno era restrito aos sistemas abertos (RÁBAI; HANAZAKI, 1999a, 1999b; KOVÁCS; RÁBAI, 2002). O primeiro sistema fechado a apresentar compensação de temperatura foi a reação peróxido de hidrogênio-iodato, a conhecida reação BL (KOVÁCS; HUSSAMI; RÁBAI, 2005). Kovacs, Hussami e Rábai estudaram esse sistema tanto em regime de batelada como em fluxo e encontraram em ambos compensação de temperatura. Ao variar a concentração inicial do ácido perclórico, em batelada, encontraram ainda uma faixa de concentração na qual o sistema apresentava sobre-compensação de temperatura. A sobre-compensação é quando o aumento de temperatura em vez de acelerar a reação oscilatória tem um efeito contrário.

Um parâmetro importante nos experimentos em fluxo é a razão de fluxo,  $k_0$ . A razão de fluxo influencia o efeito da temperatura, mas esta relação tem sido pouco investigada. Nogueira e colaboradores (NOGUEIRA, 2011; NOGUEIRA et al, 2014), ao investigarem o efeito da temperatura na reação bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo, utilizaram apenas um único valor de razão de fluxo,  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ . Isso despertou o interesse em investigar a influência da temperatura nesse sistema utilizando-se diferentes razões de fluxo, e assim determinar como a razão de fluxo interfere na energia de ativação aparente oscilatória. Dessa forma, escolheu-se o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) para se investigar o efeito de diferentes razões de fluxo sobre a energia de ativação aparente oscilatória. Até o momento, no melhor do nosso conhecimento, não há nenhum estudo a respeito dessa influência na reação bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II). Sendo assim, despertou-se também o interesse em estudar o efeito da temperatura em diferentes razões de fluxo também nesta reação.

## 2 OBJETIVO

O objetivo central deste trabalho foi determinar a influência da temperatura na dinâmica oscilatória de uma variante da reação BZ em diferentes razões de fluxo. Em outras palavras, investigar a influência da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória. Nesse sentido, foram escolhidas duas variantes do sistema BZ: a reação bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) e a reação bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III).

O segundo objetivo deste trabalho foi buscar determinar se é possível estabelecer um único valor de energia de ativação aparente oscilatória, independente de  $k_0$ , através de alguma técnica matemática de extrapolação.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem qualquer purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com uso de água ultrapura produzida através de um aparelho milli-Q da Millipore ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). A Tabela 3.1 lista todos os reagentes utilizados neste trabalho.

**Tabela 3.1:** Reagentes utilizados.

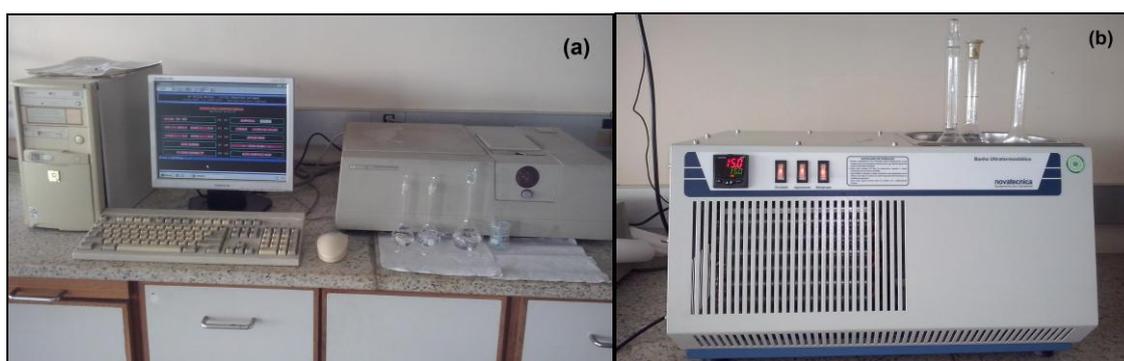
Reagentes		Marca	Pureza
Bromato de sódio	$\text{NaBrO}_3$	Vetec	99,50%
Ácido oxálico dihidratado	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Hæn	-
Acetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Merck	99,50%
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Vetec	95-99%
Sulfato de cério(III)	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Sigma Aldrich	99,99%
Sulfato de manganês mono-hidratado	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ControlTec	98-101%
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	Grupo Química Industrial Ltda	97%
Biftalato de potássio	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	Grupo Química Industrial Ltda	99,95%

#### 3.2 Procedimento

##### 3.2.1 Procedimento geral

As reações foram acompanhadas por espectroscopia UV-vis utilizando-se o espectrofotômetro de arranjo de diodos HP 8452A e água como referência. Como reator foi utilizada uma cubeta de quartzo (Hellma 100-QS), com capacidade de 3 mL e passo óptico de 1 cm. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante através de uma barra de agitação magnética de  $3 \times 5 \text{ mm}$  revestida com Teflon. A velocidade da barra de agitação foi controlada pelo fluxo de água que movimenta o

imã de agitação instalado na parte inferior do porta-cubeta. Todos os experimentos foram feitos com a mesma velocidade de agitação. A temperatura da mistura reacional foi mantida constante através do uso de um banho termostático NovaTecnica, modelo NT 282, conectado à camisa de refrigeração do porta-cubeta. As soluções dos reagentes também foram mantidas em recipientes fechados, dentro da cuba do banho termostático, com exceção da solução de acetona para reduzir a sua perda por evaporação a cada abertura do frasco de solução em experimentos de maior temperatura.



**Figura 3.1:** (a) Espectrofotômetro de arranjo de diodos HP 8452A e soluções dos reagentes para os experimentos (as soluções eram transferidas para bécheres, cobertas com filme de PVC e acomodadas na cuba do banho termostático). (b) Banho termostático NovaTecnica, modelo NT 282 acomodando as soluções dos reagentes para os experimentos em fluxo.

### **3.2.2 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-ácido sulfúrico-Mn(II) em batelada**

#### **3.2.2.1 Preparo das soluções**

As soluções dos reagentes foram separadas em três soluções-estoque (A, B e C) de forma que não houvesse qualquer reação antes de serem misturadas no reator.

*Solução A* ( $\text{NaBrO}_3$   $0,4200 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Para o preparo de 50 mL dessa solução, dissolveu-se 3,1850 g de bromato de sódio em água e depois completou-se o seu volume em balão volumétrico.

*Solução B* ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  2,7240 mol L<sup>-1</sup>) – Em um balão volumétrico de 50 mL dissolveu-se 10 mL de acetona 99,5% e seu volume foi completado com água.

*Solução C* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,9321 mol L<sup>-1</sup>,  $(\text{COOH})_2$  0,1875 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{MnSO}_4$  0,0039 mol L<sup>-1</sup>) – Em um bécher de 100 mL pesou-se 0,0666 g de sulfato de manganês monohidratado e 2,3637 g de ácido oxálico dihidratado e dissolveu-se em 50 mL de água. Após transferir a solução para um balão volumétrico de 100 mL colocou-se o mesmo em banho de gelo. Em seguida adicionou-se 11 mL de ácido sulfúrico concentrado (17,5641 mol L<sup>-1</sup>). A solução ficou em repouso até que a temperatura baixasse e então foi retirada do banho. O volume só foi completado com água após a temperatura chegar à temperatura ambiente. A concentração de ácido sulfúrico foi calculada com base na titulação feita com solução padrão de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, padronizada com biftalato de potássio.

A Tabela 3.2 lista as concentrações das soluções-estoque, o volume utilizado de cada uma nos experimentos e as concentrações iniciais dentro do reator para cada experimento.

**Tabela 3.2:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada. Concentração das soluções-estoque e concentrações iniciais dos reagentes no reator.

Reagente	Solução	Concentração da solução-estoque (mol L <sup>-1</sup> )	Volume adicionado ao reator (mL)	Concentração inicial (mol L <sup>-1</sup> )
NaBrO <sub>3</sub>	A	0,4200	1	0,1400
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	B	2,7240	1	0,9080
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C	1,9321	1	0,644
(COOH) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O		0,1875		0,0625
MnSO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O		0,0039		0,0013

### 3.2.2.2 Procedimento

A evolução temporal das oscilações foi acompanhada em 320 nm. O espectrofotômetro foi programado para adquirir os dados a cada 4 s utilizando um

tempo de integração (tempo durante o qual os dados são coletados) de 0,5 s. Com exceção da solução B (acetona), as outras soluções foram mantidas no banho termostático por, pelo menos, 15 minutos antes de cada experimento. As soluções foram adicionados à cubeta através do uso de uma pipeta digital (Transferpette) e a ordem de adição ao reator foi sempre a mesma: solução A, seguida da solução B sem se esperar qualquer tempo e então, após 100 s, adicionou-se a solução C. A aquisição de dados iniciou-se após 30 s quando então a mistura reacional já estava homogênea.

### **3.2.3 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-ácido sulfúrico-Ce(III) em batelada**

#### **3.2.3.1 Preparo das soluções**

Neste caso, foram preparadas seis soluções separadas, uma com cada reagente.

*Ácido sulfúrico* ( $8,8438 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Em um balão volumétrico de 250 mL, contendo cerca de 100 mL de água, adicionou-se 125 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após a solução retornar à temperatura ambiente completou-se o volume com água. Esta solução foi dosada com hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  já padronizado com biftalato de potássio.

*Bromato de sódio* ( $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Em um bécher pesou-se 1,8958 g de bromato de sódio que em seguida foi dissolvido em cerca de 30 mL de água. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume completado com água.

*Ácido oxálico* ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Em um bécher pesou-se 3,1516 g desse sal que em seguida foi dissolvido em 30 mL de água. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume completado com água.

*Sulfato de cério(III)* ( $0,0015 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Em um bécher pesou-se 0,04263 g do sal que em seguida foi dissolvido em 30 mL de água. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume completado com água.

*Acetona* ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Em um balão volumétrico de 25 mL pipetou-se 923  $\mu\text{L}$  de acetona 99,5% e completou-se o volume com água.

As concentrações das soluções-estoque, o volume adicionado à cubeta e as concentrações iniciais dentro do reator nos experimentos são apresentadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada. Concentração das soluções-estoque e concentrações iniciais dos reagentes no reator.

Reagentes	Concentração da solução-estoque ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Volume adicionado ao reator ( $\mu\text{L}$ )	Concentração inicial ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{O}$		558	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	8,8438	482	1,42
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	0,5	690	0,115
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	150	0,025
$\text{NaBrO}_3$	0,25	120	0,010
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	0,0015	1000	0,00050

### 3.2.3.2 Procedimento

O acompanhamento da reação oscilante foi feito através de dois comprimentos de onda,  $\lambda = 318 \text{ nm}$  e  $\lambda = 400 \text{ nm}$  que correspondem aos comprimentos de onda do máximo de absorção do Ce(IV) ( $\lambda_{\text{máx}} = 318 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{máx}} = 400 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 800 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) (FIELD; BOYD, 1985; FIELD; FÖRSTERLING, 1986). Contudo é importante destacar, que o  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_3^-$  e  $\text{HOBr}$  também absorvem nessas regiões.  $\text{Br}_2$ ,  $\lambda = 320 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 12 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 172 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ;  $\text{Br}_3^-$ ,  $\lambda = 320 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4900 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 496 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  (RAPHAEL, 1988) e  $\text{HOBr}$ ,  $\lambda = 320 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 34 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  (BETTS; MACKENZIE, 1951).

A frequência de aquisição dos dados e o tempo de integração foram os mesmos aplicados ao sistema catalisado por Mn(II), 4 s e 0,5 s, respectivamente.

Todas as soluções dos reagentes, exceto a acetona, foram mantidas dentro do banho termostático antes do início dos experimentos por pelo menos 15 minutos. As soluções foram adicionadas à cubeta através do uso de uma pipeta digital (Transferpette) na seguinte ordem: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, (COOH)<sub>2</sub>, NaBrO<sub>3</sub> e Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Não houve tempo de espera para homogeneização durante a adição das três primeiras soluções. Após a adição da solução de ácido oxálico esperou-se 70 s, então adicionou-se a solução de bromato, esperou-se 1 min e a aquisição dos dados foi iniciada com a adição da última solução de Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

### ***3.2.4 Reação bromato-ácido-oxálico-acetona-ácido sulfúrico-Ce(III) em regime de fluxo***

#### **3.2.4.1 Preparo das soluções**

Em vez de trabalhar com soluções individuais dos reagentes como no estudo em batelada, no estudo em fluxo as soluções dos reagentes foram divididas em três soluções-estoque (A, B e C), de modo a não haver nenhuma reação antes da adição de todas as soluções ao reator.

Todas as três soluções foram preparadas em meio ácido de mesma concentração, pois se o ácido sulfúrico fosse adicionado através de uma única solução, para se obter a concentração final de 1,42 mol L<sup>-1</sup> no meio reacional, ele precisaria estar a 4,26 mol L<sup>-1</sup> na solução-estoque, produzindo muito calor com a sua diluição dentro da cubeta e agredindo a mangueira que levaria esta solução ao reator. Todas as soluções foram preparadas sempre no mesmo dia dos experimentos. Em função da quantidade de experimentos a serem feitos, eram preparados 250 ou 500 mL de solução. A descrição do preparo para volumes de 250 mL está descrita a seguir. No caso do ácido sulfúrico, foram preparados 2 L de solução-estoque ~70%, que foi suficiente para todos os experimentos. Esta solução foi padronizada com solução padrão de hidróxido de sódio e a concentração exata foi 13,4087 mol L<sup>-1</sup>. As soluções A, B e C eram preparadas utilizando esta solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 13,4087 mol L<sup>-1</sup>.

*Solução A* ( $H_2SO_4$  1,42 mol L<sup>-1</sup>,  $(COOH)_2$  0,075 mol L<sup>-1</sup> e  $CH_3COCH_3$  0,345 mol L<sup>-1</sup>): em um becker de 500 mL, já em banho de gelo, foram adicionados 2,3637 g de ácido oxálico di-hidratado. Após ser dissolvido com água, adicionou-se 26,48 mL de  $H_2SO_4$  13,4087 mol L<sup>-1</sup>. Após a temperatura retornar à temperatura ambiente, adicionou-se 6,4 mL de acetona em um balão volumétrico de 250 mL e então a mistura foi transferida para este balão volumétrico que foi completado com água.

*Solução B* ( $H_2SO_4$  1,42 mol L<sup>-1</sup> e  $NaBrO_3$  0,03 1,42 mol L<sup>-1</sup>): Em um bécher de 500 mL dissolveu-se 1,1374 g de bromato de sódio. Em seguida o bécher foi colocado em banho de gelo e após algum tempo adicionou-se 26,48 mL da solução de ácido sulfúrico 13,4087 mol L<sup>-1</sup>. Depois que a temperatura retornou à temperatura ambiente a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e completou-se o volume com água.

*Solução C* ( $H_2SO_4$  1,42 mol L<sup>-1</sup> e  $Ce_2(SO_4)_3$  0,0015 mol L<sup>-1</sup>): Em um bécher de 500 mL, já em banho de gelo, adicionou-se 0,2132 g de sulfato de cério(III) já dissolvido em água. Em seguida, adicionou-se 26,48 mL de ácido sulfúrico 13,4087 mol L<sup>-1</sup> e seguiu-se o procedimento utilizado no preparo das outras soluções.

As concentrações dos reagentes nas soluções-estoque e as concentrações iniciais no reator estão na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Concentração das soluções-estoque e concentrações iniciais dos reagentes no reator.

Reagente	Solução	Concentração da solução-estoque (mol L <sup>-1</sup> )	Concentração inicial (mol L <sup>-1</sup> )
$H_2SO_4$	A	1,42	1,42
$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$		0,075	0,025
$CH_3COCH_3$		0,345	0,115
$H_2SO_4$	B	1,42	1,42
$NaBrO_3$		0,03	0,010
$H_2SO_4$	C	1,42	1,42
$Ce_2(SO_4)_3$		0,0015	0,0005

### 3.2.4.2 Procedimento

Assim como no estudo desse sistema em batelada, o sistema em fluxo também foi acompanhado no comprimento de onda de 318 nm. Já o tempo de aquisição dos dados e a frequência dessa aquisição foram diferentes. Os dados foram tomados a cada 1 s com tempo de integração de 0,9 s.

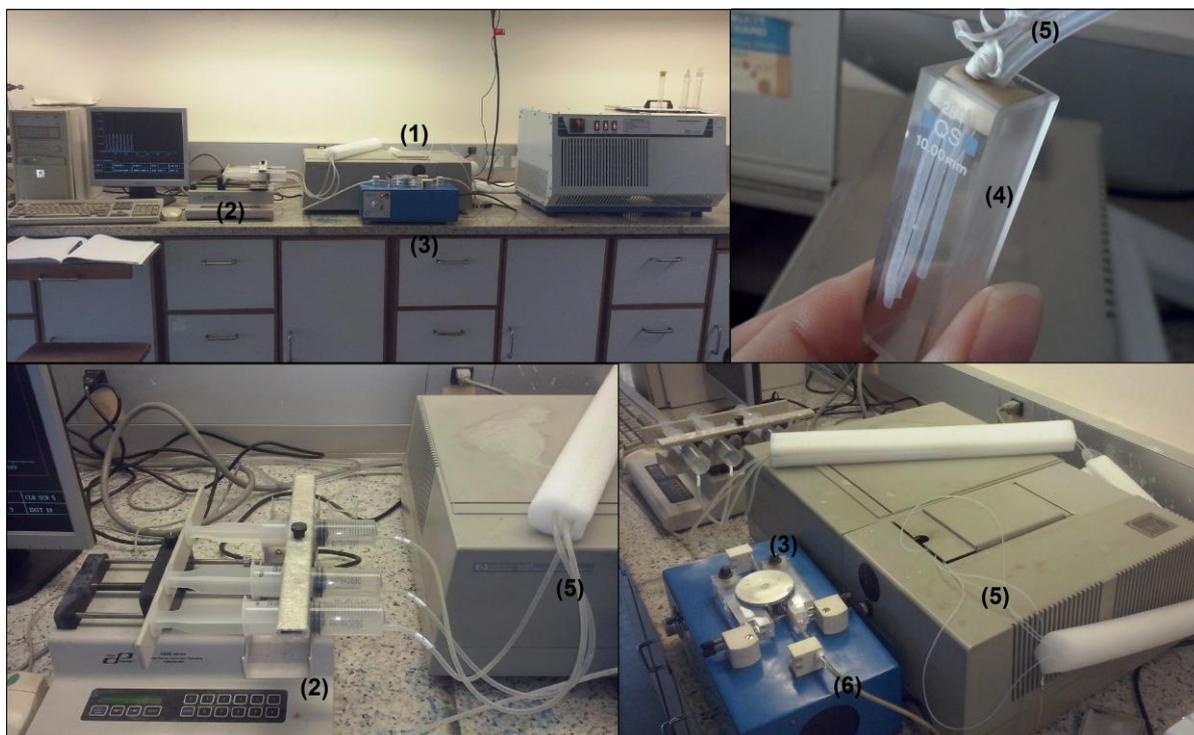
O reator utilizado foi a mesma cubeta de quartzo com passo óptico de 1 cm e volume total de 3 mL utilizada nos outros estudos. Entretanto algumas alterações tiveram que ser feitas para que se tivesse um reator agitado de fluxo contínuo, também chamado de CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor). Como tampa da cubeta empregou-se uma peça de borracha macia, perfeitamente ajustada à cubeta e contendo cinco furos para permitir a passagem de 4 tubos de Teflon com diâmetro externo de, aproximadamente, 2 mm, sendo que três deles serviam para a entrada dos reagentes e o quarto tubo para a saída da mistura reacional. O quinto furo tem a função de equilibrar a pressão do ar sobre a fase líquida.

Antes do início dos experimentos as três soluções eram imersas no banho termostático por, pelo menos, 15 minutos. A adição contínua das três soluções à cubeta foi feita empregando-se uma bomba de seringas da marca Cole Parmer. As três seringas de plástico, com capacidade de 60 mL, estavam conectadas, cada uma, a um tubo de Teflon com 2 mm de diâmetro externo que conduzia a solução-estoque ao reator. De modo a manter constante o volume dentro do reator, foi utilizada uma bomba peristáltica da marca Milan para retirada da solução, com vazão maior do que a soma das vazões das três seringas, conectada a um tubo de Teflon de 2 mm de diâmetro externo. A extremidade deste tubo foi colocado numa altura dentro da cubeta tal que o volume de solução era mantido em 3 mL.

Para garantir a temperatura do experimento, além do uso do banho termostático conectado à camisa da cubeta, os tubos dos reagentes foram dispostos juntos do tubo de entrada de água na camisa da cubeta e todos envoltos por material isolante.

Uma vez que as três soluções entram simultaneamente no reator, a concentração inicial do reagente dentro do reator é  $1/3$  da concentração dele na solução-estoque. As concentrações iniciais utilizadas foram as mesmas do estudo em batelada.

A Figura 3.2 mostra detalhadamente o espectrofotômetro, os canais de entrada e saída junto com suas respectivas bombas e o reator.



**Figura 3.2:** Sistema para reação em fluxo. (1) Espectrofotômetro; (2) Bomba de seringa; (3) Bomba peristáltica; (4) reator; (5) Tubos de alimentação do reator; (6) Tubos para retirada de solução excedente.

Além de variar a temperatura, em vários experimentos foi variada também a razão de fluxo,  $k_0$ , controlando-se a vazão da bomba de alimentação (bomba de seringas). Foram escolhidos a princípio 6 valores de  $k_0$  e para cada valor foi determinada a vazão total necessária para um volume reacional de 3 mL. Como foram utilizadas 3 seringas na bomba de alimentação, a vazão total calculada era dividida por 3 e o valor encontrado era o valor empregado na bomba de seringas. Segue abaixo em exemplo.

