

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM FLUXO COM CÂMARA DE GRADIENTE E DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA: APLICAÇÃO À REACÇÃO ENTRE O VIOLETA DE CRISTAL E O IÃO HIDRÓXIDO

António C. L. Conceição* e Hermínio P. Diogo

Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal.

Recebido em 15/11/12; aceito em 1/2/13; publicado na web em 15/4/13

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS WITH FLOW GRADIENT CHAMBER AND SPECTROPHOTOMETRIC DETECTION: APPLICATION TO THE REACTION BETWEEN CRYSTAL VIOLET AND THE HYDROXIDE ION. A didactic experiment is proposed aimed to extend the Flow Injection Analysis (FIA) based methodology to the area of physical chemistry/chemical reactors for undergraduate labs. Our prime objective was to describe the use of a gradient chamber for determination of the rate constant for the reaction between crystal violet and the hydroxide ion. The study was complemented by determining the effect of temperature on the rate constant. The kinetic parameters, activation energy and reaction rate constant are determined based on an assumption of rate orders. The main didactic advantages of the proposed experimental set-up are the use of less reagents, contributing to a more environmental friendly experiment. The experiment illustrates also the reduction of associated errors and time by using automated analysis owing to decreased operator manipulation.

Keywords: kinetics experiments; gradient chamber; crystal violet.

INTRODUÇÃO

A presente proposta descreve uma experiência didática, na área de análise em fluxo, envolvendo uma combinação da técnica de multi-impulsão com câmara de gradiente. O trabalho envolve componente laboratorial como optimização de valores pelo uso de folha de cálculo, sendo considerada adequada para alunos finalistas do primeiro ciclo do ensino Universitário, nos cursos de Engenharia Química, Engenharia Biológica e Engenharia do Ambiente, que já tenham tido disciplinas introdutórias de Química Geral e Engenharia Química. O reduzido número de experimentos envolvendo análise em fluxo, motivou, no nosso Instituto, a introdução da experiência seguidamente descrita após o aproveitamento do equipamento existente e aquisição e/ou construção de pequenos componentes acessórios de baixo custo. O trabalho proposto tem a vantagem de envolver conceitos fundamentais de cinética química e de reatores químicos contínuos em estado estacionário e em estado não estacionário, a partir do uso de balanços mássicos e da utilização de equações diferenciais.

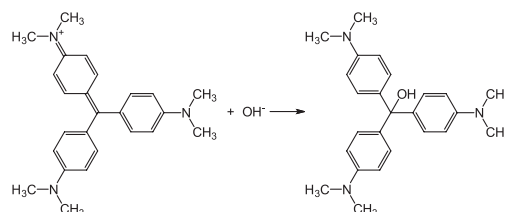
Tanto do ponto de vista académico, quanto do ponto de vista industrial, a obtenção de uma determinada substância pode ser melhor controlada, e pode ser favorecida, se a sua cinética for conhecida. A sua determinação requer fundamentalmente o conhecimento do declínio da concentração dos reagentes e/ou da concentração dos produtos. O principal objetivo deste artigo é a determinação dos parâmetros cinéticos (constante de velocidade, ordens parciais e ordem global) e da energia de ativação da reação entre o violeta de cristal e o íão hidróxido.

A experiência laboratorial proposta faz uso de uma metodologia de fluxo, sendo considerada uma evolução das técnicas de Análise por Injeção em Fluxo, FIA, cujos principais conceitos se encontram bem descritos nos trabalhos de B. F. Reis¹ e de F. R. P. Rocha.² A metodologia proposta consiste num sistema multi-impulsão³ com câmara de gradiente⁴ e deteção espectrofotométrica. A opção por este sistema de fluxo com micro bombas solenoide tem a vantagem destas últimas apresentarem um custo significativamente inferior ao das bombas peristálticas, terem um tamanho mais reduzido e de necessitarem de um menor volume de reagente, contribuindo para um

sistema económico e ambientalmente mais desejável. Este trabalho apresenta também a vantagem didática de expor os formandos aos conceitos básicos da automação da análise química quer ao nível de componentes e equipamentos quer ao nível da diminuição de erros, nomeadamente os atribuídos à intervenção contínua do operador. Tratando-se de alunos da área de engenharia pretende-se dar ênfase à vantagem de a análise ser realizada em tempo real (a deteção é feita com a amostra em movimento) muitas vezes imprescindível na área industrial com a consequente redução de tempo, de custos e de recursos humanos. Finalmente, caso se opte por utilizar uma bomba peristáltica de dois canais, em substituição das duas bombas solenoide, o sistema da Figura 1 não necessita de nenhuma outra adaptação. Neste caso basta alterar pontualmente o programa de controlo e aquisição para atuar o modo liga/desliga da bomba peristáltica.

A reação escolhida neste trabalho foi baseada no trabalho de Corsaro⁵ mas adaptada à análise em fluxo com a consequente automação da deteção. Neste contexto apresenta a vantagem de consumir menor volume de reagentes e de requerer menos tempo para executar a experiência, evitando a necessidade de recolher amostras do reator em intervalos de tempo determinados e medir-lhes a correspondente absorvância. Assim, por se tratar de uma técnica de fluxo, a absorvância pode ser registada de forma automática num arquivo de dados em função do tempo a partir de uma interface para um simples computador pessoal.