Ex: Cálculo da vazão necessária aplicada à bomba para se obter um  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ . ( $\text{volume}_{\text{reator}} = 3 \text{ mL}$ )

$$k_0 = \frac{\text{Vazão}_{\text{total}}}{\text{Volume}_{\text{reator}}} \quad (\text{eq. 1})$$

$$Vaz\tilde{a}o_{total} = k_0 \times Volume_{reator}$$

$$Vaz\tilde{a}o_{total} = 0,0098 \times 3 = 0,0294 \text{ mL s}^{-1} \text{ ou } 1,764 \text{ mL min}^{-1}$$

$$Vaz\tilde{a}o_{cada\ canal} = \frac{Vaz\tilde{a}o_{total}}{3}$$

$$vaz\tilde{a}o_{cada\ canal} = 0,588 \text{ mL min}^{-1} \text{ canal}^{-1}$$

A capacidade do reator utilizado é de um pouco mais de 3 mL, então algumas medidas tiveram que ser feitas para garantir que o volume reacional fosse 3 mL em todos os experimentos. O volume reacional era variado de acordo com a altura do tubo de retirada da solução. Dessa forma, era sempre verificada a altura da extremidade deste tubo antes de cada experimento.

A Tabela 3.5 mostra algumas das vazões aplicadas a bomba de seringas e suas respectivas razões de fluxo.

**Tabela 3.5:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Razões de fluxo e vazões empregadas.

Razão de fluxo / s <sup>-1</sup>	Vazão total (mL min <sup>-1</sup> )	Vazão aplicada para cada seringa (mL min <sup>-1</sup> canal <sup>-1</sup> )
0,0098	1,764	0,588
0,020	3,6	1,2
0,030	5,4	1,8
0,040	7,2	2,4

### 3.2.5 Tratamento dos dados

Para os estudos em batelada, o período de oscilação foi considerado como a diferença entre os tempos dos máximos das duas primeiras oscilações, conforme sugerido por Körös. (KÖRÖS, 1974) Já no estudo em fluxo, como as oscilações ficam praticamente constantes depois de um pequeno tempo, o período de oscilação considerado para cada experimento foi a média dos períodos para todas as oscilações (geralmente 10 oscilações), antes que se desligasse a bomba.

Para cada temperatura, foram feitos no mínimo três experimentos, assim o valor do período considerado para cada temperatura também é uma média dos valores obtidos em cada experimento.

Para cada experimento a constante de velocidade que aparece na equação de Arrhenius (eq. 2) foi substituída pelo inverso do período,  $k_\omega = 1/p$ , conforme proposto por Körös (1974). A energia de ativação aparente oscilatória foi então obtida por regressão linear, empregando-se o programa Origin versão 6.0 (fabricado pela OriginLab Corporation, 1999). Considerando a equação de Arrhenius linearizada (eq. 4), o módulo do valor do coeficiente angular no gráfico  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$  é a energia de ativação aparente oscilatória, onde  $p$  é o período de oscilação,  $R$  a constante dos gases ideais ( $R = 8,3144598 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura em Kelvin.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{eq. 2})$$

$$k_\omega = \frac{1}{p} = A e^{\frac{-E_\omega}{RT}} \quad (\text{eq. 3})$$

$$\ln(1/p) = \ln A - \frac{E_\omega}{RT} \quad (\text{eq. 4})$$

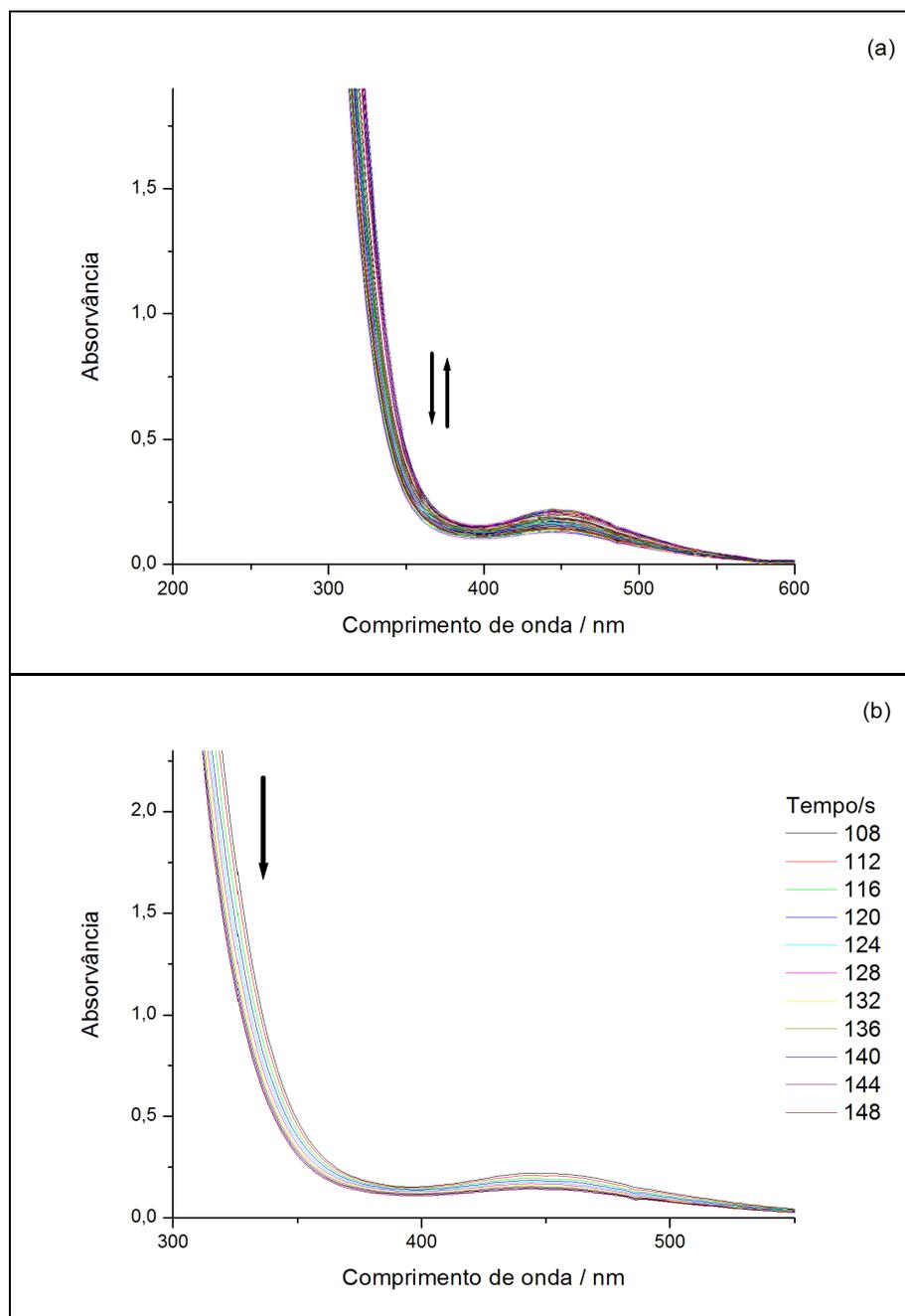
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada

O efeito de temperatura desse sistema em batelada já foi estudado antes (SOUZA, 2014; PASTAPUR; KULKARNI, 1991), de modo que não é um estudo inédito. Contudo se achou necessário estudar o efeito da temperatura nesse sistema em regime de batelada antes de começar a estudá-lo em fluxo.

A princípio tinha-se a intenção de acompanhar o sistema no comprimento de onda de 310 nm, conforme já utilizado por outros autores (SOUZA, 2014; GUEDES; FARIA, 1998), entretanto, a absorvância nesse comprimento de onda excedia o limite de detecção do espectrofotômetro utilizado. Com isso, foi necessário usar outro comprimento de onda para acompanhar as oscilações. Para se fazer essa escolha, acompanhou-se, inicialmente, a evolução temporal da reação na faixa de 200 – 600 nm a 25,1 °C (Figura 4.1). Dessa forma, foi possível observar as regiões do espectro onde há oscilação nos valores de absorvância. Foram então escolhidos três comprimentos de onda para o acompanhamento da reação, 310, 320 e 450 nm. Entretanto, apenas os valores de absorvância em 320 nm foram considerados para a medida do período de oscilação,  $p$ , e cálculo da energia de ativação aparente oscilatória,  $E_{\omega}$ .

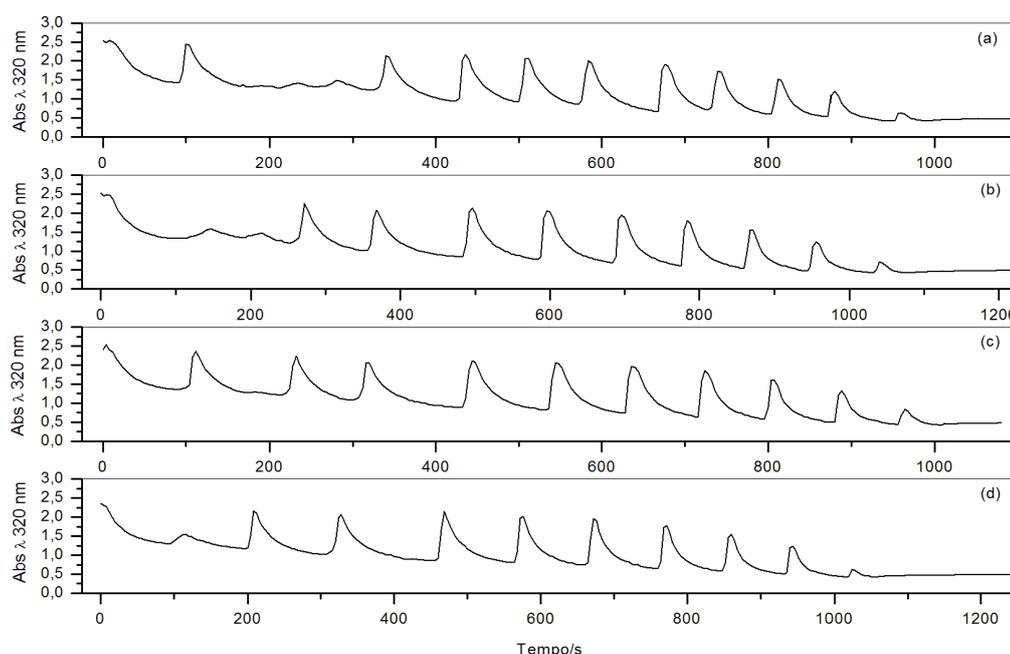
Inicialmente houve bastante dificuldade em se obter oscilações regulares, pois oscilações de baixa amplitude sempre apareciam entre as oscilações de alta amplitude. A existência de diferentes padrões de oscilação (oscilações de alta amplitude, de baixa amplitude e oscilações em modo misto, quando as oscilações de alta e baixa amplitude aparecem entremeadas) neste sistema é uma característica já bem conhecida (GUEDES; FARIA, 1998; SILVA; FARIA, 2007). O número de oscilações de baixa amplitude se torna menor à medida que se usa uma maior concentração inicial de acetona, podendo até eliminá-las totalmente. Dessa forma, a princípio, na concentração de acetona escolhida (0,908 mol L<sup>-1</sup>), as oscilações de alta amplitude deveriam predominar, mas isso não aconteceu inicialmente.



**Figura 4.1:** Sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) em batelada. Evolução temporal da reação na faixa 200 – 600 nm. (a) Acompanhamento de 0 – 308 s. (b) Acompanhamento de 108 – 148 s.

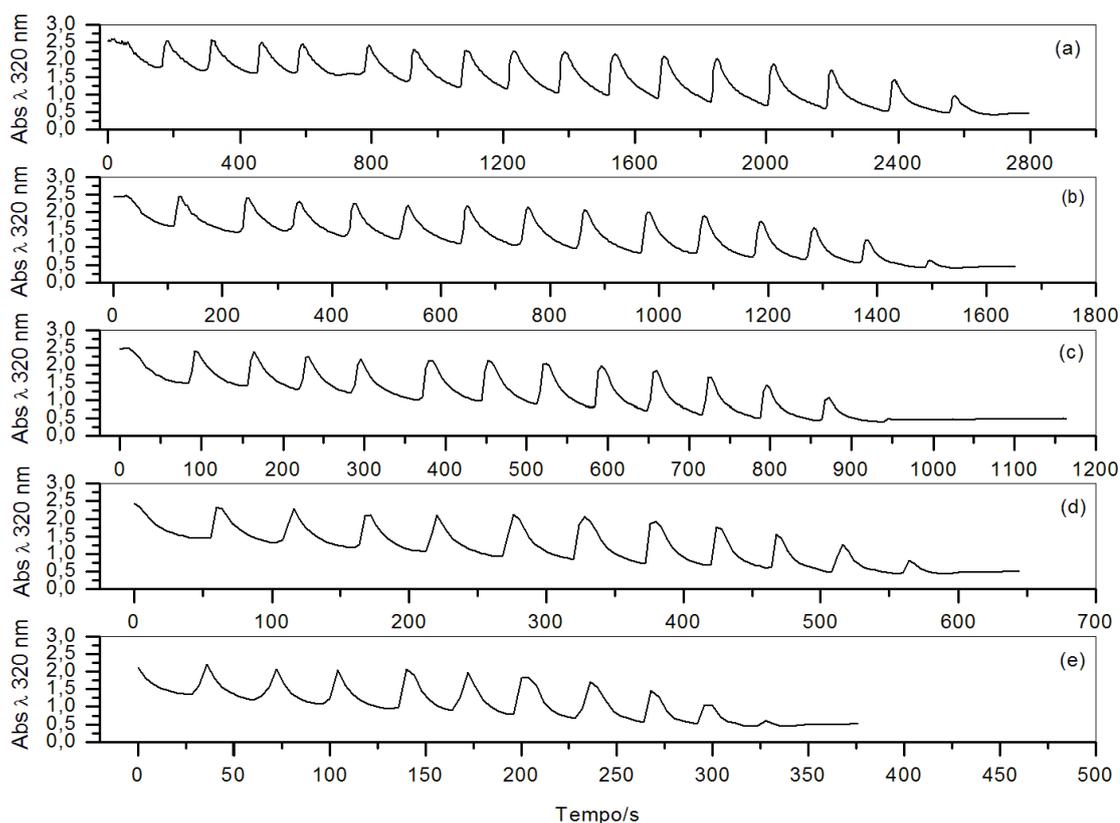
Então, observou-se que ao se aumentar a velocidade de agitação aumentava a predominância das oscilações de alta amplitude e os experimentos também se tornavam mais reprodutíveis. Assim, após alguns experimentos, a velocidade de agitação escolhida foi aquela que proporcionava a maior quantidade de oscilações de alta amplitude. Como o sistema se mostrou sensível à velocidade de agitação,

esta precisou ser controlada com uma certa precisão, pois pequenas alterações levavam ao aparecimento de oscilações de baixa amplitude no meio das de alta amplitude. Contudo, apesar de se usar uma alta concentração de acetona e alta velocidade de agitação, o sistema às vezes ainda apresentava alguma oscilação de baixa amplitude. O efeito da velocidade de agitação sobre o aparecimento de oscilações de baixa amplitude pode ser visto na Figura 4.2. E a velocidade de agitação escolhida como a ideal para a execução dos experimentos foi a velocidade (c).



**Figura 4.2:** Evolução temporal do sistema oscilante, bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada com diferentes velocidades de agitação. Solução A:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,140 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,908 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,6440 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,0625 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Mn(II)}]_0 = 0,00130 \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = 25,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidade de agitação: (a) < (b) < (c) < (d).

Uma vez estabelecida a velocidade de agitação a ser usada o sistema foi estudado em cinco temperaturas diferentes, 16,2, 20,8, 25,1, 29,5 e 33,5  $^\circ\text{C}$  e a evolução temporal típica desse sistema em cada temperatura, descartando-se os experimentos que apresentaram oscilações de baixa amplitude entremeadas, é mostrada na Figura 4.3.



**Figura 4.3:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) em batelada. Solução A:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,140 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,908 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,644 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,0625 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Mn(II)}]_0 = 0,00130 \text{ mol L}^{-1}$ . Temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.

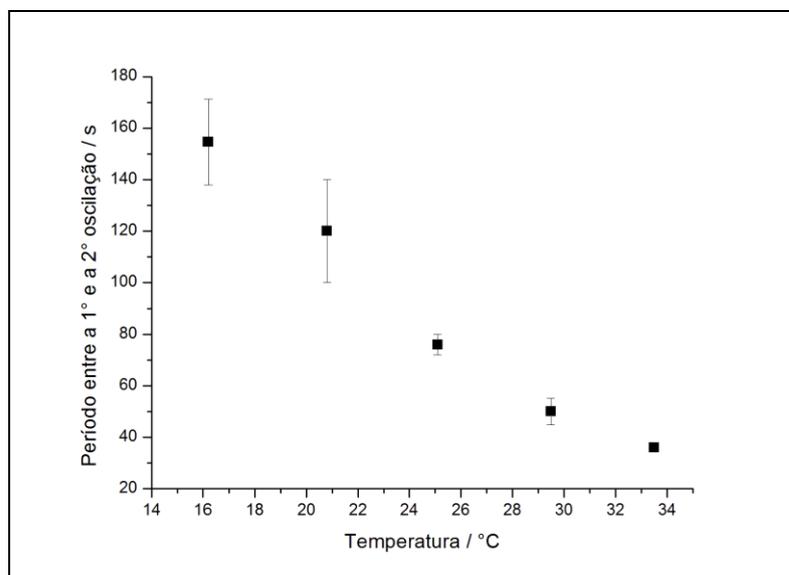
Como se pode verificar, as oscilações começam imediatamente após a mistura dos reagentes. O não aparecimento de um período de indução nesse sistema é um resultado esperado em função da alta concentração de acetona, conforme já observado por Guedes e Faria (1998). Observa-se também que a amplitude das oscilações, em cada experimento, aumenta com o tempo até que, repentinamente 1 ou 2 oscilações de baixa amplitude aparecem e o sistema para de oscilar. O período de oscilação e tempo total de oscilação também diminuem com o aumento da temperatura. Em 16,2 °C o sistema oscila, em média, durante 2500 s. A 20,8 °C esse tempo se reduz para, em média, 1500 s, a 25,1 °C as oscilações duram, aproximadamente, 900 s e a 29,5 e 33,5 °C as oscilações terminam, em média, após 600 e 350 s, respectivamente. A diminuição do tempo total de oscilação e do período das oscilações com o aumento da temperatura pode ser explicado pelo

fato bem conhecido de que todo aumento de temperatura aumenta a velocidade das reações químicas.

De acordo com a proposta de Körös (1974), para o cálculo da energia de ativação aparente oscilatória, foi tomado o tempo entre as duas primeiras oscilações de alta amplitude como sendo o valor do período,  $p$ . A Tabela 4.1 mostra a média dos períodos entre a primeira e a segunda oscilação para cada temperatura, incluindo o desvio padrão e os valores de  $\ln(1/p)$  e  $1/RT$ . E a Figura 4.4 mostra a influência da temperatura sobre a média dos períodos entre a primeira e a segunda oscilação e as barras de erro mostram os desvios padrão das medidas.

**Tabela 4.1:** Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II) em batelada.

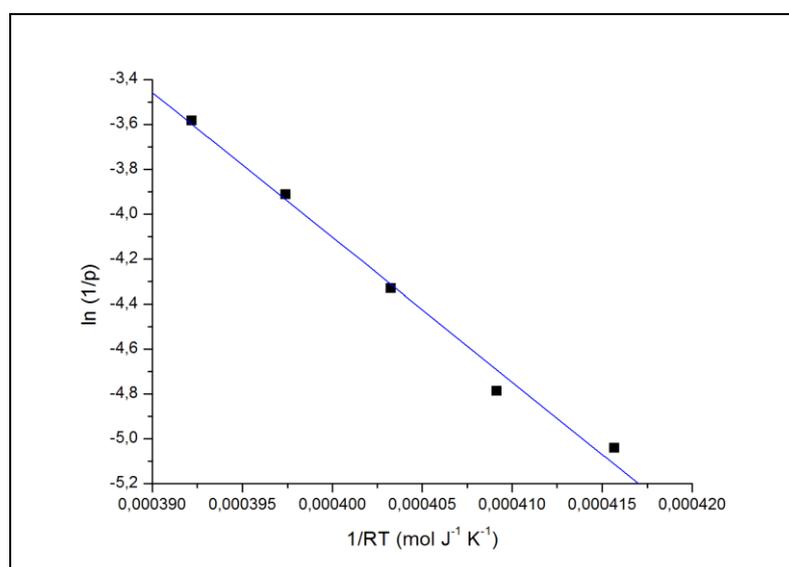
T / °C	T / K	Período/s	Desvio Padrão/s	$k_w = 1/p$ (s <sup>-1</sup> )	$\ln(1/p)$	1/ RT (mol J <sup>-1</sup> )
16,2	289,4	155	17	0,00647	-5,0413	0,0004157
20,8	294,0	120	20	0,00833	-4,7875	0,0004092
25,1	298,2	76	4	0,0132	-4,3307	0,0004033
29,5	302,6	50	5	0,02	-3,912	0,0003974
33,5	306,6	36	0	0,0278	-3,5835	0,0003922



**Figura 4.4:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação no sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada.

É importante notar que o desvio padrão diminui ao se aumentar a temperatura. Pode-se tentar explicar este fato considerando que em temperaturas mais baixas, a reação é mais lenta e o sistema fica mais vulnerável a interferências externas, tais como pequenas alterações na velocidade de agitação.

Utilizando os valores calculados de  $\ln(1/p)$  e  $1/RT$ , construiu-se o gráfico de Arrhenius mostrado na Figura 4.5 onde se pode observar que os dados mostram um comportamento linear. A aplicação da técnica de regressão linear permitiu assim o cálculo da energia de ativação aparente oscilatória (coeficiente angular) e do fator pré-exponencial A (através do coeficiente linear). Os dados apresentaram uma boa linearidade ( $R^2 = 0,9896$ ).



**Figura 4.5:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada.  $E_w = 64,5 \pm 3,8$  kJ mol<sup>-1</sup>; Coef. Linear,  $\ln A = 21,7 \pm 1,5$  ( $A = 2,60 \times 10^9$  s<sup>-1</sup>);  $R^2 = 0,9896$ .

A energia de ativação aparente oscilatória encontrada para este sistema foi de  $64,5 \pm 3,8$  kJ mol<sup>-1</sup>. O valor encontrado difere do valor de  $71,82 \pm 0,37$  kJ mol<sup>-1</sup> encontrado por Souza (2014) mas estatisticamente é igual ao valor de  $67,07$  kJ mol<sup>-1</sup> encontrado por Pastapur e Kulkarni (1991). Souza investigou este sistema nas mesmas concentrações iniciais de todos os reagentes, com exceção do ácido sulfúrico. Assim, esperava-se que os valores de  $E_w$  fossem muito próximos. Contudo a forma de calcular a frequência de oscilação para ser usada na equação de Arrhenius nesses estudos foi diferente. Souza utilizou o inverso da média do período

de todas as oscilações de alta amplitude como sendo o valor de  $k_{\omega}$  na Equação de Arrhenius, já o presente estudo utilizou o inverso do valor do período entre a primeira e a segunda oscilação. Pastapur e Kulkarni obtiveram  $E_{\omega} = 67,07 \text{ kJ mol}^{-1}$  ao utilizarem o inverso do período da segunda oscilação. As diferenças na forma de cálculo de  $k_{\omega}$  podem então explicar os diferentes valores de  $E_{\omega}$  encontrados (ANIC; KOLAR-ANIC; KÖRÖS, 1997).

Com base nessas observações, a energia de ativação aparente oscilatória deste sistema também foi determinada aplicando-se  $k_{\omega}$  como o inverso da média do período de todas as oscilações de alta amplitude. E o valor de  $E_{\omega}$  obtido foi de  $68,8 \pm 2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9969$ ), estatisticamente idêntico ao obtido por Souza, que aplicou o mesmo procedimento para calcular  $k_{\omega}$ .

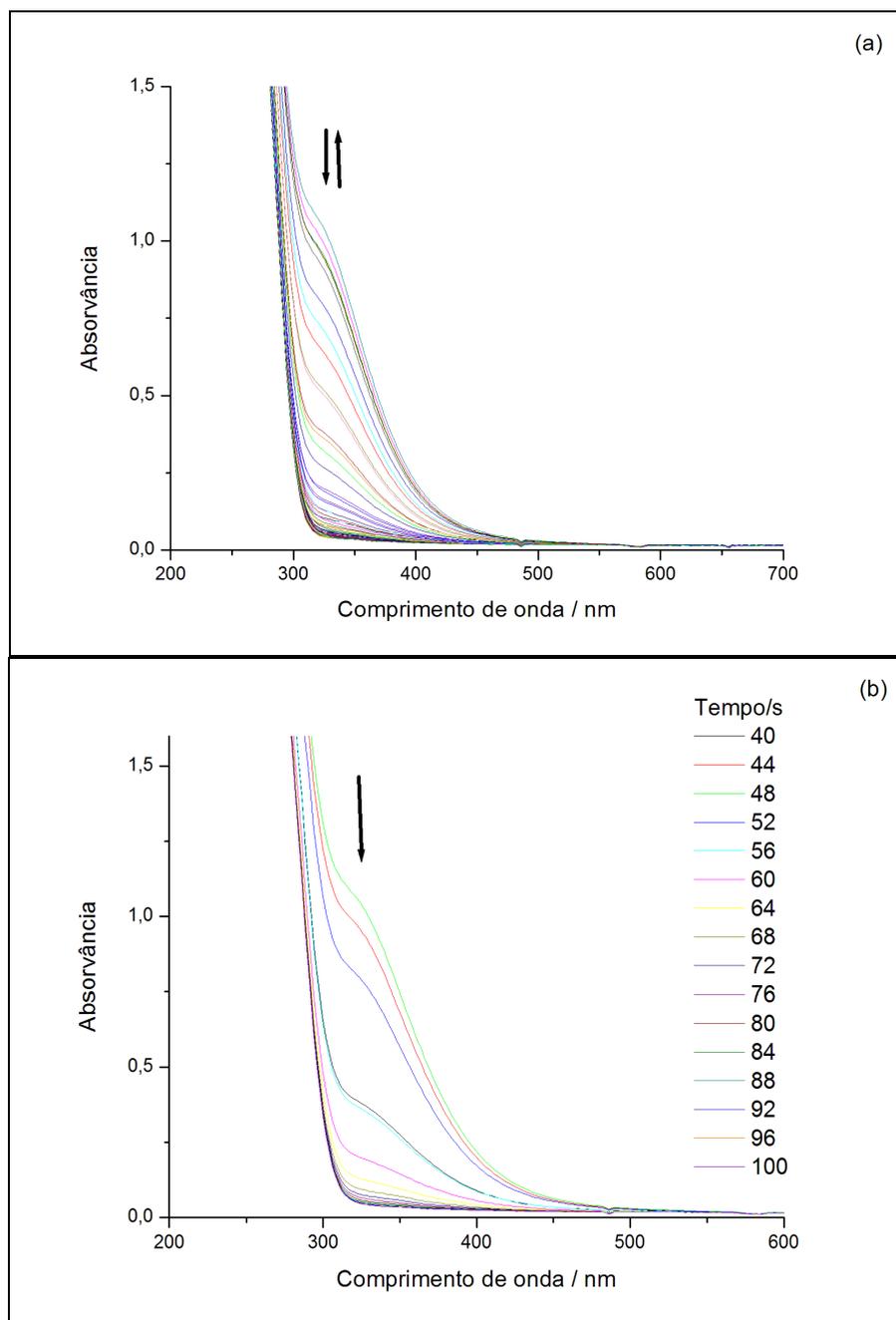
Os diferentes valores de energia de ativação oscilatória obtidos neste trabalho mostram mais uma vez que o método de cálculo de  $k_{\omega}$  interfere em seu valor. Contudo, uma vez que os valores obtidos são estatisticamente idênticos, pode-se dizer que essa influência não é significativa.

A intenção inicial era estudar o efeito da temperatura neste sistema em regime de batelada e em fluxo. Contudo este sistema se mostrou bastante difícil de se trabalhar devido a sua sensibilidade à velocidade de agitação, gerando dificuldades de mantê-lo somente com oscilações de alta amplitude, sem o aparecimento de oscilações mistas, dificultando a determinação de  $E_{\omega}$ . Então se optou por não realizar o estudo desse sistema em regime de fluxo.

## 4.2 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada

O efeito da temperatura nesse sistema em batelada também já foi estudado (NOGUEIRA, 2011; NOGUEIRA et al, 2014; PASTAPUR; KULKARNI, 1991), mas se achou necessário reproduzi-lo antes de iniciar o estudo em regime de fluxo.

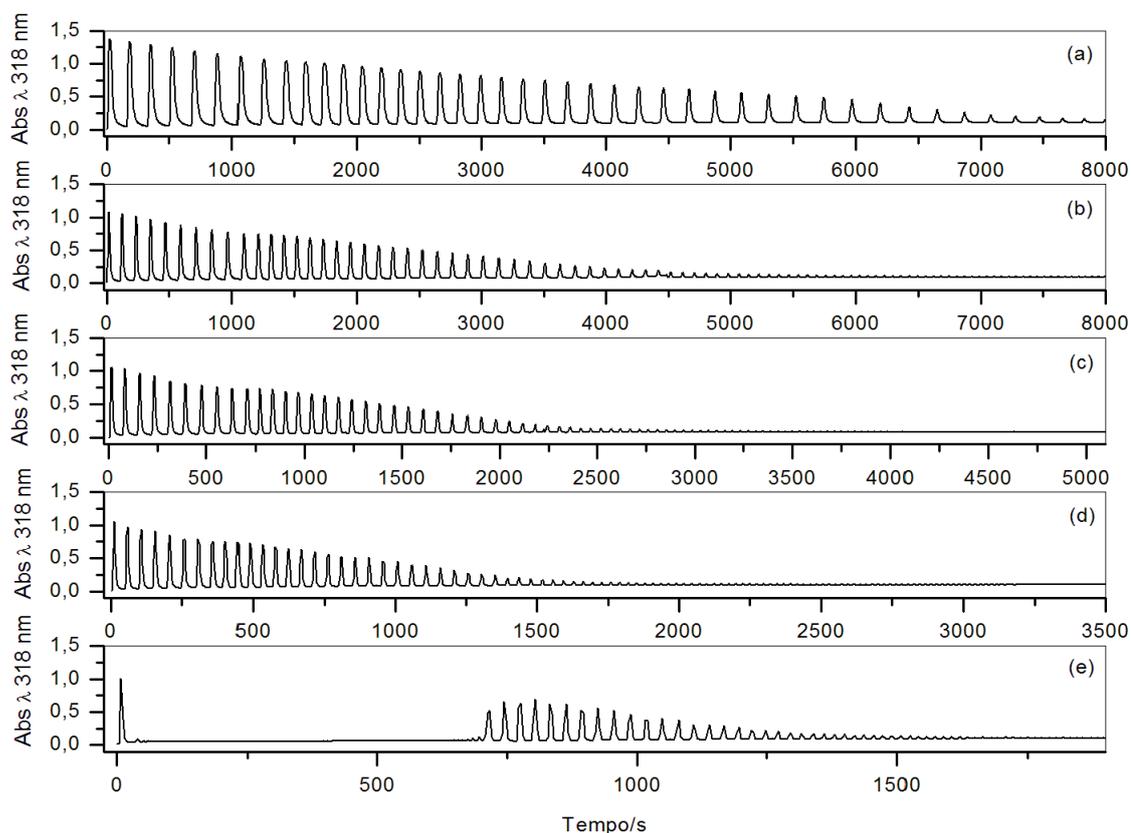
Assim como no sistema catalisado por Mn(II), acompanhou-se, inicialmente, a evolução temporal da reação na faixa de 200-700 nm a 25,1 °C. Esse acompanhamento pode ser visto na Figura 4.6 e nela é possível observar as regiões em que a absorvância oscila.



**Figura 4.6:** Sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada. Evolução temporal da reação na faixa 200 – 700 nm. (a) Acompanhamento de 0 – 240 s. (b) Acompanhamento de 40 – 100 s.

O estudo foi feito seguindo 2 comprimentos de onda (318 e 400 nm), mas achou-se que apenas os dados obtidos a 318 nm eram suficientes para caracterizar o sistema (amplitude das oscilações com maior valor).

O sistema foi investigado em 5 temperaturas distintas e a evolução temporal típica nessas temperaturas consta na Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada.  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.

As oscilações se iniciam imediatamente após a adição do último reagente ( $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ), sem qualquer período de indução, como já era esperado ao se trabalhar com o Ce(III) como catalisador (NOGUEIRA et al, 2012). Com o tempo, a amplitude das oscilações diminui gradativamente, e quando bem baixa se mantém assim por um tempo até cessar, com exceção do sistema a 33,5 °C. A diminuição da temperatura aumenta o tempo de duração das oscilações, tornando possível que o sistema oscile durante horas como pode ser verificado na Figura 4.7a, onde a 16,2 °C, ele oscila por mais de 2 horas. Aliás, o tempo total de oscilação desse sistema é uma característica marcante dele. O aumento da temperatura não só diminui o tempo total de oscilação como também faz surgir algo surpreendente. Ao trabalhar com o sistema a 33,5 °C, observou-se que o sistema oscila umas poucas vezes e

retorna as oscilações depois de alguns minutos. Essa “pausa” nas oscilações é um fenômeno surpreendente, apesar de já ter sido observada em outras reações oscilantes e até mesmo nesse sistema catalisado com Ce(IV) (WITTMANN; STIRLING; BÓDISS, 1987). Em alguns experimentos essa “pausa” não foi completa, podendo-se observar oscilações de baixíssima amplitude antes que as oscilações “normais” recomeçassem. Nogueira (2011, 2014) em seu estudo, utilizou os reagentes com as mesmas concentrações iniciais e relatou ter observado uma única oscilação no sistema quando submetido a 35 °C. Ele também relatou que ao adicionar ao reator 0,37 mL de acetona, as oscilações recomeçaram. Assim, ele concluiu que a ausência de oscilação nessa temperatura é consequência da maior facilidade de evaporação de acetona, já que a presença de acetona neste sistema operado em batelada é importante para remover o Br<sub>2</sub> do meio reacional e assim permitir que o sistema oscile. Entretanto, no presente trabalho observou-se que as oscilações recomeçam sem que haja necessidade de adição de mais acetona ao sistema.

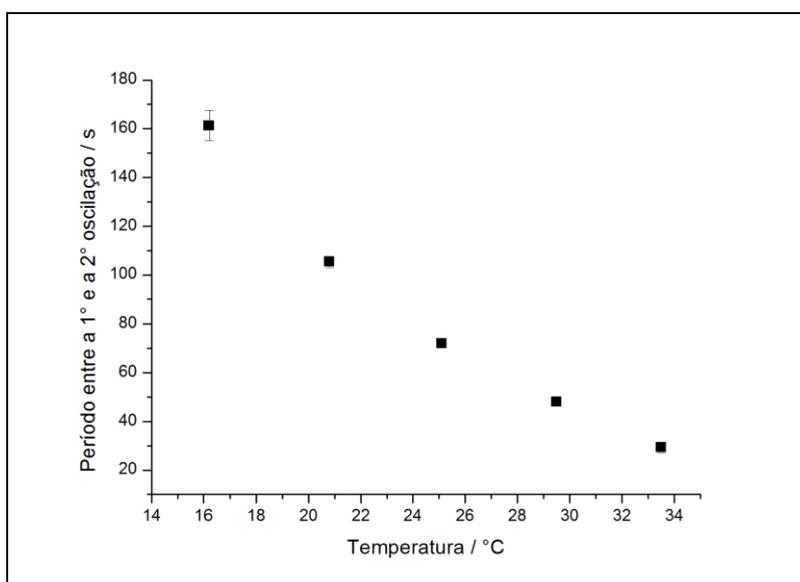
Assim como no sistema análogo catalisado por Mn(II), considerou-se o período de tempo entre as duas primeiras oscilações para o cálculo da energia de ativação aparente. No caso da temperatura de 33,5 °C, considerou-se como período o tempo entre as duas primeiras oscilações “depois da pausa”.

A Tabela 4.2 mostra a média dos períodos entre a primeira e a segunda oscilação para cada temperatura, incluindo os desvios padrão e os valores de  $\ln(1/p)$  e  $1/RT$ .

**Tabela 4.2:** Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada.

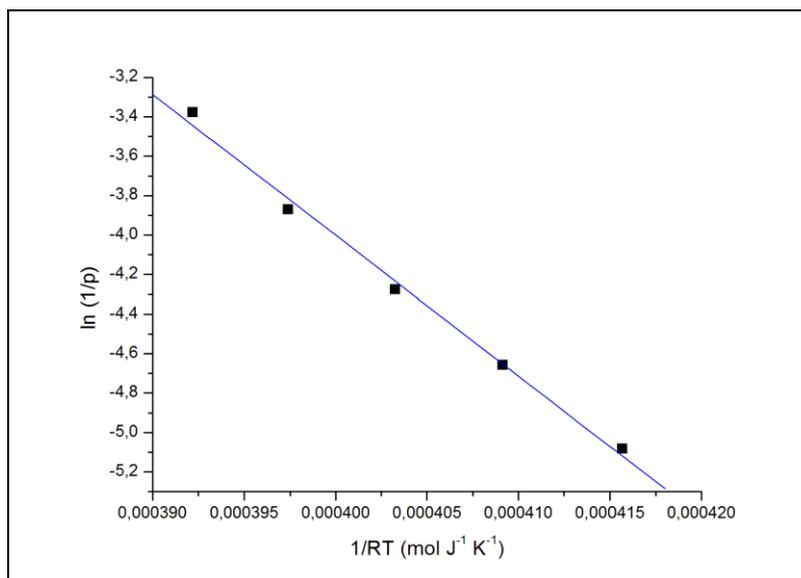
T/°C	T/K	Período/s	Desvio Padrão/s	$k_w = 1/p$ (s <sup>-1</sup> )	$\ln(1/p)$	1/RT (mol J <sup>-1</sup> )
16,2	289,4	161	6	0,0062	-5,0835	0,0004157
20,8	294,0	105	2	0,00949	-4,6571	0,0004092
25,1	298,2	72	0	0,0139	-4,2767	0,0004033
29,5	302,6	48	0	0,0208	-3,8712	0,0003974
33,5	306,6	29	2	0,0341	-3,3787	0,0003922

A Figura 4.8 mostra a influência da temperatura sobre o período entre as duas primeiras oscilações. E mais uma vez, o maior desvio padrão encontrado é para a menor temperatura investigada, 16,2 °C. Contudo os desvios padrão aqui observados são bem menores que no sistema com Mn(II). Isso evidencia o quanto o sistema com o Mn(II) é de difícil reprodutibilidade. Observou-se também que os valores de desvio padrão encontrados para esse sistema não seguem a mesma tendência observada no sistema catalisado por Mn(II), onde o desvio padrão aumenta com a diminuição da temperatura.



**Figura 4.8:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada.

Com os valores calculados e listados na Tabela 4.2 construiu-se o gráfico de Arrhenius mostrado na Figura 4.9. A reta obtida por regressão linear apresentou boa linearidade ( $R^2 = 0,9939$ ).



**Figura 4.9:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada.  $E_{\omega} = 71,3 \pm 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. Linear,  $\ln A = 24,5 \pm 1,3$  ( $A = 4,50 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9939$ .

Foi encontrada uma energia de ativação aparente oscilatória,  $E_{\omega}$ , de  $71,3 \pm 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valor estatisticamente igual ao encontrado por Nogueira (2011, 2014) para este sistema utilizando as mesmas concentrações iniciais ( $E_{\omega} = 72 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Contudo o valor encontrado é diferente do encontrado por Pastapur e Kulkarni (1991) ao utilizarem  $k_{\omega}$  como o inverso do segundo período de oscilação ( $E_{\omega} = 82,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mas é igual ao encontrado por estes pesquisadores ao utilizar  $k_{\omega}$  como o inverso do período de indução ( $73,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Entretanto é importante lembrar que como apontado por Nagy e colaboradores (1996), a concentração inicial dos reagentes influencia o valor da energia de ativação aparente oscilatória. Como as concentrações utilizadas no estudo de Pastapur e Kulkarni foram diferentes das utilizadas no presente estudo, com exceção da concentração do catalisador, que foi a mesma, ( $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,45 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ ), isto pode explicar as diferenças de  $E_{\omega}$  observadas.

Pensou-se em utilizar um segundo método de substituição de  $k_{\omega}$  para este sistema, mas como este sistema catalisado pelo Ce(III) pode oscilar durante horas,

não seria prático utilizar a média de todas as oscilações de alta amplitude como valor de  $k_w$ . Então, se optou por fazer a média apenas das 6 primeiras oscilações para calcular o valor de  $k_w$ . Com esse outro método de cálculo de  $k_w$  obteve-se a energia de ativação oscilatória de  $74,9 \pm 4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9904$ ). Novamente encontrou-se um valor diferente, mas estatisticamente idêntico ao encontrado pelo outro método de cálculo de  $k_w$ . Um fato interessante a se destacar é que, o método de cálculo de  $k_w$  utilizado por Nogueira ( $k_w = 1/p_{\text{médio}}$ ) foi diferente do presente trabalho e mesmo assim os valores de  $E_w$  são estatisticamente idênticos. Isso mostra mais uma vez que nem sempre o método de cálculo de  $k_w$  tem influência significativa no valor de  $E_w$ .

A Tabela 4.3 mostra uma comparação entre as energias de ativação aparente oscilatória para a reação bromato-ácido oxálico-acetona, em batelada, encontradas por outros autores utilizando Mn(II) ou Ce(III), e os valores encontrados no presente trabalho.

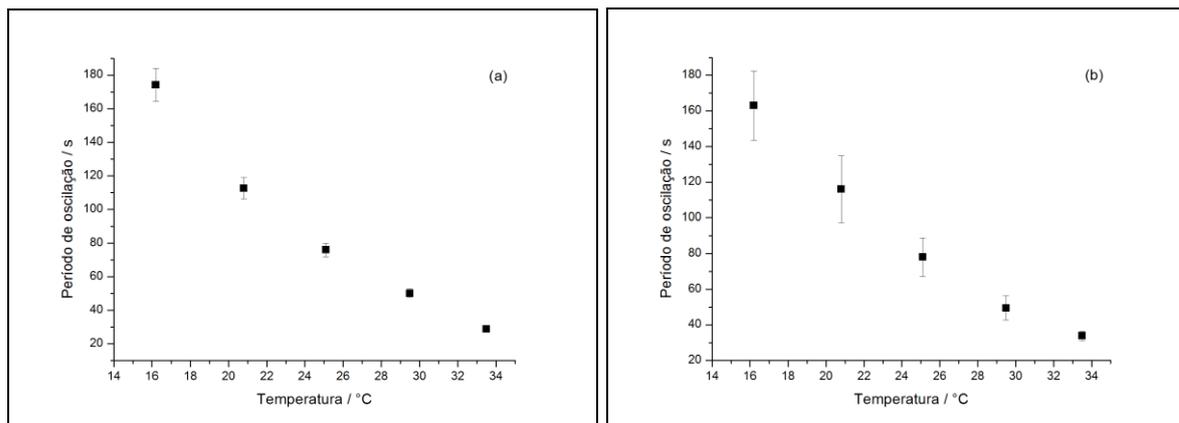
**Tabela 4.3:** Energias de ativação aparente oscilatória para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona catalisado por Mn (II) ou Ce(III) em regime de batelada.

Sistemas	$E_w / \text{kJ mol}^{-1}$	Forma de substituição de $k_w$	Autores
Bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II)	67,07	1/p	PASTAPUR e KULKARNI, 1991
	69,66	1/p.i.	
	$71,82 \pm 0,37$	$1/p_{\text{médio}}$	SOUZA, 2014
	$64,5 \pm 3,8$	1/p	este trabalho
	$68,8 \pm 2,2$	$1/p_{\text{médio}}$	
Bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III)	82,09	1/p	PASTAPUR e KULKARNI, 1991
	73,43	1/p.i.	
	$72 \pm 2$	$1/p_{\text{médio}}$	NOGUEIRA, 2011,2014
	$71,3 \pm 3,2$	1/p	este trabalho
	$74,9 \pm 4,2$	$1/p_{\text{médio}}$ (6 oscilações)	este trabalho

É importante destacar que, os valores de  $E_w$  encontrados no presente trabalho para os sistemas com Mn(II) e Ce(III), são ligeiramente diferentes mas

estatisticamente idênticos. A pequena diferença encontrada pode ser consequência das diferentes concentrações iniciais utilizadas nos dois sistemas. Esse resultado reitera a afirmação de Pastapur e Kulkarni (1991) e de Körös (1974) de que a natureza do catalisador não interfere no valor da energia de ativação aparente oscilatória. Mas é importante ressaltar que a natureza do catalisador pode não interferir no valor de  $E_w$ , mas interfere no valor do período de oscilação, além de produzir perfis de oscilação diferentes e tempo total de oscilação também diferentes. Uma vez que existem trabalhos com o sistema bromato-ácido málico (GANAPATHISUBRAMANIAN; JAYA; RAMASWAMY, 1978) e bromato-ácido malônico (BURGER; KÖRÖS, 1980) com diferentes catalisadores e diferentes energias de ativação oscilatória, não se pode dizer que a energia de ativação oscilatória de todos os sistemas químicos oscilantes não seja afetada pela natureza do catalisador empregado.