O violeta de cristal, $C_{25}H_{30}N_3Cl$, (também designado por violeta de genciana) é um composto iónico que, em solução aquosa, se dissocia nos íões $C_{25}H_{30}N_3^+$ e Cl^- . Como consequência da deslocalização electrónica observada no catião $C_{25}H_{30}N_3^+$ a solução apresenta a tonalidade violeta. Em presença de OH^- a espécie $C_{25}H_{30}N_3^+$ reage de acordo com o Esquema 1, originando um carbinol incolor.⁵



*e-mail: antonio.conceicao@ist.utl.pt

O facto de só o violeta de cristal absorver na região visível do espectro, com uma banda centrada nos 590 nm, permite utilizar a espectrofotometria de absorção molecular na região do visível para estudar a cinética da reacção. Note-se que a versatilidade da montagem descrita permite a sua utilização para substâncias que absorvam na região do UV, bastando para isso utilizar um espectrofotómetro que cubra essa região e usar uma célula de fluxo em quartzo.

Neste trabalho estudou-se a influência da concentração dos reagentes e da temperatura sobre a velocidade da reacção, mantendo a intensidade iónica constante, pela adição adequada de solução de cloreto de sódio. Todavia, considerando-se didacticamente relevante e havendo tempo laboratorial disponível, a presente montagem experimental permite efectuar estudos com variação de intensidade iónica. Os conceitos adquiridos pelos alunos após a realização desta experiência, nomeadamente as metodologias de fluxo, serão posteriormente desenvolvidos e utilizados em disciplinas mais avançadas como as de Métodos Instrumentais de Análise e de Reatores Químicos.

Equações cinéticas necessárias a este estudo

A variação da velocidade de uma reacção com as concentrações das espécies nela envolvida é quantificada pela chamada equação de velocidade.⁶ Esta exprime-se geralmente em termos da taxa de consumo de um dado reagente, ou de aparecimento de um produto, por unidade de tempo. Não está no âmbito deste artigo estudar em detalhe o mecanismo da reacção, mas apenas estamos interessados na reacção global envolvida. No caso da reacção de adição do ião hidróxido ao violeta de cristal, tratando-se de uma reacção envolvendo dois reagentes a equação de velocidade é expressa por:

$$-\frac{d[VC^+]}{dt} = K[VC^+]^\alpha [OH^-]^\beta \quad (2)$$

sendo $[VC^+]$ e $[OH^-]$ as concentrações do violeta de cristal e do ião hidróxido, α e β as ordens parciais correspondentes e K a constante de velocidade da reacção válida para uma dada temperatura e intensidade iónica.

Admitindo $\alpha = 1$ e aplicando o método do isolamento⁶ podemos escrever:

$$-\frac{d[VC^+]}{dt} = K'[VC^+] \quad (3)$$

sendo $K' \equiv K[OH^-]_0^\beta$ a constante de velocidade de pseudo primeira ordem e $[OH^-]_0$ a concentração inicial do ião hidróxido muito superior à concentração do violeta de cristal.

A constante de velocidade para intensidade iónica zero, K_0 , pode ser estimada relacionando K com K_0 ⁶ e recorrendo à equação de Davies:⁷

$$\log K_0 = \log K + 2A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (4)$$

em que I é a intensidade iónica da solução e A o coeficiente de Debye-Hückel que depende da temperatura absoluta, T , e da constante dieléctrica do solvente, D , de acordo com a equação:⁸

$$A = \frac{1,842 \times 10^6}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \quad (5)$$

Equações fundamentais do reator sem reacção química

Para deduzir as equações fundamentais da metodologia de fluxo

com câmara de gradiente⁴ faz-se uso do modelo do reator perfeitamente agitado⁹ e da Figura 1 para definir o que entra e o que sai do reator. Começa-se por fazer um balanço ao reator em estado estacionário (para $t \leq t_0$), o que entra é igual ao que sai:

$$F_2 [VC^+]_D = (F_1 + F_2) [VC^+]_0 \quad (6)$$

em que $[VC^+]_D$ representa a concentração do violeta de cristal à entrada do reator, $[VC^+]_0$ a concentração do violeta de cristal dentro do reator no instante inicial t_0 , F_1 o caudal da micro-bomba 1 e F_2 o caudal da micro-bomba 2. Rearranjando a Equação (6) obtém-se

$$[VC^+]_0 = \frac{F_2 [VC^+]_D}{(F_1 + F_2)} \quad (7)$$

O balanço ao reator em estado não estacionário (para $t > t_0$) inicia-se depois de rodar a válvula v (Figura 1) no instante $t = t_0$. Assim, não entra violeta de cristal no reator (passa a entrar no reator uma solução de cloreto de sódio) e a quantidade de violeta de cristal que sai é igual à acumulação (ou melhor à depleção).

$$-\frac{d[VC^+]}{dt} V = (F_1 + F_2) [VC^+]_t \quad (8)$$

em que V é o volume do reator e $[VC^+]_t$ a concentração do violeta de cristal no instante t .

Para resolver a equação anterior separam-se as variáveis e procede-se à sua integração. A constante de integração determina-se fazendo uso da condição inicial, isto é, para $t = t_0$ vem que $[VC^+]_t = [VC^+]_0$. Depois de resolver o logaritmo que aparece na equação integrada, temos:

$$[VC^+]_t = [VC^+]_0 \exp \left[\left(\frac{F_1 + F_2}{V} \right) (t_0 - t) \right] \quad (9)$$

Substituindo a Equação (7) e a lei de Beer na Equação (9), temos finalmente:

$$A_t = \frac{F_2 \varepsilon}{F_1 + F_2} [VC^+]_D \exp \left[\left(\frac{F_1 + F_2}{V} \right) (t_0 - t) \right] \quad (10)$$

em que ε é a absorvidade molar do violeta de cristal ao comprimento de onda de 590 nm e A_t a absorvância da solução dentro do reator num dado instante t .

Esta equação descreve a mistura na câmara de gradiente, sem reacção química, em função do tempo.

Equações fundamentais do reator com reacção química

Quando no reator (ou câmara de gradiente) entra o ião hidróxido e o violeta de cristal, na equação de balanço ao reator em estado estacionário, tem-se de acrescentar o termo correspondente à quantidade que reagiu. Como o que entra menos o que sai é igual ao que reagiu, pode-se então escrever:

$$F_2 [VC^+]_D - (F_1 + F_2) [VC^+]_0 = K' [VC^+]_0 V \quad (11)$$

Rearranjando a equação anterior obtém-se a concentração do violeta de cristal dentro do reator no instante inicial ($t = t_0$):

$$[VC^+]_0 = \frac{\frac{F_2}{V} [VC^+]_D}{\left(\frac{F_1 + F_2}{V} + K' \right)} \quad (12)$$

No balanço ao reator em estado não estacionário (para $t > t_0$ deixa de entrar violeta de cristal no reator, como descrito no tópico das **Equações fundamentais do reator sem reação química**) tem-se que a acumulação é igual ao que sai mais o que reagiu, pode-se então escrever:

$$- \frac{d[VC^+]}{dt} V = (F_1 + F_2)[VC^+]_r + K'[VC^+]_r V \quad (13)$$

A presente equação diferencial resolve-se de modo semelhante à Equação (8), neste caso obtém-se:

$$[VC^+]_r = [VC^+]_0 \exp\left[\left(\frac{F_1 + F_2}{V} + K'\right)(t_0 - t)\right] \quad (14)$$

Substituindo a Equação (12) e a lei de Beer na Equação (14), temos:

$$A_t = \frac{\frac{F_2}{V} [VC^+]_D \varepsilon}{\left(\frac{F_1 + F_2}{V} + K'\right)} \exp\left[\left(\frac{F_1 + F_2}{V} + K'\right)(t_0 - t)\right] \quad (15)$$

A equação descreve a mistura na câmara de gradiente, com reação química, em função do tempo.

Determinação do volume da câmara de gradiente e da constante de velocidade de pseudo primeira ordem através de um ajuste não linear

O volume da câmara de gradiente é calculado através de uma experiência de calibração (nas condições descritas no tópico das **Equações fundamentais do reator sem reação química**, experiência 1, Tabela 1, sem entrar hidróxido de sódio na câmara de gradiente) e de um ajuste não linear entre os valores de absorvância versus tempo medidos experimentalmente e os valores de absorvância calculados pela Equação (10). Começa-se por construir um algoritmo de cálculo semelhante ao construído no trabalho de Gonçalves e Conceição.¹⁰ Para isso define-se uma função desvio ao quadrado entre os valores de absorvância experimentais e calculados:

$$D^2 = (A_t^{\text{exp}} - A_t)^2 = \left(A_t^{\text{exp}} - \frac{F_2 \varepsilon}{F_1 + F_2} [VC^+]_D \exp\left[\left(\frac{F_1 + F_2}{V} + K'\right)(t_0 - t)\right] \right)^2 \quad (16)$$

em que A_t^{exp} representa a absorvância medida experimentalmente num dado instante t . Esta função depende de F_1 , F_2 , ε , $[VC^+]_D$, V , t_0 , A_t^{exp} e t . Assim, para se poder calcular a função, é necessário que se atribuam valores iniciais aos parâmetros a determinar, V e t_0 (t_0 é o tempo a partir do qual o violeta de cristal deixa de entrar na câmara de gradiente, desconhecido) sendo os restantes parâmetros conhecidos (foram previamente determinados). Os valores iniciais dos parâmetros V e t_0 são em seguida otimizados de forma a minimizar o valor da função D^2 , Figura 4S do material suplementar. O programa de otimização utilizado foi o Microsoft Excel Solver (Figura 2S do material suplementar) mas poderia ter sido qualquer outro programa de otimização como por exemplo o Matlab ou o Origin. Este procedimento é repetido para cada ponto da curva experimental, e no presente trabalho para abrir e fechar o Solver de forma automática utilizou-se a Macro otimização (Figura 3S do material suplementar).