Um aspecto interessante foi notado ao se analisar os valores de período das 6 primeiras oscilações em cada temperatura para o sistema catalisado por Ce(III). Uma vez que se trata de um sistema em regime de batelada, é de se esperar que o período de oscilação se altere com o tempo já que a concentração dos reagentes se altera no decorrer da reação. Contudo, a variação do período de oscilação com tempo se dá de forma diferente em cada temperatura. Ao fazer uma média das 6 primeiras oscilações, o desvio padrão se torna maior à medida que a temperatura diminui, sendo que a 33,5 °C o período das 6 primeiras oscilações depois da “pausa” se mantém praticamente constante. Essa análise a 33,5 °C foi feita por mais tempo ainda, e observou-se que o valor do período de oscilação se mantém praticamente constante até, em média, a 17ª oscilação (aproximadamente 8 minutos). Ao fazer a mesma análise para as 6 primeiras oscilações de alta amplitude do sistema catalisado por Mn(II), a mesma tendência foi observada, ou seja, a variação do período de oscilação com o tempo é maior em temperaturas menores. Mas em cada temperatura a variação do período de oscilação com o tempo é maior no sistema catalisado pelo Mn(II). Essa comparação pode ser melhor vista na Figura 4.10.



**Figura 4.10:** Influência da temperatura nas 6 primeiras oscilações. Desvios padrão são referentes a média das 6 primeiras oscilações. (a) sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III). (b) sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II).

### 4.3 Investigação da influência de luz sobre o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III)

Ao tratar os dados desses dois estudos em batelada foi percebido que a aquisição feita com intervalo de 4 s não mostrava o comportamento temporal de forma suave e contínua como desejado. Entretanto, aumentar a frequência de aquisição dos dados aumentaria consequentemente a incidência de luz visível e ultravioleta produzida pela lâmpada de deutério sobre o sistema, podendo interferir na reação conforme apontado por Galajda, Lente e Fábíán (2007) para a reação relógio clorato-iodo. Para investigar a possibilidade de haver efeito de luz sobre esse sistema, foi feito um estudo adicional, em batelada, a 33,5 °C.

Os experimentos feitos anteriormente a 33,5 °C foram repetidos utilizando-se um ciclo de aquisição de dados de 1 s e tempo de integração de 0,9 s. Dessa forma, o espectrofotômetro não fecha o diafragma (*shutter*) entre a aquisição de cada ponto experimental e a luz incide continuamente sobre o sistema. Foram feitos 6 experimentos repetidos para cada tempo de aquisição de dados, 4 s e 1 s. Para cada experimento considerou-se como período a diferença entre a primeira e a segunda e também entre a segunda e terceira oscilações, depois do tempo de "pausa". Além disso, mediu-se também o valor do tempo total de pausa, pois a

variação deste poderia servir também para indicar se está havendo influência da luz sobre o sistema. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em batelada. Diferentes frequências de aquisição dos dados para investigação de influência de luz no sistema.

<b>Ciclo s</b>	<b>Tempo de integração s</b>	<b>p (1° e 2° oscilação) s</b>	<b>Desvio Padrão s</b>	<b>p (2° e 3° oscilação) s</b>	<b>Desvio Padrão s</b>	<b>Tempo de pausa/s</b>	<b>Desvio Padrão s</b>
4	0,5	29,3	2,1	29,3	2,1	589	130
1	0,9	30,3	0,8	28,3	0,8	575	160

Pela Tabela 4.4 observa-se que não há alteração significativa no valor de período nos dois modos trabalhados. Com relação ao tempo de pausa este se altera, mas considerando os grandes desvios padrão relacionados com essa medida, pode-se dizer que também não ocorre alteração significativa. Uma observação interessante é que o desvio padrão é menor no regime de incidência contínua de luz. Uma explicação para este resultado é que no regime de iluminação contínua o tempo de integração utilizado foi maior, ou seja, o valor fornecido pelo espectrofotômetro é uma média da absorvância sobre um tempo maior (0,9 s contra 0,5 s), o que naturalmente deveria melhorar a estatística.

Assim, com base nesses resultados, decidiu-se estudar o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em regime de fluxo empregando um ciclo de aquisição de dados de 1 s e tempo de integração de 0,9 s.

#### 4.4 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo

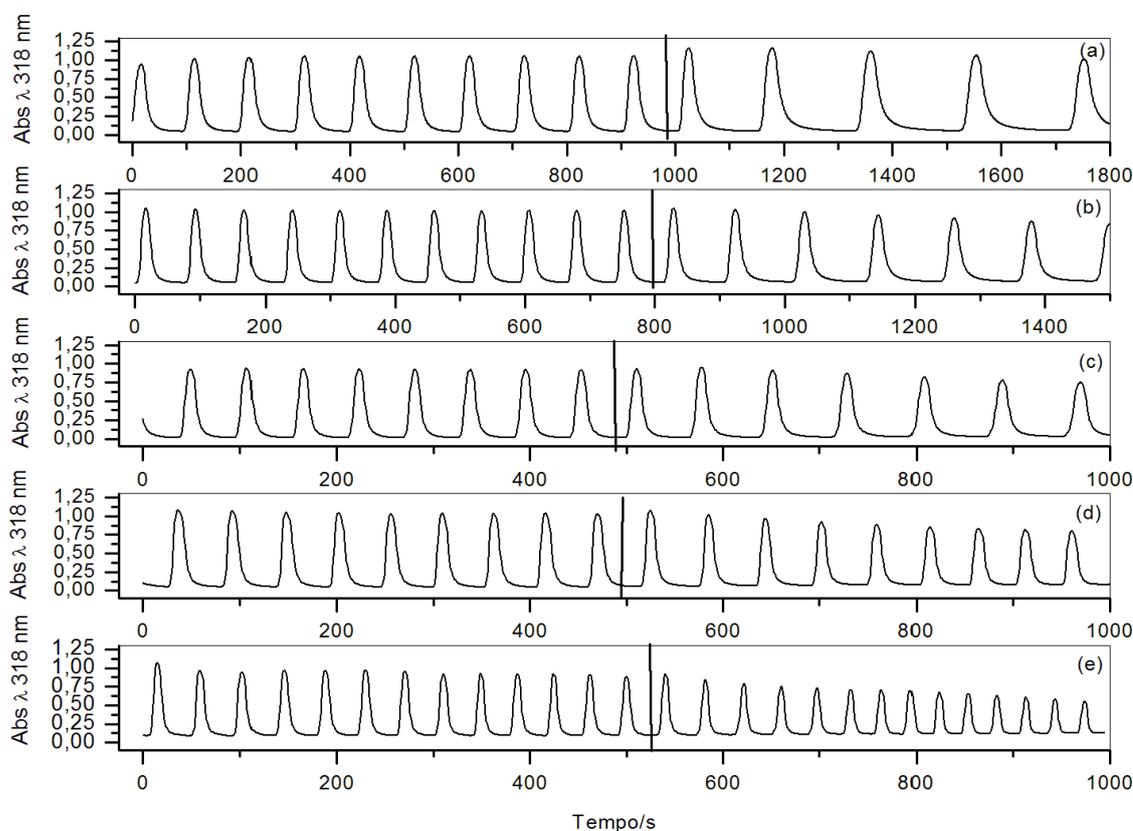
O sistema bromato-ácido oxálico-acetona-ácido sulfúrico-Ce(III) foi estudado em regime de fluxo em 4 razões de fluxo ( $k_0$ ) diferentes: 0,0098, 0,020, 0,030, 0,040  $s^{-1}$ . Para cada um desses valores de fluxo foi variada a temperatura. Esse sistema já foi estudado em fluxo nas mesmas concentrações iniciais e  $k_0 = 0,0098 s^{-1}$

(NOGUEIRA, 2011; NOGUEIRA et al, 2014), assim como também já havia sido estudado em batelada pelos mesmos autores.

A seguir é apresentada a evolução temporal desse sistema para cada um dos  $k_0$  usados. Para cada vazão e cada temperatura foram feitos, no mínimo, três experimentos.

#### 4.4.1 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$

A Figura 4.11 apresenta a evolução temporal típica desse sistema oscilante nas temperaturas 16,2; 20,8; 25,1; 29,5 e 33,5 °C e razão de fluxo igual a  $0,0098 \text{ s}^{-1}$ . As linhas verticais indicam o momento em que a bomba de alimentação foi desligada.

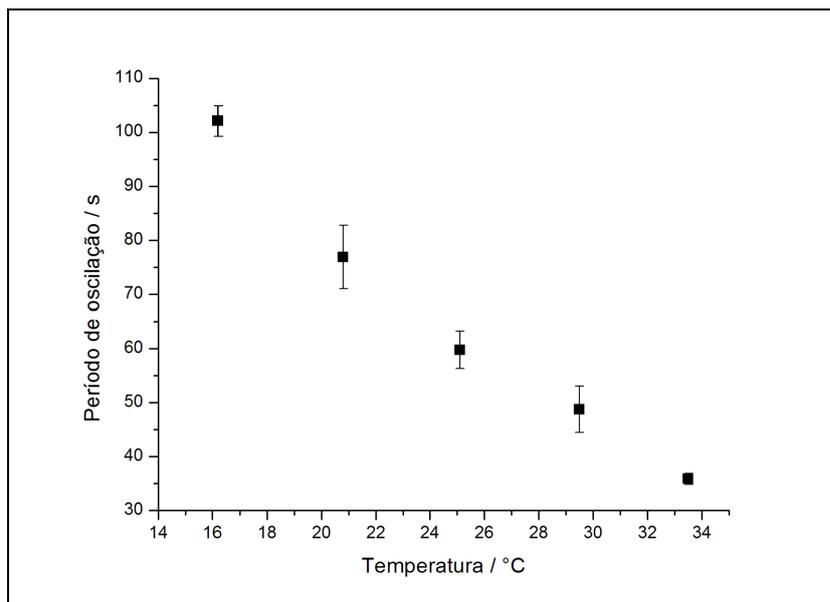


**Figura 4.11:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ . Temperaturas: (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.

A Figura 4.11 mostra que o sistema continua oscilando mesmo depois que a bomba de alimentação é desligada. A média dos valores para o período de oscilação obtidos antes de cessar o funcionamento da bomba de alimentação estão dispostos na Tabela 4.5 juntamente com os desvios padrão e os valores calculados para  $\ln(1/p)$  e  $1/RT$ . A Figura 4.12 mostra a influência da temperatura sobre o período das oscilações para  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ .

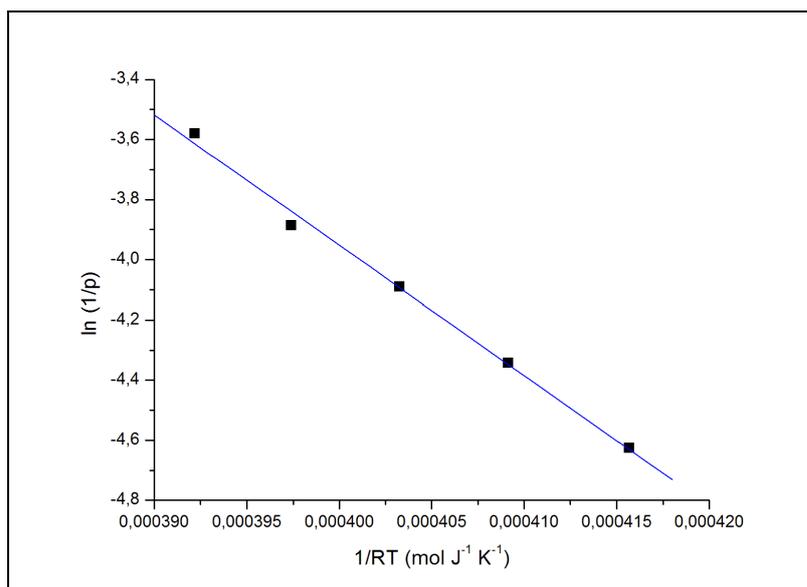
**Tabela 4.5:** Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ ).

T/°C	T/K	Período/s	Desvio Padrão/s	$K_w = 1/p$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\ln(1/p)$	$1/RT$ ( $\text{mol J}^{-1}$ )
16,2	289,4	102,0	2,8	0,00980	-4,6255	0,0004157
20,8	294,0	76,9	5,9	0,0130	-4,3424	0,0004092
25,1	298,2	59,8	3,5	0,0167	-4,0905	0,0004033
29,5	302,6	48,8	4,3	0,0205	-3,8868	0,0003974
33,5	306,6	35,9	1,0	0,0279	-3,5801	0,0003922



**Figura 4.12:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ .

Com os valores  $\ln(1/p)$  e  $1/RT$  mostrados na Tabela 4.5, foi construído um gráfico de Arrhenius (Figura 4.13), e a energia de ativação aparente oscilatória foi calculada através de um ajuste linear.



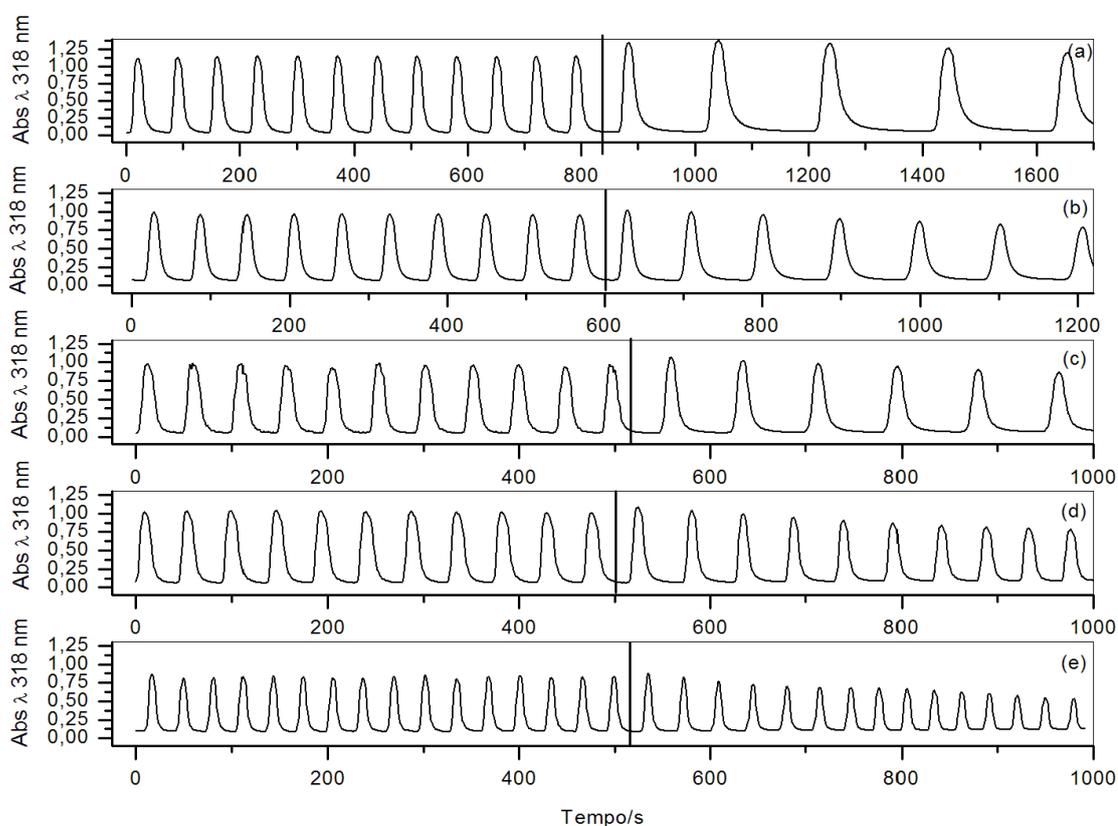
**Figura 4.13:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ .  $E_\omega = 43,3 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. Linear,  $\ln A = 13,4 \pm 0,8$  ( $A = 6,47 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9946$ .

A reta obtida apresenta uma boa linearidade ( $R^2 = 0,9946$ ) e a energia de ativação aparente oscilatória ( $E_\omega$ ) encontrada para esse sistema com  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ , foi de  $43,3 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este valor é estatisticamente próximo ao encontrado por Nogueira (2011, 2014) em seu estudo feito nas mesmas condições,  $E_\omega = 50 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A forma de obtenção de  $k_\omega$  foi a mesma nos dois estudos, ou seja, através da média do período de todas as oscilações obtidas antes de se desligar a bomba de seringa. Ambos utilizaram as mesmas concentrações iniciais. Entretanto, vale destacar que a geometria dos reatores utilizados em cada estudo foi diferente. No presente estudo, foi utilizado como reator uma cubeta de quartzo de dimensões 1 cm x 1 cm com capacidade de 3 mL. Já Nogueira (2011, 2014) utilizou um reator cilíndrico de vidro com 90 mm de altura x 47 mm de diâmetro e 50 mL de volume. Como já destacado por Nogueira (2011) em seu trabalho, a frequência de oscilação da reação bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) é sensível à geometria do reator. Assim, conclui-se que a energia de ativação oscilatória também pode ser afetada por este parâmetro. Então, a pequena diferença encontrada nas  $E_\omega$  deste sistema com  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$  pode ser atribuída à diferença da geometria dos reatores utilizados. Se a agitação no reator não for “perfeita”, ou seja, igual em todas as regiões, podem se formar regiões com microcentros autocatalíticos. Uma agitação “perfeita”, embora ideal e desejável, é difícil de se alcançar. Reatores diferentes (em relação à

geometria) apresentam diferenças quanto à eficácia da mistura dos reagentes, mesmo aplicando-se a mesma velocidade de agitação. Assim, um mesmo sistema quando submetido a graus de homogeneização diferentes poderia apresentar período de oscilação diferente. Podendo alterar também o valor medido da  $E_{\omega}$ .

#### 4.4.2 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$

A temperatura foi variada mais uma vez com uma razão de fluxo mais alta,  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$  e a Figura 4.14 mostra a evolução temporal típica desse sistema em cada temperatura investigada.

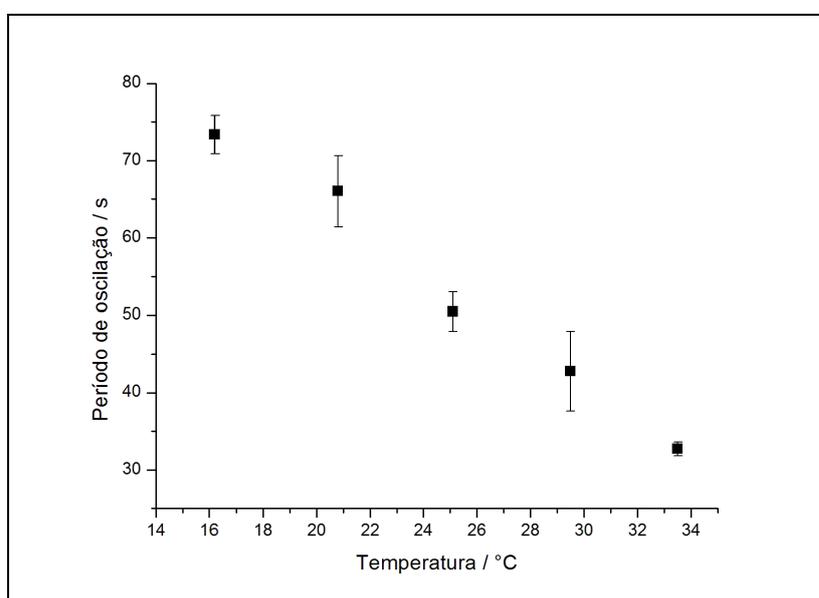


**Figura 4.14:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.

O aumento da razão de fluxo fez diminuir o período das oscilações e os novos valores de período encontrados estão dispostos na Tabela 4.6 e Figura 4.15 onde se pode apreciar o efeito da temperatura no período das oscilações para esse valor de  $k_0$ .

**Tabela 4.6:** Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ ).

T/°C	T/K	Período/s	Desvio Padrão/s	$k_\omega = 1/p$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\ln(1/p)$	$1/RT$ ( $\text{mol J}^{-1}$ )
16,2	289,4	73,4	2,5	0,0136	-4,2952	0,0004157
20,8	294,0	66,0	4,6	0,0151	-4,1900	0,0004092
25,1	298,2	50,5	2,5	0,0198	-3,9212	0,0004033
29,5	302,6	42,8	5,2	0,0234	-3,7558	0,0003974
33,5	306,6	32,7	0,9	0,0306	-3,4875	0,0003922

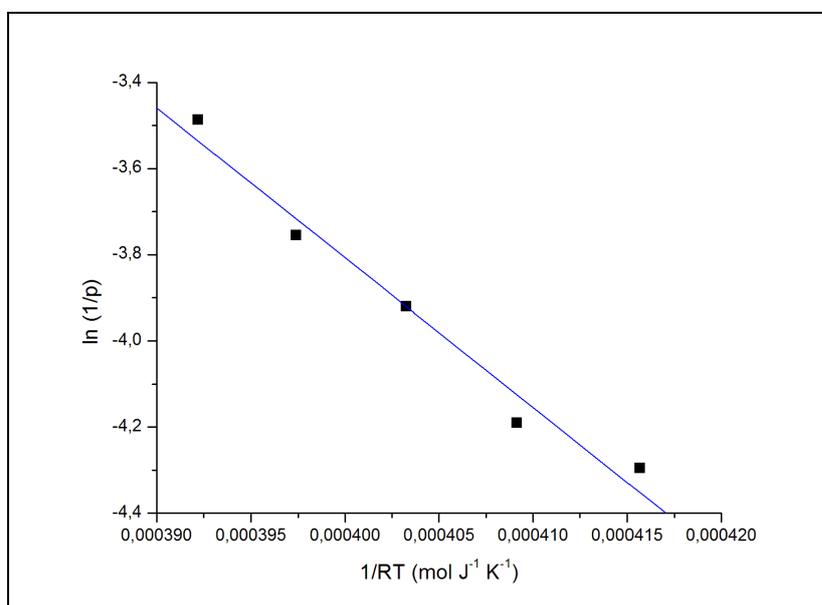


**Figura 4.15:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ .

Nogueira (2011, 2014) investigou apenas o efeito da temperatura no sistema em fluxo utilizando  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ , mas ao investigar a influência da razão de fluxo no período de oscilação a  $25 \text{ °C}$  e submeter o sistema a  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$  ele encontrou um período de oscilação de 78 segundos. O valor encontrado no presente trabalho

para mesma razão de fluxo e 25,1 °C foi de 50,5 segundos (Tabela 4.6). Os valores encontrados são bem diferentes e mais uma vez atribuiu-se essa diferença à geometria dos reatores utilizados em cada estudo.