A constante de velocidade de pseudo primeira ordem (K') determina-se com base em valores de absorvância versus tempo medidos experimentalmente (numa experiência em que entra hidróxido de

sódio e violeta de cristal na câmara de gradiente) e num algoritmo que utiliza uma função desvio ao quadrado obtido de forma semelhante à Equação (16), sendo os valores de absorvância (A_t) calculados com base na Equação (15).

$$D^2 = (A_t^{\text{exp}} - A_t)^2 = \left(A_t^{\text{exp}} - \frac{\frac{F_2}{V} [VC^+]_D \varepsilon}{\left(\frac{F_1 + F_2}{V} + K'\right)} \exp\left[\left(\frac{F_1 + F_2}{V} + K'\right)(t_0 - t)\right] \right)^2 \quad (17)$$

Esta função depende de F_1 , F_2 , ε , $[VC^+]_D$, V , t_0 , K' , A_t^{exp} e t . Assim, para se poder calcular a função, é necessário que se atribuam valores iniciais aos parâmetros a determinar, K' e t_0 sendo os restantes parâmetros conhecidos (V foi determinado na experiência de calibração usando a Equação (16)). Os valores iniciais dos parâmetros K' e t_0 são em seguida otimizados de forma a minimizar o valor da função D^2 , Figura 1S do material suplementar. Este procedimento é repetido de forma a utilizar todos os pontos da curva experimental.

Se os resultados experimentais se ajustarem bem à Equação (15) então a ordem da reação relativa ao violeta de cristal é unitária, isto é $\alpha = 1$.

Determinação da constante de velocidade

Para determinar a constante de velocidade, K , são necessários os dados de duas experiências com diferentes concentrações iniciais de ião hidróxido mas nas mesmas condições de temperatura e de intensidade iónica (experiência 2 e 3, Tabela 1). A concentração inicial do ião hidróxido está em grande excesso relativamente à concentração do ião violeta de cristal permanecendo aproximadamente constante no decorrer das experiências. A quantidade de ião hidróxido que entra na câmara de gradiente é aproximadamente igual à quantidade que sai. Assim podemos escrever:

$$[OH^-]_0 = \frac{F_1 [OH^-]_{ST}}{(F_1 + F_2)} \quad (18)$$

em que $[OH^-]_{ST}$ é a concentração do ião hidróxido na solução de trabalho de hidróxido de sódio (Soluções E₁ e F para as experiências 2 e 3 respetivamente) e $[OH^-]_0$ a concentração do ião hidróxido no interior da câmara de gradiente ($[OH^-]_{02}$ para a experiência 2 e $[OH^-]_{03}$ para a experiência 3).

Com base nos resultados das experiências 2 e 3 podemos determinar a constante de velocidade, K , e a ordem da reação relativa ao ião hidróxido, β , resolvendo um sistema de duas equações a duas incógnitas:

$$\begin{cases} K'_2 = K [OH^-]_{02}^\beta \\ K'_3 = K [OH^-]_{03}^\beta \end{cases} \quad (19)$$

em que, K'_2 e K'_3 se referem às experiências 2 e 3 respetivamente.

Energia de ativação e fator pré-exponencial

A variação da constante de velocidade com a temperatura, para intervalos de temperatura não muito largos (< 50 K), pode ser traduzida pela equação de Arrhenius:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (20)$$

sendo A o fator pré-exponencial, E_a representa a energia de ativação, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. A

linearização da Equação (20) permite estimar a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Foi preparada uma solução de violeta de cristal ou de violeta de genciana (CAS [548-62-9]) $7,35 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A solução de hidróxido de sódio, foi preparada por diluição de uma ampola de 0,1 mol (4,000 g) de hidróxido de sódio (CAS [1310-73-2]) de forma a obter uma solução aproximadamente 0,1 mol L⁻¹. A solução de hidróxido de sódio foi preparada em atmosfera de nitrogénio para evitar a carbonatação. A solução de cloreto de sódio 0,50 mol L⁻¹, usada para manter constante a intensidade iónica, foi preparada por dissolução de cloreto de sódio sólido com 99,5% de pureza. A partir destas soluções foram preparadas soluções de trabalho.

Solução D – Solução de violeta de cristal, $1,47 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em violeta de cristal e 0,010 mol L⁻¹ em cloreto de sódio.

Solução G – Solução de trabalho de cloreto de sódio, 0,010 mol L⁻¹.

Solução E₁ – Solução de trabalho de hidróxido de sódio, $3,94 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em hidróxido de sódio e aproximadamente 0,010 mol L⁻¹ em cloreto de sódio.

Solução E₂ – Solução de trabalho de hidróxido de sódio, $3,83 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em hidróxido de sódio e aproximadamente 0,010 mol L⁻¹ em cloreto de sódio.

Solução F – Solução de trabalho de hidróxido de sódio, $9,79 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

As soluções de trabalho de hidróxido de sódio foram tituladas com uma solução de ácido clorídrico de modo a obter a sua concentração rigorosa. Para estas titulações utilizou-se uma solução rigorosa de ácido clorídrico 0,0100 mol L⁻¹ preparada por diluição de uma ampola de 0,01 mol de ácido clorídrico (CAS [7647-01-0]) e aferida por titulação com um padrão primário.

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada ultrapura (18.2 MΩ cm a 25° C).

Instrumentação

A instrumentação encontra-se representada na Figura 1 com a descrição seguinte: **v** - Válvula solenoide de três vias¹¹ da NResearch, Ref. 161T031; **CG** - Câmara de gradiente de configuração cilíndrica e com cerca de 2 mL de volume interno contendo uma barra de agitação magnética. No exterior da câmara existe um espaço envolvente (**P**) para a circulação de um fluido de termostatização. A câmara e o espaço envolvente foram construídos de forma artesanal em vidro acrílico (perspex) para visualização do decorrer da experiência, Figura 5S do material suplementar; **B1**, **B2** - Micro-bombas solenoide¹² da Bio-chemValveInc., Boonton, NJ, USA, com um volume de pulso de 10 µL, Ref. 120 SP 1210-4TV; **T** - Termostato modelo M3, Lauda; **R1** e **R2** – Reatores (100 cm); **A** - Agitador magnético, modelo 649, Metrohm; **S** – Espectrofotómetro Sepctronic 20, Bausch & Lomb¹³ e célula de fluxo em quartzo, Hellma, Ref. 178.711-QS (poderia ter-se optado por uma célula de vidro em virtude de se estar a trabalhar na região do visível), com um caminho ótico de 1 cm; **Pt** - Termómetro de resistência de platina, Pt 1000, ligado a um aparelho de pH modelo 744, Metrohm; **C** - Computador tipo PC; **I** - Interface, Figura 6S do material suplementar, constituída por: Uma placa de aquisição e controle PC-LABCard modelo PCL-818L da Advantech Taiwan (inserida no computador), ligada a uma placa de terminais (externa) modelo PCLD-8115; uma placa *Cool Drive* da NResearch para atuar a válvula solenoide de três vias através de sinais TTL enviados pela PCL-818L, (esta placa também tem a função de evitar danificar a

válvula caso esta permaneça muito tempo na posição de ligada); um circuito artesanal feito com base no integrado ULN2003³ para atuar as Micro-bombas solenoide a partir de sinais TTL enviados pela PCL-818L; uma fonte de alimentação de 12 e 5 V para alimentar, respectivamente, a *Cool Drive* e o integrado ULN2003. Todos os tubos utilizados na montagem da Figura 1 são em Teflon com 0,8 mm de diâmetro interno (Ismatec, ref. IC0048).

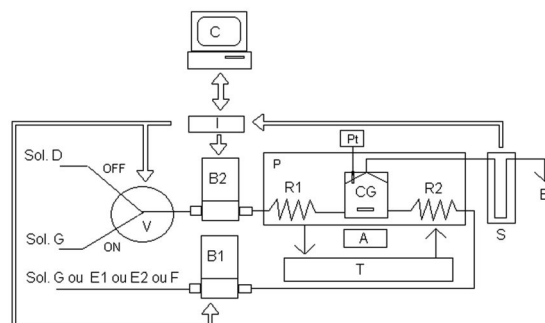


Figura 1. Representação esquemática do sistema de fluxo hifenizado, multi-impulsão com válvula de multi-comutação e com câmara de gradiente, utilizado na determinação da constante de velocidade do violeta de cristal. **B1** e **B2**: micro bombas solenoide; **R1** e **R2**: reatores (100 cm); **CG**: Câmara de gradiente; **v**: válvula solenoide; **A**: agitador eletromagnético; **T**: termostato; **P**: banho de termostatização; **Pt**: termómetro de platina, Pt1000; **S**: spectronic 20 adaptado para célula de fluxo e célula de fluxo; **I**: interface com base no integrado ULN2003, CoolDrive e PCL-818L; **C**: computador; **Sol.D**: solução de violeta de cristal; **Sol.G**: solução de cloreto de sódio; **Sol.E1**: solução de hidróxido de sódio, $3,94 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; **Sol.E2**: solução de hidróxido de sódio, $3,83 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; **Sol.F**: solução de hidróxido de sódio, $9,79 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; **E**: esgoto

As titulações potenciométricas utilizadas na aferição da solução de hidróxido de sódio foram efectuadas usando uma Bureta 665 Dosimat, Crison, um elétrodo de pH Crison Ref. 5015 e um medidor de pH Orion modelo 720A.