Com os valores de  $\ln(1/p)$  e de  $1/RT$  calculados foi construído o gráfico de Arrhenius (Figura 4.16).

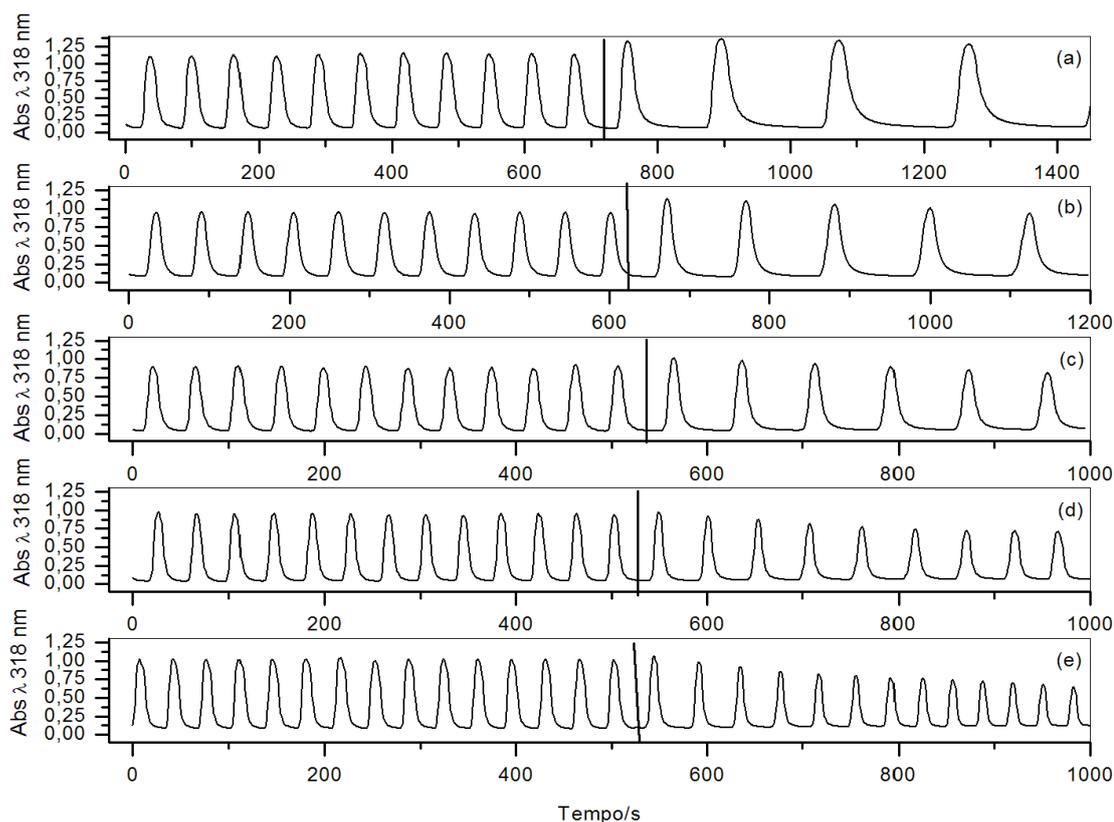


**Figura 4.16:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ .  $E_\omega = 34,7 \pm 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. linear,  $\ln A = 10,1 \pm 1,3$  ( $A = 2,41 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9736$ .

A energia de ativação aparente oscilatória obtida para esse sistema com  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ , foi  $E_\omega = 34,7 \pm 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9736$ ).

#### 4.4.3 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$

O sistema foi mais uma vez submetido a outro valor mais alto de  $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$  e a Figura 4.17 mostra a evolução temporal típica desse sistema nas cinco temperaturas estudadas.



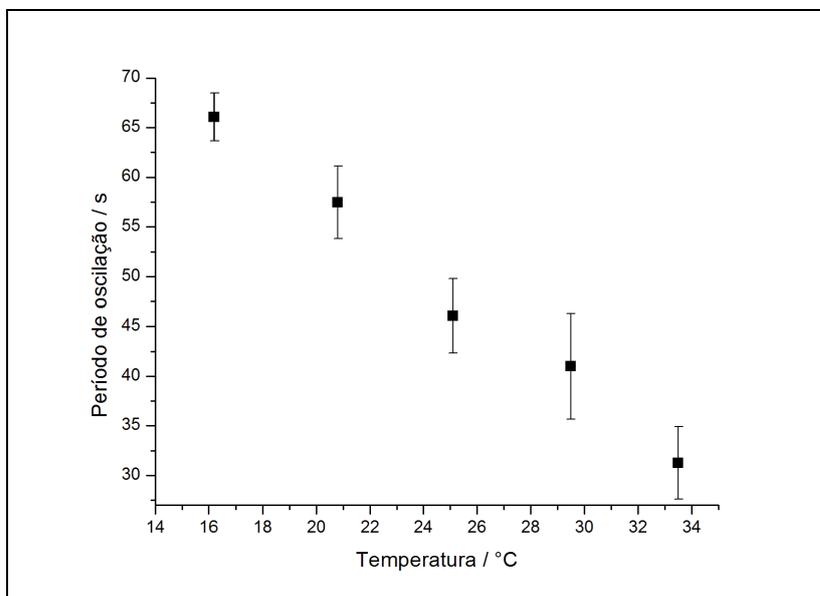
**Figura 4.17:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.

O período das oscilações diminuiu mais ainda quando comparado com as mesmas temperaturas com  $k_0$  menor. Os valores de período obtidos estão listados na Tabela 4.7.

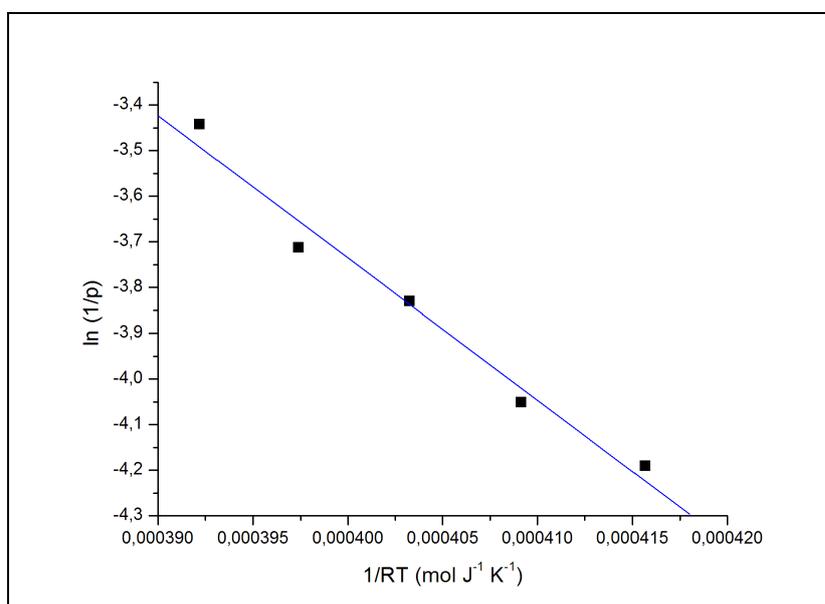
**Tabela 4.7:** Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ ).

T/°C	T/K	Período/s	Desvio Padrão/s	$K_\omega = 1/p$ (s <sup>-1</sup> )	ln (1/p)	1/ RT (mol J <sup>-1</sup> )
16,2	289,4	66,1	2,4	0,0151	-4,1907	0,0004157
20,8	294,0	57,5	3,6	0,0174	-4,0512	0,0004092
25,1	298,2	46,1	3,7	0,0217	-3,8301	0,0004033
29,5	302,6	41,0	5,3	0,0244	-3,7131	0,0003974
33,5	306,6	31,3	3,6	0,0320	-3,4423	0,0003922

A influência da temperatura nos valores de período pode ser observada na Figura 4.18.. E com os valores de  $\ln(1/p)$  e  $1/RT$  calculados foi construído um gráfico de Arrhenius (Figura 4.19).



**Figura 4.18:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ .

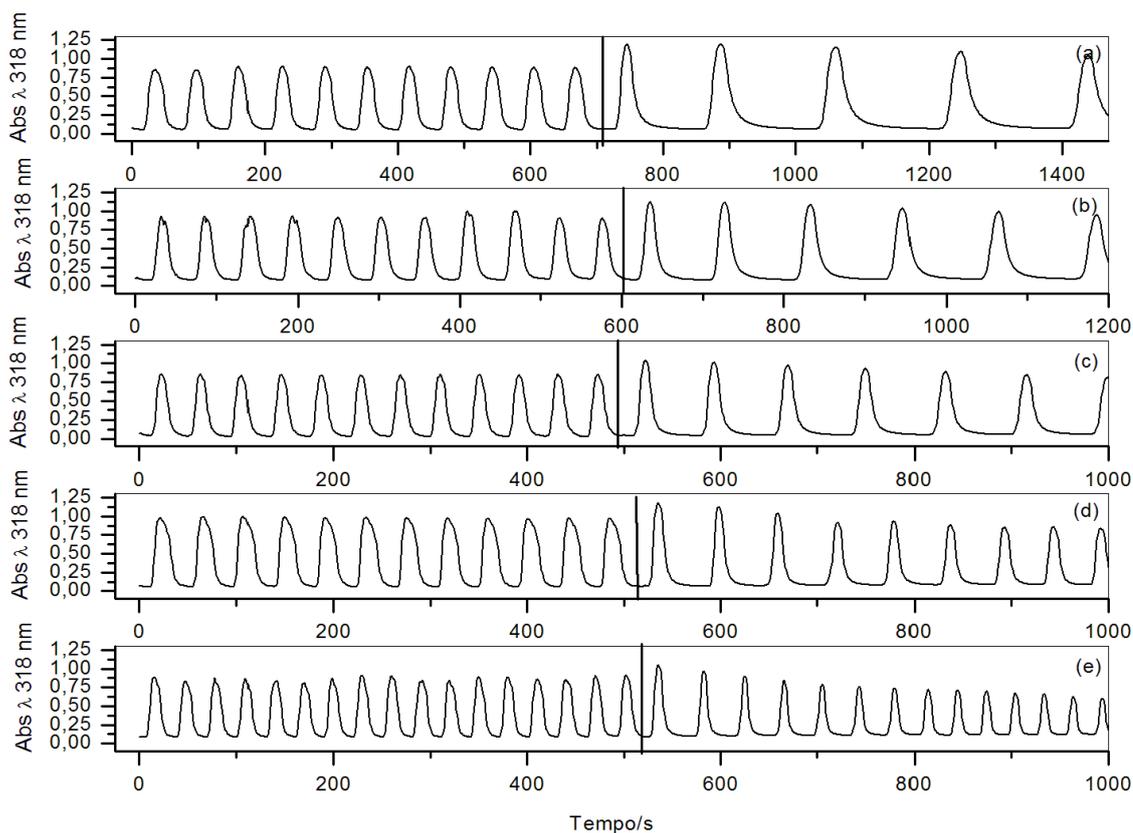


**Figura 4.19:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $K_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ .  $E_\omega = 31,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. linear,  $\ln A = 8,7 \pm 1,1$  ( $A = 6,09 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9764$ .

Trabalhando com essa razão de fluxo foi encontrada uma energia de ativação aparente oscilatória de  $31,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9764$ ).

#### 4.4.4 Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), com $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$

O ultimo valor de  $k_0$  investigado foi  $0,040 \text{ s}^{-1}$  e a Figura 4.20 mostra a evolução temporal típica desse sistema operado com esse valor de  $k_0$ .

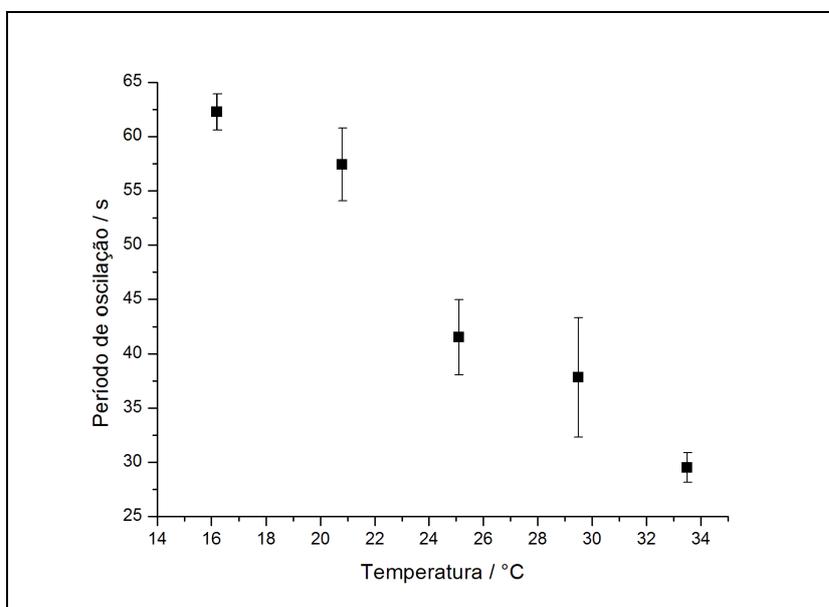


**Figura 4.20:** Evolução temporal do sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Solução A:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[(\text{COOH})_2]_0 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução B:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ; Solução C:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Ce(III)}]_0 = 0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ .  $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$ . Nas temperaturas (a) 16,2, (b) 20,8, (c) 25,1, (d) 29,5 e (e) 33,5 °C.

A Tabela 4.8 mostra os valores de período encontrados nessa investigação e a Figura 4.21 mostra a influência da temperatura no período das oscilações.

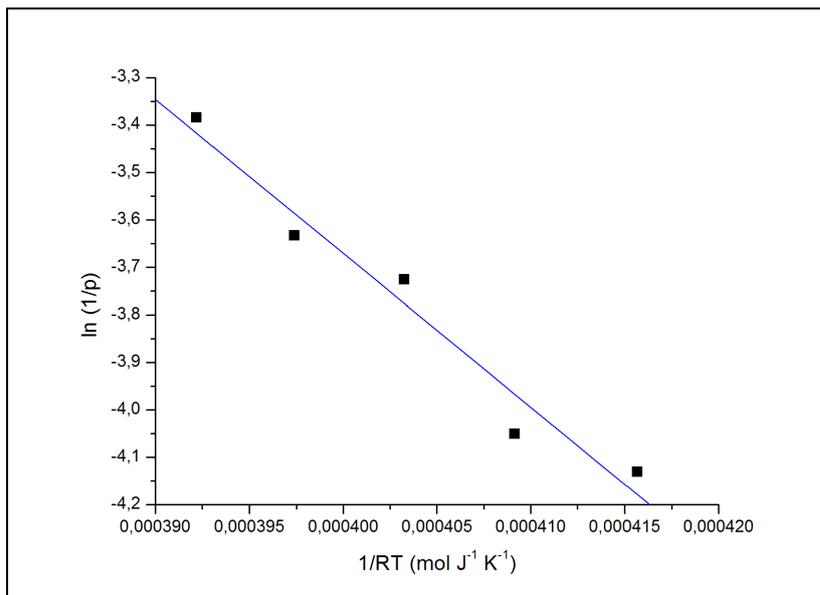
**Tabela 4.8:** Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) em fluxo ( $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$ ).

T/°C	T/K	Período/s	Desvio Padrão/s	$K_\omega = 1/p$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\ln(1/p)$	$1/RT$ ( $\text{mol J}^{-1}$ )
16,2	289,4	62,2	1,7	0,0161	-4,1311	0,0004157
20,8	294,0	57,4	3,3	0,0174	-4,0503	0,0004092
25,1	298,2	41,5	3,4	0,0241	-3,7260	0,0004033
29,5	302,6	37,8	5,5	0,0264	-3,6333	0,0003974
33,5	306,6	29,5	1,4	0,0339	-3,3851	0,0003922



**Figura 4.21:** Efeito da temperatura sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$ .

Com os valores calculados de  $\ln(1/p)$  e  $1/RT$  foi construído o gráfico de Arrhenius (Figura 4.22). A linearidade da reta produzida pelo ajuste linear foi menor que nos casos anteriores ( $R^2 = 0,9603$ ) e o valor de  $E_\omega$  encontrado para essa razão de fluxo foi  $32,4 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Figura 4.22:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo com  $k_0 = 0,04 \text{ s}^{-1}$ .  $E_w = 32,4 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Coef. linear,  $\ln A = 9,3 \pm 1,5$  ( $A = 1,08 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ );  $R^2 = 0,9603$ .

Cabe ressaltar que para todas as razões de fluxo estudadas, em alguns experimentos foi observada uma “pausa” nas oscilações pós-fluxo. Isso foi observado não só a  $33,5 \text{ °C}$  (como visto em regime de batelada), mas também em  $29,5 \text{ °C}$ . Assim como no regime em batelada, o período de “pausa”, às vezes, apresentou oscilações de baixíssima amplitude.

#### 4.5 Influência da razão de fluxo na dinâmica oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III)

Na faixa de temperatura investigada ( $16,2 - 33,5 \text{ °C}$ ), a correlação linear no gráfico de Arrhenius se degrada à medida que a razão de fluxo aumenta, mas parece ser mais uma questão de dispersão de valores do que uma perda de linearidade, pois os pontos estão igualmente distribuídos em ambos os lados da reta, como se pode observar nas Figuras 4.13, 4.16, 4.19 e 4.22.

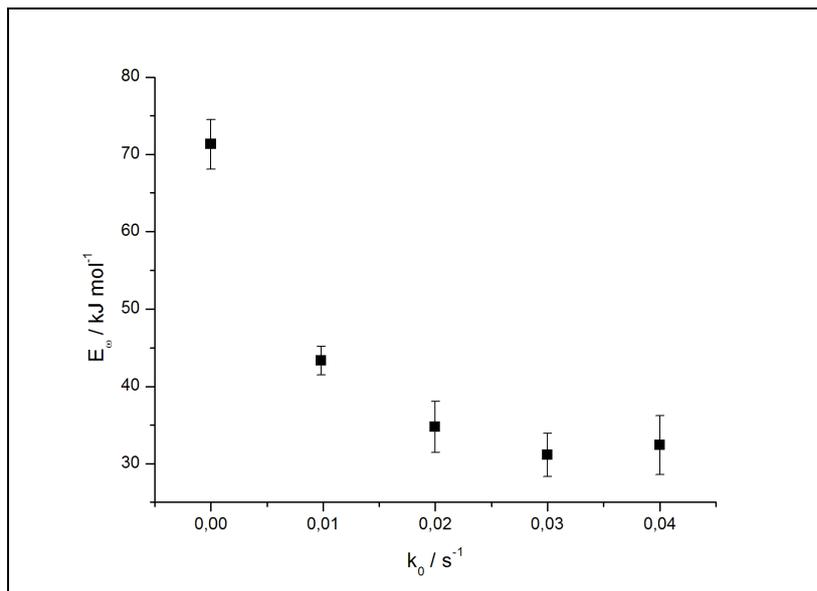
Foi notado também que, à medida que  $k_0$  aumenta, a amplitude das oscilações em regime de fluxo diminui e a amplitude das primeiras oscilações em

regime de pós-fluxo (após a bomba ser desligada) aumenta. Essas variações são mais pronunciadas a 16,2 e 20,8 °C. E nas outras temperaturas essa variação no valor das amplitudes é bem menor, quase inexistente algumas vezes. Essa diferença entre os valores das amplitudes foi praticamente inexistente com  $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ , mas passou a ser notado com  $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ . Uma vez que o catalisador utilizado é o Ce(III) mas o acompanhamento das oscilações é feito pela absorvância de Ce(IV) e este apresenta amplitude mais baixa a medida que o  $k_0$  empregado se torna maior, pode-se concluir que com  $k_0$  maior e baixa temperatura não há tempo para o Ce(IV) se formar em grande quantidade. Assim as amplitudes medidas, que refletem a concentração de Ce(IV), são mais baixas.

A Tabela 4.10 mostra os valores de energia de ativação aparente oscilatória encontradas para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) nas 4 razões de fluxo investigada e em batelada. Pode-se notar que à medida que a razão de fluxo aumenta, a energia de ativação oscilatória diminui. Isso significa que o sistema se torna mais sensível à mudança de temperatura à medida que  $k_0$  diminui. Sendo então o sistema em batelada ( $k_0 = 0,0 \text{ s}^{-1}$ ) o mais sensível. Com o aumento da razão de fluxo, a energia de ativação diminui até aparentemente alcançar um valor constante. Isso pode ser notado na Figura 4.23. Os resultados obtidos reinteram a afirmação de Nogueira e colaboradores (2014) de que a sensibilidade do sistema à mudança de temperatura se torna maior à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio termodinâmico.

**Tabela 4.9:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III). Energias de ativação aparente oscilatória e suas respectivas razões de fluxo aplicadas.