Descrição do sistema de fluxo e procedimento experimental

O sistema de fluxo utilizado (Figura 1) pode ser considerado uma hifenização de técnicas, pois resulta de uma combinação da técnica de multi-impulsão³ com uma câmara de gradiente,⁴ contendo ainda uma válvula característica dos sistemas multi-comutados. As micro-bombas solenoide, com um volume de pulso de 10 µL, debitam um caudal pulsado mas reprodutível. O caudal das bombas B1 e B2 foi determinado experimentalmente medindo o volume à saída da câmara de gradiente em função do tempo. Estas bombas funcionam com base em um diafragma que abre quando passa corrente no solenoide e fecha, por ação de uma mola, quando cessa a corrente. Variando a frequência de atuação da bomba é possível modificar o caudal.

Para o funcionamento das micro-bombas é necessária uma interface, Figura 6S do material suplementar, que fornece um pulso de 12 V de onda quadrada durante 150 ms. As micro-bombas solenoide usadas são unidireccionais pelo que evitam o retorno do fluido.

A solução D ou G é impulsionada pela micro-bomba solenoide, B2, dependendo da posição da válvula de comutação, v. Com base num programa simples, adaptado no nosso laboratório, foi possível controlar as micro-bombas, a válvula e fazer aquisição de dados de absorvância (através do conversor analógico-digital da placa PCL-818L) em função do tempo. Com a micro-bomba solenoide, B1, é impulsionada a solução G, ou E ou F dependendo da determinação que se pretende efetuar.

O reator ou câmara de gradiente, CG (Figura 5S material suplementar), encontra-se termostaticado juntamente com os tubos de entrada dos reagentes na câmara (R1 e R2) para que tanto a câmara como as soluções que nela entram se encontrem à mesma temperatura.

Procedimento para a determinação da constante de velocidade

Neste parágrafo descreve-se o procedimento experimental para efetuar as experiências utilizando o sistema de fluxo da Figura 1. Começamos por definir as condições experimentais no programa de controlo e aquisição consoante a experiência que se deseja realizar. Nas experiências que envolvem a determinação da constante K' a posição inicial da válvula é desligada, as micro-bombas funcionam do princípio ao fim da experiência com um caudal pulsado correspondente a ciclos de 0,15 s ligado e 3 s desligado. Desta forma entra na câmara de gradiente a solução D, através da micro-bomba B2 e a solução E1 ou E2 ou F através da micro-bomba B1. Ao fim do tempo suficiente para atingir a fase estacionária a válvula roda para a posição ligada sendo, em simultâneo, iniciada a aquisição de dados. Com a válvula na posição ligada entra na câmara de gradiente a solução G, através da micro-bomba B2. A entrada pela micro-bomba B1 não é alterada. Decorrido o tempo necessário para que praticamente todo o violeta de cristal saia da câmara de gradiente termina a aquisição de dados. Uma das versatilidades do programa é a de permitir ainda a visualização gráfica da absorvância em função do tempo no monitor do computador em tempo real.

A realização de uma experiência de calibração permite a determinação do volume da câmara de gradiente. Para esta experiência as condições experimentais no programa de controlo e aquisição são as mesmas, mas agora a solução aspirada pela micro-bomba B1 é a solução G.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O programa de controlo e aquisição permite armazenar os dados das experiências (A_i^{exp} ; t) num ficheiro de dados. Posteriormente o conteúdo de cada um destes ficheiros é importado para a folha de

cálculo (por ex. Microsoft Excel) sendo determinadas as constantes de velocidade, K' , e o volume da câmara de gradiente, V , utilizando os algoritmos descritos na introdução, Figura. 1S e Figura. 4S do material suplementar. Os resultados destes cálculos encontram-se resumidos na Tabela 1.

A Figura 7S do material suplementar mostra a concordância, $\Sigma D^2 = 3,04 \times 10^{-12}$, entre os valores experimentais, A_i^{exp} , obtidos na experiência 1, e os valores calculados, A_i , utilizando a folha de cálculo da Figura. 4S do material suplementar, para a estimativa do volume da Câmara de gradiente, $V = 1,9 \pm 0,1 \text{ cm}^3$.

A Figura 8S do material suplementar é uma representação gráfica dos valores de absorvância experimentais e calculados correspondentes à experiência 2. A concordância entre os valores experimentais e calculados é excelente, a julgar pelo valor do somatório dos desvios ao quadrado, $\Sigma D^2 = 1,49 \times 10^{-16}$. Nesta experiência o valor obtido para a constante de velocidade de pseudo primeira ordem foi de $0,018 \pm 0,006 \text{ min}^{-1}$ para a temperatura de $25,4^\circ \text{C}$ e intensidade iónica de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas experiências 3 a 5 da Tabela 1 foram calculados valores da constante de velocidade K' para outras condições experimentais, experiência 3 para a mesma temperatura variando a concentração de ião hidróxido e para as experiências 4 e 5 variando a temperatura, com o objetivo de estimar os valores para a energia de ativação e fator pré-exponencial.

Com base nos resultados das experiências 2 a 5 da Tabela 1 calcularam-se os parâmetros que se encontram na Tabela 2 tais como a constante de velocidade K válida para uma dada intensidade iónica e temperatura, a energia de ativação para a reação e o fator pré-exponencial da lei de Arrhenius. As constantes de velocidade válidas para intensidade iónica zero, K_0 , foram determinadas para cada temperatura com base no valor de K e de I utilizando a Equação (4). A constante de velocidade para intensidade iónica zero e $25,4^\circ \text{C}$ de temperatura está em boa concordância com o valor publicado na Referência 5 para a mesma intensidade iónica e temperatura.