$k_0 / \text{s}^{-1}$	$E_\omega / \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$
0	$71,3 \pm 3,2$	0,9939
0,0098	$43,3 \pm 1,8$	0,9946
0,020	$34,7 \pm 3,3$	0,9736
0,030	$31,1 \pm 2,8$	0,9764
0,040	$32,4 \pm 3,8$	0,9603



**Figura 4.23:** Efeito da razão de fluxo sobre a energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III).

Foram feitas tentativas para empregar vazões mais altas, mas ao se fazer isso foram encontrados dois problemas. Ao se aumentar a vazão da bomba de alimentação torna-se necessário aumentar também a vazão da bomba peristáltica empregada para retirar a solução e manter constante o volume de solução no reator. Entretanto, a partir de valores maiores de  $k_0$  isso não foi mais possível, pois a bomba peristáltica utilizada não era capaz de retirar a solução na velocidade necessária para manter constante o volume dentro da cubeta. Assim, trabalhar com valores de  $k_0$  maiores do que  $0,060 s^{-1}$  se tornou impossível. A princípio o trabalho foi feito com mais dois valores de  $k_0$ ,  $0,050$  e  $0,060 s^{-1}$ , porém, apesar da bomba conseguir remover o excesso de solução nesses valores de  $k_0$ , um segundo problema foi observado. Aplicando esses valores de razão de fluxo, o padrão das oscilações ficou muito alterado. Aumentar o valor da velocidade de agitação reduzia este problema, mas dessa forma o estudo com  $k_0$  maior teria velocidade de agitação diferente dos outros experimentos, o que não é desejável para efeito comparativo. Entretanto, o aparecimento de um padrão de oscilação que não é constante continuou a acontecer, apenas em menor grau, tornando difícil se obter experimentos reproduzíveis para os valores maiores de  $k_0$ . Então, pode-se dizer que o aumento de  $k_0$  prejudica a reprodutibilidade dos experimentos.

Uma vez que o aumento na velocidade de agitação tornou o perfil das oscilações mais parecido com o obtido com  $k_0$  menores, deduziu-se que a diminuição da correlação linear ao aumentar o  $k_0$  pode estar relacionado à eficiência da mistura dos reagentes, pois o aumento de  $k_0$  aumenta a velocidade de troca dos reagentes no reator. Assim, para valores altos de  $k_0$ , a velocidade de agitação precisa ser mais alta para homogeneizar o meio reacional antes que o excesso de reagente seja retirado pela bomba peristáltica.

#### 4.6 Energia de ativação aparente oscilatória invariante

Uma vez que a energia de ativação aparente oscilatória é influenciada pelo valor de  $k_0$  fica difícil comparar  $E_\omega$  de sistemas químicos oscilantes diferentes para determinar qual é mais sensível à variação de temperatura. A princípio, para serem comparados, esses sistemas deveriam estar com mesmo valor de  $k_0$ . Contudo, é de se esperar que sistemas diferentes apresentem perfis diferentes quanto ao efeito de  $k_0$  sobre  $E_\omega$ . Em outras palavras, a curva encontrada na Figura 4.23 seria diferente para cada sistema. Dessa forma, sistemas diferentes, mesmo quando observados sob o mesmo valor de  $k_0$ , não poderiam ter suas  $E_\omega$  comparadas.

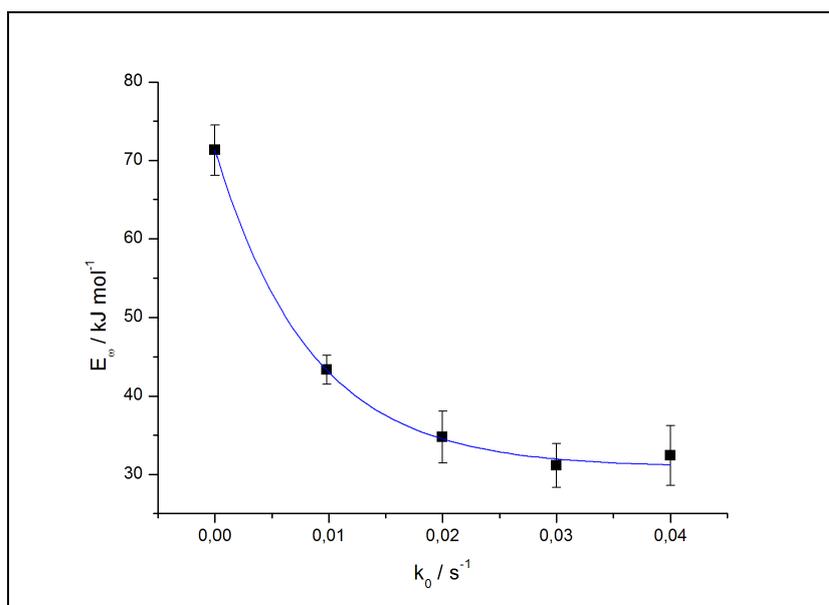
Numa tentativa de estabelecer um procedimento para permitir essa comparação, seria desejável que tivéssemos um único valor de energia de ativação aparente oscilatória, independente de  $k_0$ , para cada sistema. A proposta aqui apresentada é que se utilize uma técnica matemática de extrapolação. Uma possibilidade é a extrapolação para valor de  $k_0$  infinito, encontrando-se então uma  $E_{\omega\infty}$ . Outra possibilidade é extrapolar o valor de  $E_\omega$  para  $k_0$  igual a zero, encontrando  $E_{\omega 0}$ . Entretanto, como pode ser visto na Figura 4.23, a forma da curva não permite uma extrapolação para  $k_0$  igual a zero, mas sugere que se pode determinar  $E_{\omega\infty}$ . Dessa forma, foram investigados quatro métodos diferentes de obtenção da  $E_{\omega\infty}$ : 1) Ajuste exponencial dos valores de  $E_\omega$  contra  $k_0$ ; 2) Ajuste linear dos valores de  $E_\omega$  contra o inverso de  $k_0$ ; 3) Ajuste exponencial dos valores de  $p$  contra  $k_0$  para cada temperatura, seguido da obtenção de  $E_{\omega\infty}$  por um gráfico de Arrhenius; 4) Ajuste

linear dos valores de  $p$  contra o inverso de  $k_0$  para cada temperatura, seguido da obtenção de  $E_{\omega\infty}$  por um gráfico de Arrhenius.

#### 4.6.1 Método 1 - Obtenção de $E_{\omega\infty}$ por ajuste exponencial dos valores de $E_{\omega}$ contra $k_0$

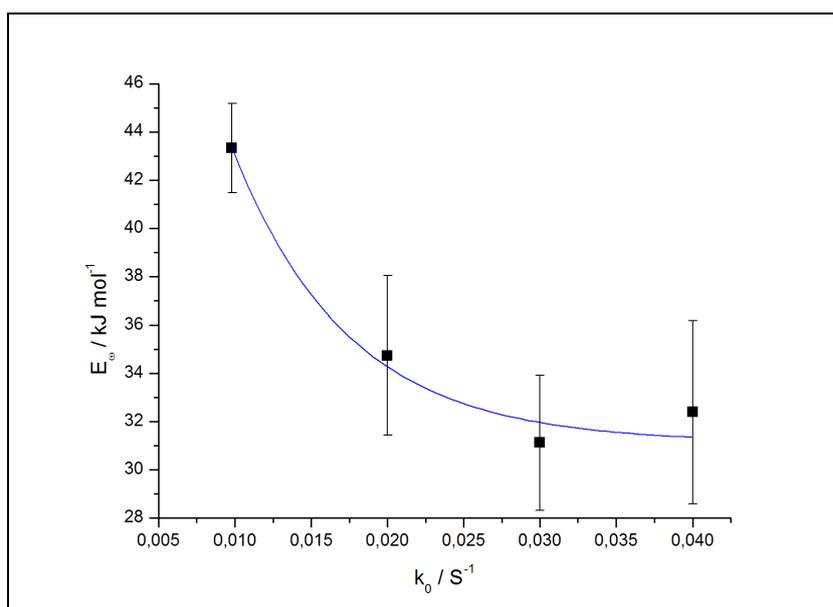
Ao se aplicar um ajuste exponencial aos pontos experimentais obtém-se a equação  $E_{\omega} = E_{\omega\infty} + Ae^{-(k_0)/B}$ , onde A e B são constantes. O Método 1 foi aplicado de duas formas: considerando os valores de  $E_{\omega}$  e  $k_0$  em batelada e em fluxo (Método 1a) e considerando somente os valores de  $E_{\omega}$  e  $k_0$  em fluxo (Método 1b).

A Figura 4.24 mostra o efeito da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória ao se aplicar o Método 1a. O valor da energia de ativação aparente oscilatória obtida para razão de fluxo infinita foi  $30,9 \pm 2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9982$ ).



**Figura 4.24:** Influência da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) e determinação de  $E_{\omega\infty}$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $E_{\omega\infty} = 30,9 \pm 2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9982$ .

A Figura 4.25 mostra o ajuste exponencial aplicado apenas aos valores de  $E_{\omega}$  e  $k_0$  em fluxo, ou seja, desprezando-se o valor em batelada (Método 1b). Neste caso, encontrou-se  $E_{\omega\infty} = 31,1 \pm 3,8 \text{ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9894$ ), sugerindo que a inclusão ou não do valor de  $E_{\omega}$  em batelada tem pouca influência no cálculo de  $E_{\omega\infty}$  por este método.

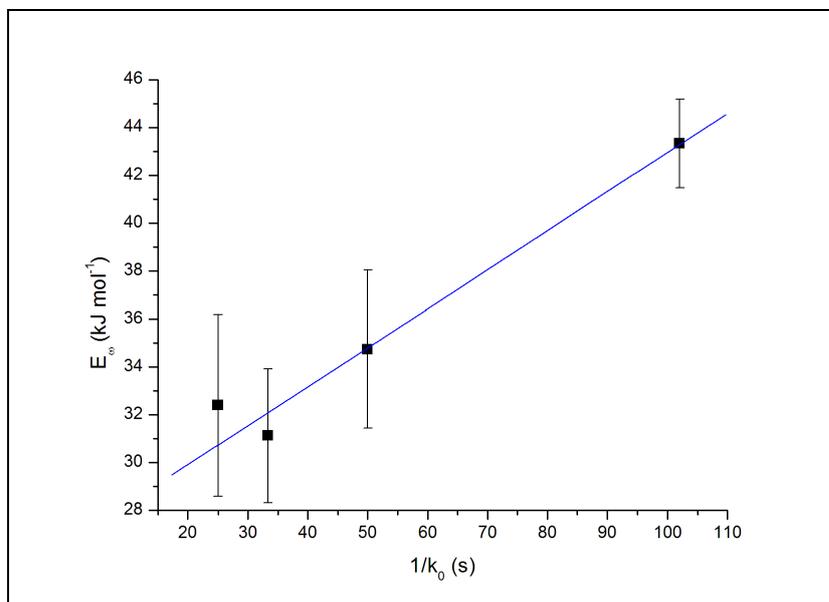


**Figura 4.25:** Influência da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) e determinação de  $E_{\omega\infty}$  por ajuste exponencial, desprezando-se o valor experimental em batelada. Valores obtidos:  $E_{\omega\infty} = 31,1 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9894$ .

#### 4.6.2 Método 2 - Obtenção de $E_{\omega\infty}$ por ajuste linear dos valores de $E_{\omega}$ contra o inverso de $k_0$

Empregando-se o inverso de  $k_0$  no eixo das abscissas observa-se uma linearização dos dados, permitindo determinar  $E_{\omega\infty}$  pelo coeficiente linear da reta obtida, conforme mostrado na Figura 4.26. Para este tipo de ajuste linear não é possível utilizar o dado experimental em batelada, pois  $k_0 = 0$ , gerando uma

indeterminação matemática. Dessa forma, obteve-se a equação  $E_{\omega} = E_{\omega\infty} + a(1/k_0)$ , onde  $a$  é o coeficiente angular da reta,  $E_{\omega\infty} = 26,7 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9822$ .



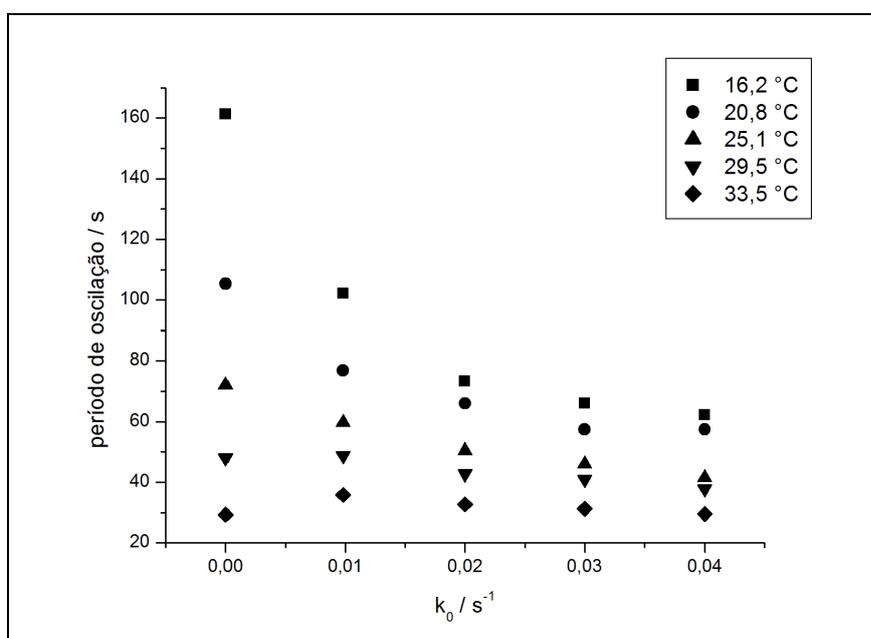
**Figura 4.26:** Influência da razão de fluxo na energia de ativação aparente oscilatória do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) e determinação de  $E_{\omega\infty}$  por ajuste linear, desprezando-se o valor experimental em batelada. Valores obtidos:  $E_{\omega\infty} = 26,7 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9822$ .

Por este método obteve-se uma energia de ativação aparente oscilatória para razão de fluxo infinita menor que as obtidas pelo Método 1.

#### **4.6.3 Método 3 - Obtenção de $E_{\omega\infty}$ por ajuste exponencial prévio dos valores de $p$ contra $k_0$ para cada temperatura**

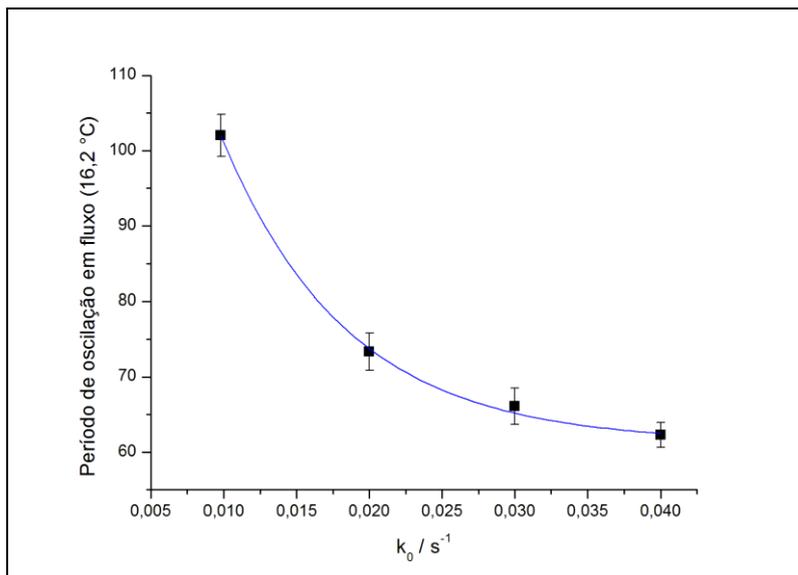
Uma outra forma de se obter um valor invariante de energia de ativação aparente oscilatória é determinar, previamente, os valores do período de oscilação em fluxo infinito para cada temperatura e aplicar, posteriormente, a equação de Arrhenius para determinar  $E_{\omega\infty}$ . Essa abordagem proporciona uma análise bastante interessante da influência da razão de fluxo no período de oscilação para cada temperatura.

A Figura 4.27 mostra a influência da razão de fluxo no período de oscilação para cada temperatura. Ao se analisar a figura, é possível notar que o período de oscilação se torna mais sensível à variação de  $k_0$  ao se diminuir a temperatura do meio reacional. Nas temperaturas 16,2, 20,8 e 25,1 °C os períodos de oscilação diminuem com o aumento de  $k_0$  até, aparentemente, se nivelarem em valores fixos. Mas nas temperaturas 29,5 e 33,5 °C a forma da curva parece se inverter se considerarmos os valores obtidos em batelada. De qualquer forma, em todas as temperaturas, é possível perceber que os períodos de oscilação tendem para valores fixos ao se aumentar a razão de fluxo.

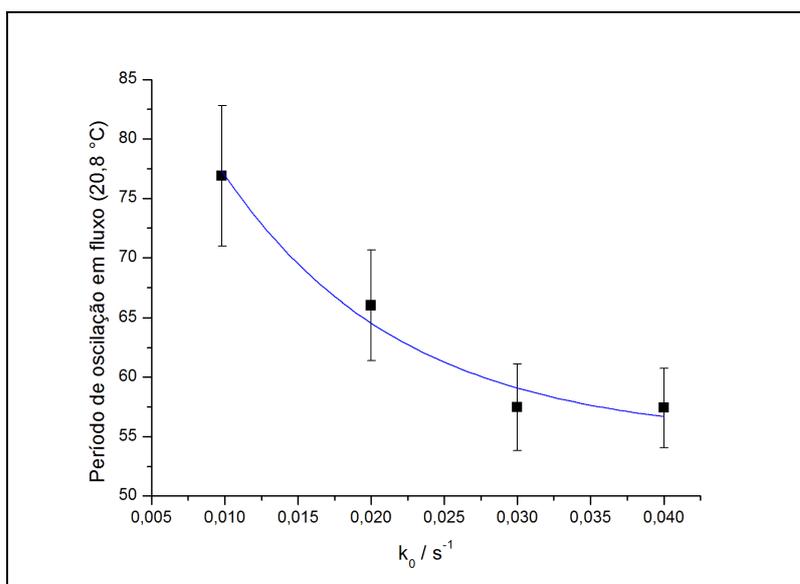


**Figura 4.27:** Efeito da razão de fluxo sobre o período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), para cada temperatura.

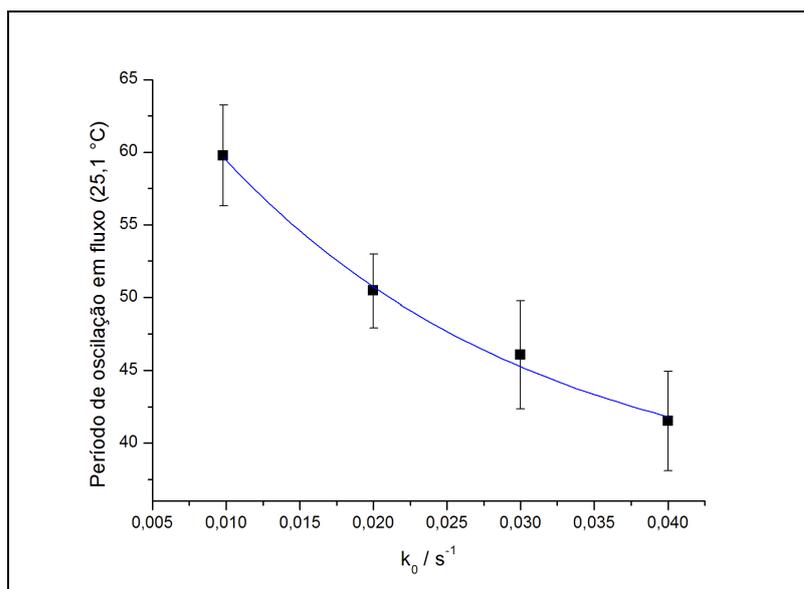
O comportamento observado em algumas temperaturas (29,5 e 33,5 °C) dificulta a utilização do ajuste exponencial. No entanto, se os valores de  $k_0$  em batelada forem retirados isto se torna possível. Assim, optou-se por desconsiderar os valores de  $k_0$  em batelada ao aplicar o ajuste exponencial, empregando a equação  $p = p_{\infty} + Ae^{-(k_0)/B}$ , onde A e B são constantes. As Figuras 4.28 – 4.32 mostram o ajuste exponencial feito em cada temperatura.



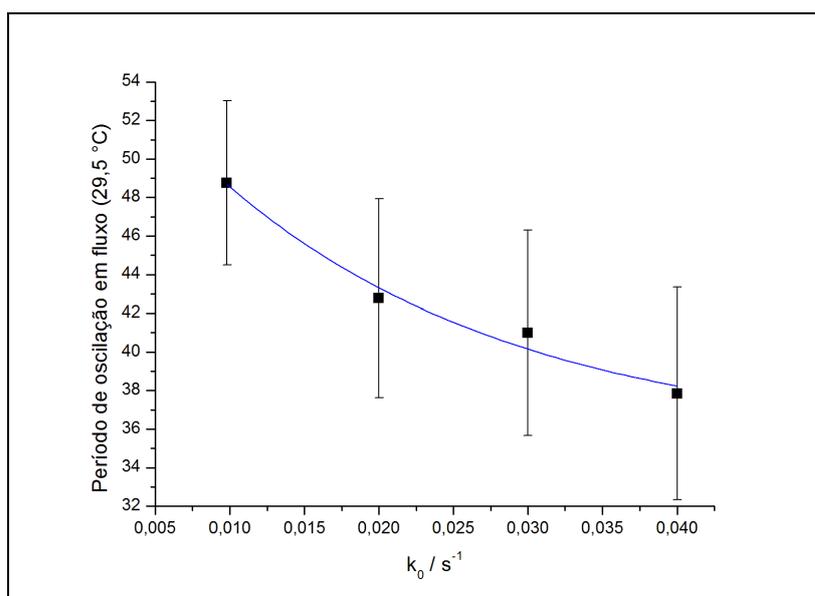
**Figura 4.28:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 16,2 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_\infty (16,2\text{ °C}) = 61,3 \pm 2,3\text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9988$ .