Em ensaios cinéticos com a câmara de gradiente o caudal utilizado é um fator determinante na precisão com que é determinada a constante de velocidade da reação. Para que se consiga determinar

Tabela 1. Parâmetros experimentais e parâmetros obtidos através das curvas de absorvância em função do tempo. Os valores foram obtidos usando os algoritmos de cálculo desenvolvidos neste trabalho

Experiência	n*	T (°C)	[OH] _{ST}	ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	V (mL)	ΣD^2	Caudal (mL min ⁻¹)		I (mol L ⁻¹)
							F_1	F_2	
1	45	25,1		80000±1000	1,9±0,1	3,04x10 ⁻¹²	0,21	0,26	0,010
				[OH] ₀	K' (min ⁻¹)				
2	42	25,4	3,94x10 ⁻³	1,76x10 ⁻³	0,0177 ± 0,0063	1,49x10 ⁻¹⁶			
3	38	25,4	9,79x10 ⁻³	4,37x10 ⁻³	0,0405 ± 0,0047	9,33x10 ⁻¹⁷			
4	69	31,0	3,83x10 ⁻³	1,71x10 ⁻³	0,0283 ± 0,0074	4,03x10 ⁻¹⁷			
5	69	35,4	3,83x10 ⁻³	1,71x10 ⁻³	0,0396 ± 0,0082	1,63x10 ⁻¹⁷			

*Nº de pontos experimentais.

Tabela 2. Parâmetros calculados com base nas experiências 2 a 5 da tabela 1 – K : constante de velocidade válida nas condições de intensidade iónica e de temperatura do presente trabalho; K_0 : constante de velocidade válida para intensidade iónica zero; E_a : energia de ativação para a reação; A : fator pré-exponencial da lei de Arrhenius

T (°C)	D^*	A^{**} (L mol ⁻¹)	K (I=0,010) (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	K_0 (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E_a (J mol ⁻¹)	A (L mol ⁻¹ min ⁻¹)
25,4	78,26	0,5157	10,1±3,6	12		
31,0	76,28	0,5212	16,6±4,3	21	6,3x10 ⁴	1,1x10 ¹²
35,4	74,75	0,5258	23,2±4,8	29		
Temperatura Ambiente				11,9***		

*Constante dielétrica do solvente, $D = 7,409 \times 10^{-04} x T^2 - 3,962 \times 10^{-1} x T + 8,785 \times 10^1$. **Coeficiente de Debye-Hückel. *** Valor retirado da referência 5.

o parâmetro K' , utilizando-se a Equação (15), é necessário que o seu valor não seja desprezável face ao valor de $\frac{F_1 + F_2}{V}$. O caudal utilizado neste trabalho, $0,47 \text{ mL min}^{-1}$, foi escolhido de modo a ser o valor máximo de caudal com o qual ainda se consegue uma precisão razoável no valor da constante de velocidade determinada.

CONCLUSÕES

Apresentou-se uma proposta de trabalho didático que envolve o acoplamento de diversos equipamentos de laboratório e pequenas interfaces electrónicas facilmente adquiridas em lojas de electrónica e que será certamente interessante para a introdução de conceitos de cinética química e de reatores em disciplinas de graduação. Os conceitos básicos associados à análise em fluxo, a sua extensão na combinação da técnica de multi-impulsão com câmara de gradiente, e a sua aplicação a uma reação química permitindo a estimativa de parâmetros cinéticos como a ordem e constante de velocidade, são as principais vantagens do trabalho proposto. Os resultados obtidos para a constante de velocidade estão em boa concordância com os indicados no trabalho do Corsaro⁵. Todavia a metodologia apresentada é mais rápida, reduz o consumo de reagentes e permite a automatização nas medidas melhorando a sincronização da medida da absorvância com a medida do tempo, mitigando, assim, eventuais erros associados ao operador. O tratamento de resultados utilizando folha de cálculo com opção de otimização é outra mais valia associada ao trabalho apresentado.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar está disponível em <http://quimicanova.sbgq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre e é constituído pelas Figuras 1S a 8S.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento dado a este trabalho pela FCT através do projeto PEst-OE/QUI/UI0100/2011.