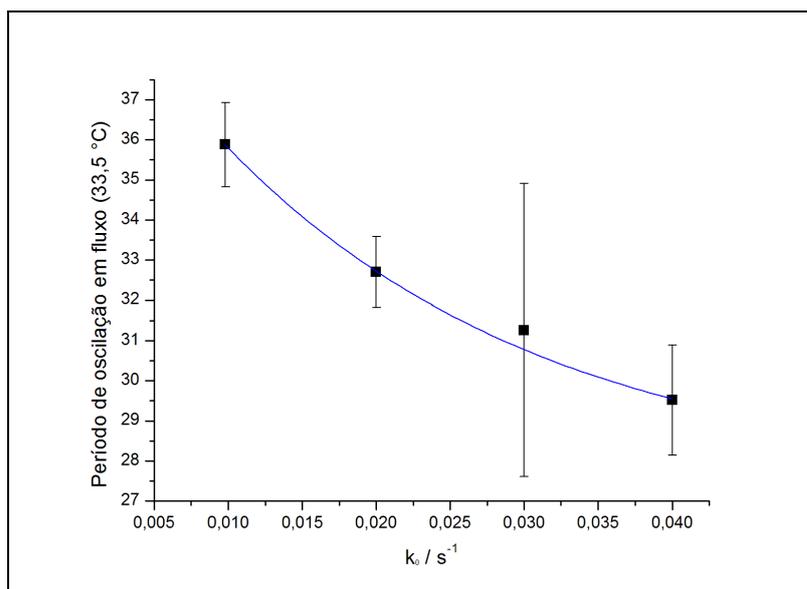
**Figura 4.29:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 20,8 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_\infty (20,8\text{ °C}) = 54,8 \pm 7,4\text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9664$ .



**Figura 4.30:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 25,1 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_\infty (25,1^\circ\text{C}) = 36,0 \pm 15,5 \text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9955$ .



**Figura 4.31:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 29,5 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_\infty (29,5^\circ\text{C}) = 35,3 \pm 23,2 \text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9854$ .

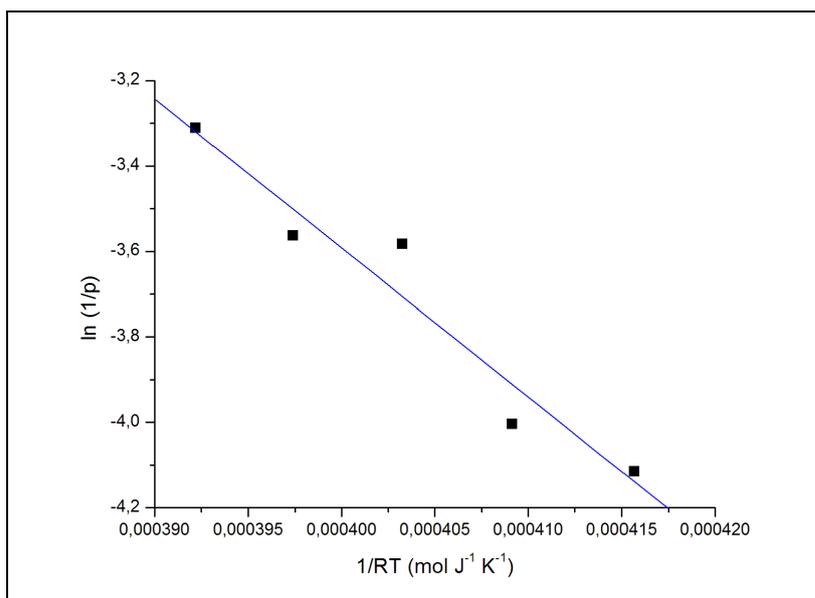


**Figura 4.32:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 33,5 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste exponencial. Valores obtidos:  $p_\infty (33,5\text{ °C}) = 27,4 \pm 5,9\text{ s}$ ,  $R^2 = 0,9987$ .

A Tabela 4.10 lista os valores de período calculados para razão de fluxo infinita,  $p_\infty$ . A partir destes foram calculados os valores de  $\ln(1/p_\infty)$  e construído o gráfico de Arrhenius (Figura 4.33).

**Tabela 4.10:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Valores calculados, por ajuste exponencial, para o período de oscilação em razão de fluxo infinita.

T/ °C	T/ K	$p_\infty / s$	Erro/s	$k_w = 1/p_\infty / s^{-1}$	$\ln(1/p_\infty)$	$1/RT$ (mol J <sup>-1</sup> )
16,2	289,4	61,3	2,3	0,0163	-4,1153	0,0004157
20,8	294,0	54,8	7,4	0,0182	-4,0037	0,0004092
25,1	298,2	36,0	15,5	0,0278	-3,5830	0,0004033
29,5	302,6	35,3	23,2	0,0283	-3,5637	0,0003974
33,5	306,6	27,4	5,9	0,0365	-3,3114	0,0003922

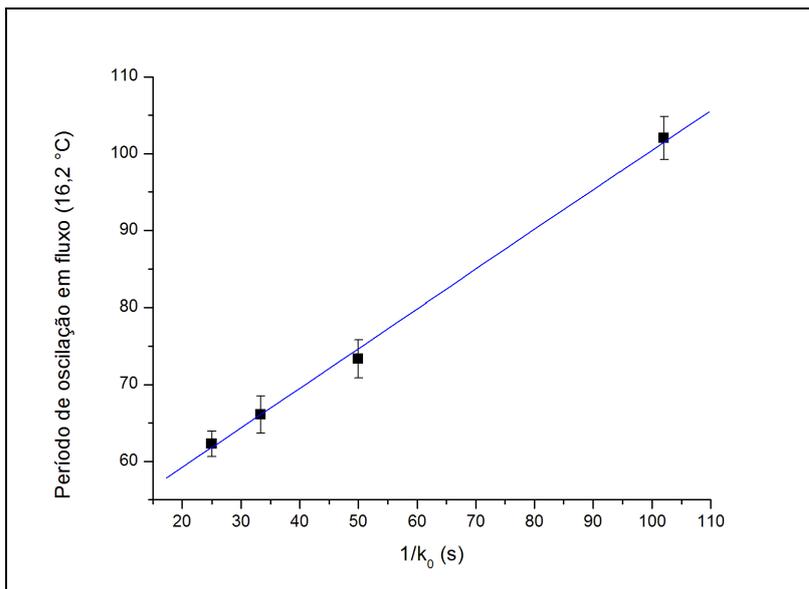


**Figura 4.33:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p_\infty)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo. Valores obtidos:  $E_{\omega_\infty} = 34,9 \pm 5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9371$ .

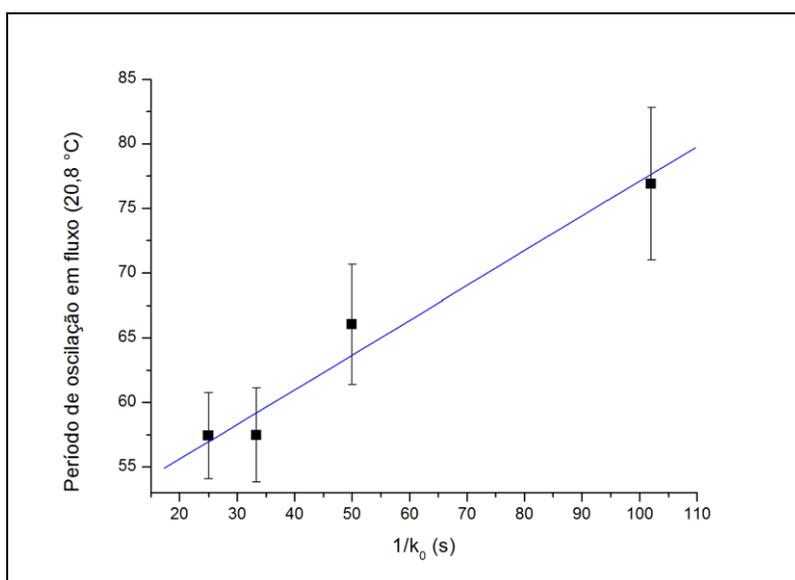
O valor de energia de ativação aparente oscilatória invariante prevista para uma razão de fluxo infinita, utilizando-se este terceiro método, foi de  $E_{\omega_\infty} = 34,9 \pm 5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### **4.6.4 Método 4 - Obtenção de $E_{\omega_\infty}$ por ajuste linear prévio dos valores de $p$ contra o inverso de $k_0$ para cada temperatura.**

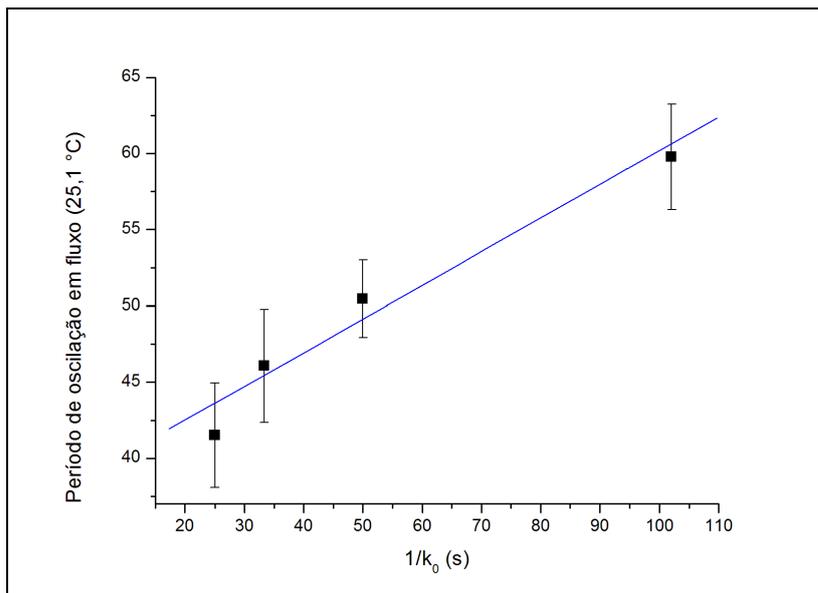
Pode-se também analisar  $p$  contra  $1/k_0$  em cada temperatura e através de um ajuste linear obter os respectivos valores de período de oscilação previstos para razão de fluxo infinita,  $p_\infty$ . A equação obtida foi  $p = p_\infty + a(1/k_0)$ , onde  $a$  é o coeficiente angular da reta e  $p_\infty$  o coeficiente linear. As Figuras 4.34 – 4.38 mostram esse tratamento aplicado em cada temperatura.



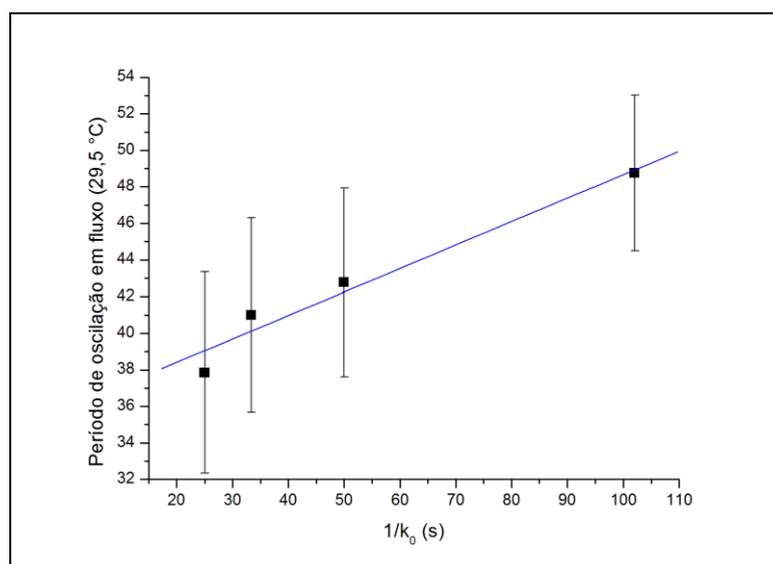
**Figura 4.34:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 16,2 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_{\infty (16,2\text{ °C})} = 49,0 \pm 0,9$  s.  $R^2 = 0,9974$ .



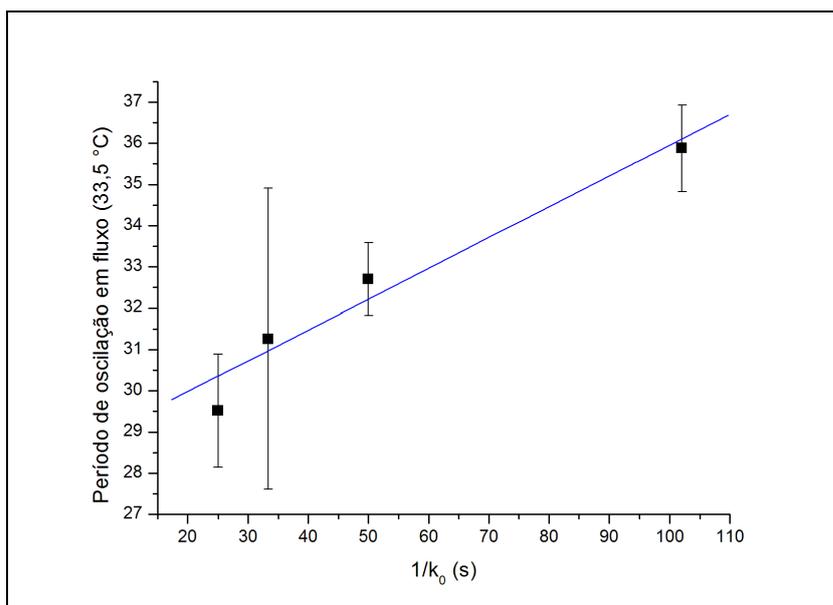
**Figura 4.35:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 20,8 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_{\infty (20,8\text{ °C})} = 50,2 \pm 2,1$  s.  $R^2 = 0,9505$ .



**Figura 4.36:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 25,1 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_\infty (25,1\text{ °C}) = 38,1 \pm 2,1\text{ s}$ .  $R^2 = 0,9513$ .



**Figura 4.37:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III,) operado em fluxo a 29,5 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_\infty (29,5\text{ °C}) = 35,8 \pm 1,1\text{ s}$ .  $R^2 = 0,9694$ .

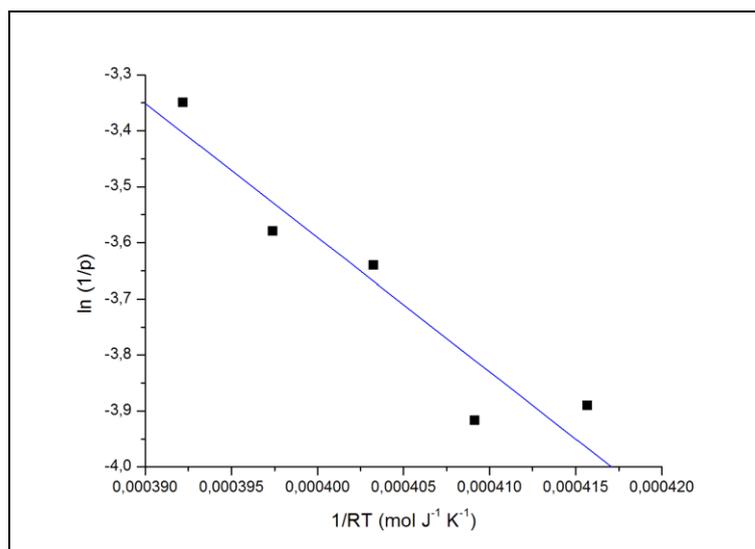


**Figura 4.38:** Influência da razão de fluxo no período de oscilação do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), operado em fluxo a 33,5 °C e determinação de  $p_\infty$  por ajuste linear. Valores obtidos:  $p_\infty(33,5\text{ °C}) = 28,5 \pm 0,8$  s.  $R^2 = 0,9490$ .

A Tabela 4.11 lista os valores de período calculados por ajuste linear para razão de fluxo infinita. A partir dos valores de  $\ln(1/p_\infty)$  foi construído o gráfico de Arrhenius (Figura 4.39).

**Tabela 4.11:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em fluxo. Valores calculados, por ajuste linear, para o período de oscilação em razão de fluxo infinita.

T/ °C	T/ K	$p_\infty/s$	Erro/s	$k_w = 1/p_\infty$ /s <sup>-1</sup>	$\ln(1/p_\infty)$	1/RT (mol J <sup>-1</sup> )
16,2	289,4	49,0	0,9	0,0204	-3,8908	0,0004157
20,8	294	50,2	2,1	0,0199	-3,9169	0,0004092
25,1	298,2	38,1	2,1	0,0262	-3,6402	0,0004033
29,5	302,6	35,8	1,1	0,0279	-3,5793	0,0003974
33,5	306,6	28,5	0,8	0,0351	-3,3496	0,0003922



**Figura 4.39:** Gráfico de Arrhenius,  $\ln(1/p_\infty)$  contra  $1/RT$ , para o sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) operado em fluxo, usando valores de período calculados por ajuste linear para fluxo infinito. Valores obtidos:  $E_{\omega_\infty} = 24,0 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,8941$ .

A energia de ativação oscilatória prevista para razão de fluxo infinita com esse tratamento foi de  $E_{\omega_\infty} = 24,0 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### 4.6.5 Comparação entre os valores obtidos para $E_{\omega_\infty}$ pelos diferentes métodos

A Tabela 4.12 mostra os valores de  $E_{\omega_\infty}$  calculados para razão de fluxo infinita obtidos pelos quatro métodos aplicados.

Os Métodos 3 e 4 apresentaram coeficientes de determinação um pouco piores ao se aplicar a equação de Arrhenius e foram os métodos que apresentaram os maiores erros. Entretanto, vale ressaltar que os pontos experimentais estão bem distribuídos em ambos os lados da reta. Desta forma, esses métodos se mostraram menos confiáveis para o cálculo de  $E_{\omega_\infty}$ .

O Método 1a, que considera os valores de batelada e fluxo e o Método 1b, que considera somente os valores em fluxo, forneceram valores de  $E_{\omega_\infty}$  estatisticamente idênticos, mostrando, à princípio, que não importa se o valor de  $E_{\omega_\infty}$  em batelada é incluído ou não neste método. Contudo, quando aplicado apenas

sobre os valores de fluxo (Método 1b), o coeficiente de determinação obtido ( $R^2 = 0,9894$ ) foi um pouco pior e, conseqüentemente, o erro maior (erro = 3,8). Assim concluiu-se que aplicar o Método 1a é superior ao Método 1b.

Ao comparar os resultados obtidos pelos Métodos 1a e 2, percebe-se que o Método 1a é o que apresenta melhor coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9982$ ). Entretanto o Método 2, que exibiu o pior coeficiente de determinação entre esses dois métodos, foi o que apresentou o menor erro. A razão disso é que um coeficiente de correlação se refere ao ajuste de uma exponencial e outro ao de uma reta, o que não permite uma comparação simples entre os dois valores. Desta forma, é difícil dizer qual dos dois métodos é o mais adequado para determinar o valor invariante de  $E_\omega$  para todas as reações oscilantes. Em vez disso, pode-se dizer que dos métodos propostos esses são os melhores. Além disso, é importante chamar a atenção para os valores obtidos por estes dois métodos, eles são estatisticamente bem próximos.

**Tabela 4.12:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce em fluxo. Valores de energia de ativação oscilatória para razão de fluxo infinita,  $E_{\omega\infty}$ , obtidos pela aplicação de diferentes métodos.

Método utilizado para obtenção de $E_{\omega\infty}$	$E_{\omega\infty}/\text{kJ mol L}^{-1}$	Erro	$R^2$	n° de pontos
Método 1a: Ajuste exponencial de $E_\omega$ contra $k_0$	30,9	2,6	0,9982	5
Método 1b: Ajuste exponencial de $E_\omega$ contra $k_0$ (somente dados em fluxo)	31,1	3,8	0,9894	4
Método 2: Ajuste linear $E_\omega$ contra $1/k_0$	26,7	1,2	0,9822	4
Método 3: Ajuste exponencial de $p$ contra $k_0$ em cada temperatura, seguido do gráfico de Arrhenius, $\ln(1/p_\infty)$ contra $1/RT$	34,9	5,2	0,9371	5
Método 4: Ajuste linear de $p$ contra $1/k_0$ em cada temperatura, seguido do gráfico de Arrhenius $\ln(1/p_\infty)$ contra $1/RT$	24	4,8	0,8941	5

## 5 CONCLUSÕES

A energia de ativação aparente oscilatória do sistema oscilante bromato-ácido-oxálico-acetona-Mn(II), em batelada, foi calculada por dois métodos de cálculo de  $k_w$ . Assim, foram encontrados dois valores,  $E_w = 64,5 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_w = 1/p$ ) e  $E_w = 68,8 \pm 2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_w = 1/p_{\text{médio}}$ ). Os valores encontrados são distintos, mas estatisticamente iguais. Assim, concluiu-se que os métodos escolhidos para o cálculo de  $k_w$  não influenciam na determinação de  $E_w$  do sistema em questão.

Este sistema já era conhecido pela existência de diferentes padrões oscilatórios e sensibilidade à agitação quando em baixa concentração de acetona. Contudo observou-se que a sensibilidade à velocidade de agitação é uma característica presente até com alta concentração inicial de acetona.

A influência da temperatura no sistema oscilante bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) foi investigada tanto em regime de batelada como em regime de fluxo. Em regime de batelada também foram utilizados dois métodos diferentes para o cálculo de  $k_w$ . As energias de ativação aparente oscilatórias obtidas foram:  $E_w = 71,3 \pm 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_w = 1/p$ ) e  $E_w = 74,9 \pm 4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_w = 1/p_{\text{médio-6 oscilações}}$ ). Mais uma vez se encontrou valores diferentes, mas estatisticamente iguais, mostrando novamente que os métodos de cálculo de  $k_w$  não influenciam de forma significativa a determinação da energia de ativação oscilatória deste sistema.

As energias de ativação aparente oscilatórias obtidas para os sistemas catalisados por Mn(II) e Ce(III), em batelada, são estatisticamente iguais, o que concorda com a afirmação de Körös (1974), Pastapur e Kulkarni (1991) que a natureza do catalisador não interfere no valor da energia de ativação oscilatória. Entretanto, esta afirmação deve ser tomada com cuidado, pois se conhecem sistemas em que a natureza do catalisador interfere no valor de  $E_w$  (GANAPATHISUBRAMANIAN; JAYA; RAMASWAMY, 1978; BURGER; KÖRÖS, 1980).

O efeito da temperatura no sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III) foi investigado também em regime de fluxo, empregando-se quatro valores diferentes de  $k_0$ . O aumento de  $k_0$  diminuiu a correlação linear e a reprodutibilidade dos experimentos. Este fato sugere que para valores maiores de  $k_0$  é necessária uma maior velocidade de agitação para garantir a homogeneidade do meio reacional.

A razão de fluxo também influenciou a amplitude das oscilações de forma que o aumento de  $k_0$  diminuiu a amplitude das oscilações em regime de fluxo e aumentou a amplitude das primeiras oscilações em regime pós-fluxo (após o desligamento de bomba de alimentação dos reagentes). Este efeito foi mais pronunciado nas temperaturas mais baixas.

Ao avaliar cada temperatura separadamente notou-se que o período de oscilação se torna mais sensível à variação de  $k_0$  ao se diminuir a temperatura do meio reacional. Uma conclusão especialmente importante é o fato de que em todas as temperaturas empregadas, os períodos de oscilação tendem para valores fixos ao se aumentar a razão de fluxo.

Da mesma forma, a energia de ativação aparente oscilatória para cada razão de fluxo também converge para um valor fixo ao se aumentar  $k_0$ , a saber:  $E_\omega = 43,3 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_0 = 0,0098 \text{ s}^{-1}$ ),  $E_\omega = 34,7 \pm 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_0 = 0,020 \text{ s}^{-1}$ ),  $E_\omega = 31,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_0 = 0,030 \text{ s}^{-1}$ ) e  $E_\omega = 32,4 \pm 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $k_0 = 0,040 \text{ s}^{-1}$ ).

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a razão de fluxo influencia a amplitude, a frequência de oscilação e a energia de ativação aparente oscilatória. Ao avaliar os valores de energia de ativação oscilatória obtidas em batelada e em regime de fluxo, concluiu-se que o aumento de  $k_0$  diminui  $E_\omega$ . Assim o aumento de  $k_0$  diminui a sensibilidade do sistema à variação de temperatura. Consequentemente, o sistema fechado (em batelada) é mais sensível à variação de temperatura que o sistema aberto (em fluxo). Os resultados obtidos concordam com a afirmação de Nogueira e colaboradores (2014) de que a medida que o sistema se distancia do estado de equilíbrio termodinâmico ele se torna menos sensível à variação de temperatura.

Uma vez que a energia de ativação aparente oscilatória é influenciada pela razão de fluxo, para poder comparar  $E_\omega$  de sistemas diferentes propomos que seja usado um valor de  $E_\omega$  invariante com  $k_0$ . A sensibilidade à variação de temperatura diminui com o aumento de  $k_0$  até, aparentemente, chegar a um valor fixo. Assim foram testados quatro métodos para determinação de  $E_\omega$ , extrapolando-se para uma razão de fluxo infinita,  $E_{\omega\infty}$ , que seria então um valor invariante com  $k_0$ .

Os resultados obtidos permitiram concluir que apenas dois dos quatro métodos são confiáveis: o Método 1a e o Método 2. O Método 1a, que consiste em um ajuste exponencial dos valores de  $E_\omega$  em função de  $k_0$ , foi aplicado para os valores em batelada e em fluxo resultando em  $E_{\omega\infty} = 30,9 \pm 2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 =$

0,9982). E o Método 2, que consiste em um ajuste linear dos valores de  $E_{\omega}$  em função do inverso de  $k_0$ , foi aplicado somente para os resultados em fluxo, obtendo-se  $E_{\omega\infty} = 26,7 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9822$ ). O Método 1a mostrou um melhor coeficiente de determinação e o Método 2 um menor erro. Entretanto, não se pode fazer uma comparação direta dos valores de  $R^2$ , pois são parâmetros estatísticos para dois ajustes diferentes, um exponencial e outro linear. Contudo, ambos os métodos proporcionaram valores de  $E_{\omega\infty}$  estatisticamente bem próximos. Assim concluiu-se que estes dois métodos podem ser utilizados para a determinação de  $E_{\omega\infty}$ . E propomos que somente após a determinação da energia de ativação aparente oscilatória invariante,  $E_{\omega\infty}$ , se façam comparações entre reações oscilantes diferentes.

## 6 PERSPECTIVAS

Durante o desenvolvimento do presente trabalho muitos dos seus desdobramentos não tiveram como ser estudados. A listagem que segue é uma tentativa de deixar registrado o conjunto de ideias que foram surgindo e que ainda não tiveram a possibilidade de serem abordadas. Algumas correspondem a intenções concretas de estudo em futuro próximo pelo nosso grupo de pesquisas e outras estão aqui registradas como sugestões para estudos a serem feitos por outros pesquisadores.

### 6.1 Influência da velocidade de agitação sobre a energia de ativação aparente oscilatória

É bem conhecido que a velocidade de agitação influencia a frequência das oscilações, alterando assim o período de oscilação, além da amplitude e forma (RUOFF, 1982; MENZINGER et al, 1986; MENZINGER; GIRAUDI, 1987; ŠEVČÍK; ADAMČÍKOVÁ, 1988; LÓPEZ-TOMÀS; SAGUÉS, 1991; DUTT; MÜLLER, 1993). No caso do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada, este se mostrou extremamente sensível à velocidade de agitação. Assim, naturalmente, pode-se supor que a velocidade de agitação poderia ter influência sobre a energia de ativação aparente oscilatória.

Com base nisso, surgiu o interesse em se estudar o efeito da temperatura neste sistema em diferentes velocidades de agitação e foram feitos alguns experimentos neste sistema com mais de uma velocidade de agitação. Empregando-se uma velocidade de agitação mais baixa, o período entre as duas primeiras oscilações de alta amplitude se tornou maior. A energia de ativação aparente oscilatória, como esperado, foi diferente,  $E_{\omega} = 54,7 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9983$ ). A média dos períodos entre a primeira e a segunda oscilação de alta amplitude para cada temperatura, incluindo o desvio padrão e os valores de  $\ln(1/p)$

e  $1/RT$  obtidos com uma menor velocidade de agitação no sistema reacional podem ser vistos na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1:** Efeito da temperatura sobre o período das oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Mn(II), em batelada, com baixa velocidade de agitação.

T/°C	T/K	Período/s	Desvio Padrão /s	$k_w = 1/p$ (s <sup>-1</sup> )	ln (1/p)	1/RT (mol J <sup>-1</sup> )
16,2	289,4	163	26	0,00615	-5,0917	0,0004157
20,8	294,0	119	12	0,00843	-4,7763	0,0004092
25,1	298,2	81	8	0,0123	-4,3986	0,0004033
29,5	302,6	60	6	0,0167	-4,0943	0,0003974
33,5	306,6	46	5	0,0217	-3,8286	0,0003922

Como pode ser observado na Tabela 6.1, o desvio padrão do período entre as duas primeiras oscilações de alta amplitude aumentou ao se trabalhar com menor velocidade de agitação. Isso indica que o sistema fica menos reprodutível, contudo a energia de ativação oscilatória se tornou menor, o que significa que a influência da temperatura sobre ele também se torna menor com menor velocidade de agitação. Esse resultado mostra que a velocidade de agitação influencia a energia de ativação aparente oscilatória e este é um tema que merece um estudo mais aprofundado.

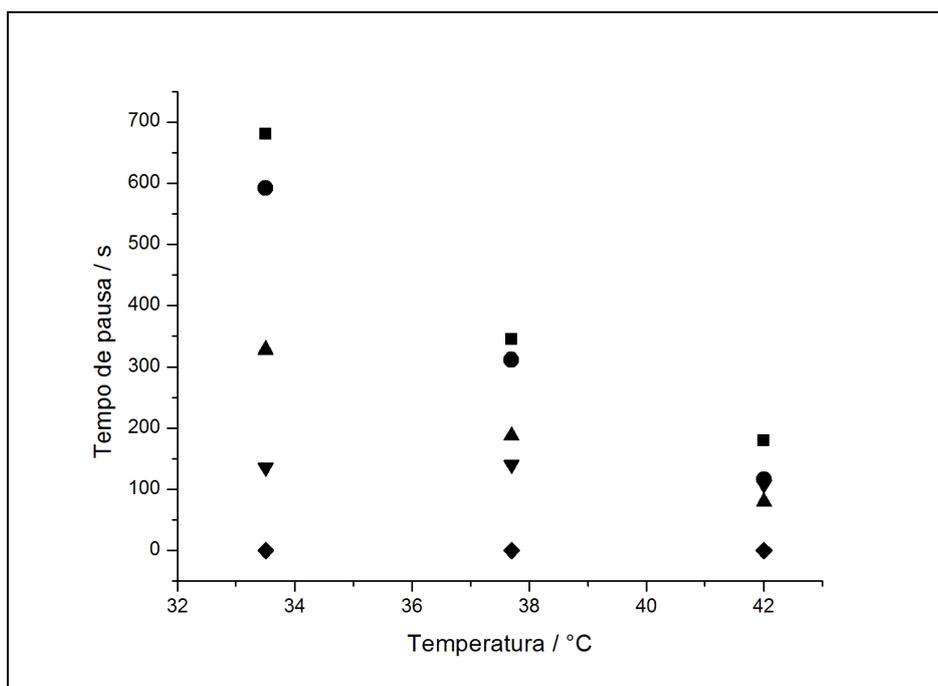
## 6.2 Investigação da “pausa” nas oscilações do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III), em batelada

Ao trabalhar em batelada a 33,5°C e no regime pós-fluxo (após desligar a bomba que alimenta os reagentes) a 29,5 e 33,5 °C observou-se o aparecimento de uma pausa nas oscilações. Dessa forma, surgiu o interesse em se investigar o efeito da temperatura sobre a duração e ocorrência da pausa, além do efeito das concentrações dos reagentes.

Os trabalhos na literatura investigaram apenas o efeito da variação de concentração de um reagente ou a adição de um novo reagente sobre o período de pausa. Apenas um trabalho, empregando a reação bromato-ácido ascórbico-

ciclohexanona- Ce(IV) (RASTOGI et al, 1993), investigou o efeito da temperatura sobre este fenômeno. Desta forma, tem-se a intenção de, futuramente, investigar a influência da temperatura sobre o tempo de pausa do sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III).

Com esta intenção, até o momento, alguns experimentos já foram feitos. O sistema foi investigado em 3 temperaturas e em diferentes concentrações iniciais de acetona. O resultado obtido pode ser visto na Figura 6.1.



**Figura 6.1:** Sistema bromato-ácido oxálico-acetona-Ce(III). Influência da temperatura no tempo de “pausa” em diferentes concentrações iniciais de acetona.  $[acetona]_0$ : ■ 0,115 mol L<sup>-1</sup>; ● 0,126 mol L<sup>-1</sup>; ▲ 0,137 mol L<sup>-1</sup>; ▼ 0,153 mol L<sup>-1</sup>; ◆ 0,159 mol L<sup>-1</sup>.

Foi observado que o aumento da temperatura reduz a duração da pausa e o aumento da concentração de acetona torna a duração da pausa menos sensível à variação de temperatura.

## 7 REFERÊNCIAS

ANIC, S.; KOLAR-ANIC, L.; KÖRÖS, E. **Methods to determine activation energies for the two kinetic states of the oscillatory Bray-Liebhafsky Reaction.** Reaction kinetics and Catalysis letter, v. 61, n. 1, p. 111 -116, 1997.

BERENSTEIN, I.; AGREDA, J.; BARRAGÁN, D. **Induction period in the  $\text{BrO}_3^-$ , Ce(III),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oxalic acid and ketone oscillating reaction.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 1, p. 4601 – 4603, 1999.

BETTS, R. H.; MACKENZIE, A. N. **Formation and stability of hypobromous acid in perchloric acid solutions of bromine and bromate ions.** Canadian Journal of Chemistry, v. 29, p. 666 – 677, 1951.

BLANDAMER, M. J.; MORRIS, S. H. **Investigation into the effect of temperature and added t-butyl alcohol on the dynamic properties of the Belousov Reaction.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, v. 71, p. 2319 – 2330, 1975.

BRAY, W. C. **A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis.** Journal of The American Chemical Society, v. 43, p. 1262 – 1267, 1921.

BRAY, W. C.; LIEBHAFSKY, H. A. **Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. I Introduction.** The Journal of Physical Chemistry, v. 53, p. 38 – 48, 1931.

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

DEGN, H. **Effect of bromine derivatives of malonic acid on the oscillating reaction of malonic acid, cerium ions and bromate.** Nature, v. 213, p. 589 – 590, 1967.

DUTT, A. K.; BANERJEE, R. S. **Behaviour of a BZ oscillating system at low temperature.** Chemical Physics Letters, v. 99, n. 2, p. 186 – 188, 1983.

DUTT, A. K.; MÜLLER, S.C. **Effect of stirring and temperature on the Belousov-Zhabotinskii reaction in a CSTR.** The Journal of Physical Chemistry, v. 97, n. 39, p. 10059 – 10063, 1993.

EPSTEIN, I. R.; POJMAN, J. A. **An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: oscillations, waves, patterns and chaos.** New York: Oxford University Press, 1998. 392 p.

EPSTEIN, I. R.; SHOWALTER, K. **Nonlinear Chemical Dynamic: Oscillations, patterns and chaos.** The Journal of Physical chemistry, v. 100, n. 31, p. 13132 – 13147, 1996.

FARIA, R. B. **Introdução aos sistemas químicos oscilantes**. Química Nova, v. 18, n.3, p. 281 – 293, 1995.

FIELD, R. J.; BOYD, P. M. **Bromine-hydrolysis control in the cerium ion-oxalic acid-acetone Belousov-Zhabotinskii Oscillator**. The Journal of Physical Chemistry, v. 89, n. 17, p. 3707-3714, 1985.

FIELD, R. J.; FÖRSTERLING, H. D. **On the oxybromine chemistry rate constants with cerium ions in the Field-Körös-Noyes mechanism of the Belousov-Zhabotinskii reaction: the equilibrium  $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{BrO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$** . The Journal of Physical Chemistry, v.90, n. 21, p. 5400 - 5407, 1986.

FIELD, R. J.; KÖRÖS, E. NOYES, R. **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, n. 25, p. 8649 – 8664, 1972.

GALAJDA, M.; LENTE, G.; FÁBIÁN, I. **Photochemically induced autocatalysis in the chlorate ion-iodine system**. Journal of The American Chemical Society, v. 129, n. 25, p. 7738-7739, 2007.

GANAPATHISUBRAMANIAN, N.; JAYA, S.; RAMASWAMY, R. **Oscillatory reaction-apparent energy of activation**. Current Science, v. 47, n. 20, p. 770 – 772, 1978.

GUEDES, M. C.; FARIA, R. B. **Complex oscillations in the bromate-oxalic acid-acetone-manganese(II)-sulfuric acid reaction in batch**. The Journal of Physical Chemistry A, v. 102, n. 11, p. 1973 – 1975, 1998.

GYÖRGYI, L.; REMPE, S.; FIELD, R. J. **A novel model for the simulation of Chaos in Low-Flow-Rate CSTR Experiment with the Belousov-Zhabotinsky Reaction: A Chemical Mechanism for Two Frequency Oscillations**. The Journal of Physical Chemistry, v. 95, n. 8, p. 3159-3165, 1991.

GYÖRGYI, L.; TURÁNYI, T.; FIELD, R. J. **Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction**. The Journal of Physical Chemistry, v. 94, n. 18, p. 7162 – 7170, 1990.

KOVÁCS, K.; HUSSAMI, L.L.; RÁBAI, G. **Temperature Compensation in the oscillatory Bray reaction**. The Journal of Physical Chemistry A, v. 109, n. 45, p. 10302-10306, 2005.

KOVÁCS, K. M.; RÁBAI, G. **Temperature-compensation in pH-oscillators**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 4, p.5265 – 5269, 2002

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

KÖRÖS, E.; ORBÁN, M. **Uncatalysed oscillatory chemical reactions**. Nature, v. 273, p. 371 – 372, 1978.

LÓPEZ-TOMÀS, L.; SAGUÉS, F. **New features of stirring sensitivities of the Belousov-Zhabotinskii reaction**. *The Journal of Physical chemistry*, v. 95, n. 2, p. 701 – 705, 1991.

MENZINGER, M.; GIRAUDI, A. **Stirring effects in chemical instabilities: heterogeneity induced oscillations in the  $\text{ClO}_2^- + \text{I}^-$  reaction**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, n. 16, p. 4391 – 4393, 1987.

MENZINGER, M.; BOUKALOUCH, M.; DE KEPPEL, P.; BOISSONADE, J.; ROUX, J.C.; SAADOUI, H. **Dynamic consequences of nonideal mixing in continuously stirred tank reactor studies of chemical instabilities: Comparative stirring effects of premixed and nonpremixed feeds on the bistable  $\text{ClO}_2^- + \text{I}^-$  reaction**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 90, n. 2, p. 313 – 315, 1986.

NAGY, G.; KÖRÖS, E.; OFTEDAL, N.; TJETIL, K.; RUOFF, P. **Effect of temperature in cerium-ion-catalyzed bromate-driven oscillators**. *Chemical Physics Letters*, v. 250, p. 255 – 260, 1996.

NOGUEIRA, P. A.; **Influência da temperatura na dinâmica oscilatória de um sistema químico homogêneo aberto**. 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de concentração, Físico-Química)-Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

NOGUEIRA, P. A.; BATISTA, B. C.; FARIA, R. B.; VARELA, H. **The effect of temperature on the dynamics of a homogeneous oscillatory system operated in batch and under flow**. *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 4, p. 30412 – 30421, 2014.

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

NOGUEIRA, P. A.; VARELA, H.; FARIA, R. B. **The role of Ce(III) in BZ oscillating reactions**. *Chemical Physics Letters*, v. 530, p. 137- 139, 2012.

NOSZTICZIUS, Z. **Belousov-Zsaboťyinskij-típusú oszcilláló reakció oxálsav-aceton szubsztrátum keverékkel**. *Magyar Kémiai Folyóirat*, v. 85, p. 330 – 331, 1979.

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.

OLIVEIRA, H. C. L.; OLIVEIRA, T. B.; VARELA, H. **Dinâmica oscilatória em sistemas contendo bromato e 1,4-ciclo-hexanodiona em meio ácido**. I. Efeito da temperatura. *Química Nova*, v. 35, n. 32, p. 348 – 354, 2012.

PASTAPUR, S. M.; KULKARNI, V. R. **Apparent energy of activation of Belousov-Zhabotinskii reaction with mixed organic substrate**. *Journal of Indian Chemical Society*, v. 68, p. 293 – 294, 1991.

PELLITERO, M. A.; LAMSFUS, C. A.; BORGE, J. **The Belousov-Zhabotinskii Reaction: Improving the Oregonator model with Arrhenius equation.** Journal of Chemical Education, v. 90, p. 82 – 89, 2013.

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

\_\_\_\_\_. **Phase diagram and complex patterns in the modeling of the bromate-oxalic acid-Ce-acetone oscillating reaction.** Química Nova, v. 30, n. 3, p. 541-547, 2007.

RÁBAI, G.; HANAZAKI, I. **Temperature compensation in the oscillatory hydrogen peroxide-thiosulfate-sulfite flow system.** Chemical Communications, p. 1965 – 1966, 1999a.

\_\_\_\_\_. **Chaotic pH oscillations in the hydrogen peroxide-thiosulfate-sulfite flow system.** The Journal of Physical Chemistry A, v. 103, n. 36, p. 7268 – 7273, 1999b.

RAPHAEL, L. The UV spectra of bromine, chlorine, and bromine chloride in aqueous solution. In: PRICE, D.; IDDON, B.; WAKEFIELD, B. J. **Bromine Compounds: Chemistry and applications.** Amsterdam: Elsevier, 1988, p. 369-384.

RASTOGI, R. P.; MISRA, G. P.; DAS, I.; SHARMA, A. **Sequential oscillations in bromine hydrolysis controlled oscillators in a closed reactor.** The Journal of Physical Chemistry, v. 97, n. 11, p. 2571 – 2575, 1993.

RUOFF, P. **Excitability in a closed stirred Belousov-Zhabotinskii system.** Chemical Physics Letters, v. 90, n. 1, p. 76 – 80, 1982.

SALTER, L. F.; SHEPPARD, J. G. **A dual-frequency Belousov-Zhabotinskii oscillating reaction with ethyl acetoacetate as organic substrate.** International Journal of Chemical Kinetics, v. 14, p. 815-821, 1982.

ŠEVČÍK, P.; ADAMČÍKOVÁ, L. **Oscillating heterogeneous reaction with oxalic acid.** Collection of Czechoslovak Chemical Communications, v.47, p. 891 – 899, 1982.

\_\_\_\_\_. **Bromine and period of Belousov-Zhabotinskii type oscillation reaction.** Collection of Czechoslovak Chemical Communications, v. 50, p. 799 – 805, 1985.

\_\_\_\_\_. **Stirring rate effects in the Belousov-Zhabotinskii reaction.** Chemical Physics Letters, v. 146, n. 5, p. 419 – 421, 1988.

SHAKHASHIRI, B. Z. SCOTT, E. S.; SCHREINER, R.; SHARPE, L. R.; DIRREEN, G. E. Oscillating Chemical Reactions. In: SHAKHASHIRI, B. Z. **Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry.** Madison (WI): The University of Wisconsin Press, 1992. v 2, p. 232 - 233.

SHEN, S.; YANG, C.; SUN, H.; SHAN, J.; LIU, Y. **The kinetic study of the chemical oscillating system of 1,3-propanediol/acetone as the organic substrate.** Turkish Journal Of Chemistry, v. 27, p. 243 – 250, 2002.

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.

SINGH, R.; MARU, V. M.; MOHARIR, P. S. **Complex chaotic systems and emergent phenomena**. Journal of Nonlinear Science, v. 8, n. 3, p. 235 – 259, 1998.

SOUZA, E. M. F.; **Influência da temperatura na dinâmica oscilatória da reação bromato-ácido oxálico-acetona-manganês(II) em batelada**. 2014. 24 f. Projeto final de curso (Graduação em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

WEIGT, H. R. **Oszillierende Chemilumineszenz bei Belousov-Zabotinskij-systemen mit 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, n. 8, p. 661 – 663, 1984.

WITTMANN, M.; STIRLING, P.; BÓDISS, J. **Temporary non-oscillatory states in the oxalic acid-acetone mixed substrate Belousov-Zhabotinskii Reaction**. Chemical Physics Letters, v. 141, n. 3, p. 241 -244, 1987.

ZAIKIN, A. N.; ZHABOTINSKY, A. M. **Concentration Wave Propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system**. Nature, v. 255, p. 535 – 537, 1970.