REFERÊNCIAS

1. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Kronka, E. A. M.; *Quim. Nova* **1989**, *12*, 82.
2. Rocha, F. R. P.; Martelli, P. B.; Reis, B. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 119.
3. Santos, J. L. M.; Ribeiro, M. F. T.; Dias, A. C. B.; Lima, J. L. F. C.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *600*, 21.
4. Conceição, A. C. L.; Santos, M. M. C.; Gonçalves, M. L. S. S.; Santos, F. J. V.; *Talanta* **2000**, *50*, 1245.
5. Corsaro, G.; *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 48.
6. Laidler, K. J.; *Chemical Kinetics*, 3rd ed., Harper & Row: New York, 1987.
7. Harris, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*, 7th ed., Freeman: New York, 2007.
8. Enke, C. G.; *The Art and Science of Chemical Analysis*, Wiley: New York, 2001.
9. Lemos, F.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; *Reactores Químicos*, IST Press: Lisboa, 2002.
10. Gonçalves, E. M.; Conceição, A. C. L.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1074.
11. <http://www.nresearch.com/>, acessada em Abril 2013.
12. <http://www.biochemfluidics.com/>, acessada em Abril 2013.
13. http://en.wikipedia.org/wiki/Spectronic_20, acessada em Abril 2013.

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM FLUXO COM CÂMARA DE GRADIENTE E DETEÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA: APLICAÇÃO À REAÇÃO ENTRE O VIOLETA DE CRISTAL E O IÃO HIDRÓXIDO

António C. L. Conceição* e Hermínio P. Diogo

Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal.

Material Suplementar

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
2	Experiência 2				Concentração	K'		(Bomba 1 +	Bomba 2)/V =	
3	Concentração	FB2	Caudais	Concentração	da solução E	na câmara de	Média da	Constante	o =	
4	da solução D	0,26 (mL.min ⁻¹)	Bomba 1	(mol.L ⁻¹)	gradiente	(min ⁻¹)	Desvio	padrão	0,247368421	
5	ε =	1,47E-05	Bomba 2	2,10E-01	3,94E-03 (mol.L ⁻¹)		1,770E-02	0,00628281	K =	
6	Absorvividade V =	4,70E-01							Constante de	
7	molar	Volume da					t ₀ =	1,0E+01	3,57E+00	
8	(L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	celula (mL)					Média do	o =	ΣD ² =	
9	8,00E+04	1,9					tempo inicial	Desvio	Somatório	
10							(min ⁻¹)	padrão	dos desvios	
11							5,000E+00	0,000403237	ao quadrado	
12									1,4939E-16	
13	Células com fórmulas:									
14										
15	E6 =	MÉDIA(F41:F83)			G5 =	DESVPAD(F41:F83)			G12 =	
16	H3 =	C7EB10			H2 =	DESVPAD(G41:G83)				
17	H41 =	(((\$B3:\$B\$10)*\$A35*\$A\$10)/(\$C37:\$E\$10)+F41)*EXP(((\$C37:\$E\$10)+F41)*(\$G41-C41))			I41 =	(E41+H41)^2				
18	I8 =	G9E6								
19										
20										
21										
22					Eixo dos yy	K' (min ⁻¹)	t ₀ (min) =	Eixo dos yy	DZ =	
23					(1ª série)	Constante de	tempo inicial (2ª série)	Desvios	ao quadrado	
24					A _{exp} =	Absorvância	A _{exp} =	Absorvância		
25					experimental	calculada	calculada			
26										
27					0,053	0,527869777				
28					0,3025	0,593814796				
29					1,493666667	0,58423063				
30					1,813333333	0,589894796				
31					2,336166667	0,579290033				
32					2,760833333	0,594604899				
33					3,026333333	0,576296859				
34					3,1325	0,579809552				
35					3,238666667	0,585036227				
36					3,345	0,573788505				
37					3,451666667	0,589333403				
38					3,745833333	0,582083483				
39					4,436166667	0,590481713				
40					4,967	0,588020668				
41					5,393333333	0,589571712	1,27E-02	5,000E+00	5,589E-01	
42					5,445	0,547044658	1,45E-02	5,000E+00	5,470E-01	
43					5,498	0,5589636	6,43E-03	5,000E+00	5,593E-01	
81					12,29416667	0,08457583	2,11E-02	5,000E+00	8,458E-02	
82					12,34716667	0,081229794	2,34E-02	5,000E+00	8,133E-02	
83					12,40033333	0,082295149	2,08E-02	5,000E+00	8,238E-02	

Figura 1S. Folha de cálculo em Microsoft Excel para calcular a constante de velocidade, K', utilizando os dados da experiência 2, t: A_{exp}

```

Sub Optimizar ()
    ' Optimizar Macro
    Range("I41").Select
    SolverOk SetCell:="$I$41", MaxMinVal:=2, ValueOf:=0, ByChange:="$F$41:$G$41"
    SolverSolve True
    Range("I42").Select
    SolverOk SetCell:="$I$42", MaxMinVal:=2, ValueOf:=0, ByChange:="$F$42:$G$42"
    SolverSolve True
    Range("I43").Select
    SolverOk SetCell:="$I$43", MaxMinVal:=2, ValueOf:=0, ByChange:="$F$43:$G$43"
    SolverSolve True
    .
    .
    Range("I86").Select
    SolverOk SetCell:="$I$86", MaxMinVal:=2, ValueOf:=0, ByChange:="$F$86:$G$86"
    SolverSolve True
    
```

Figura 3S. Macro criada para abrir e fechar o Microsoft Excel Solver de forma automática e otimizar o valor dos parâmetros correspondentes às células no intervalo I41:I83

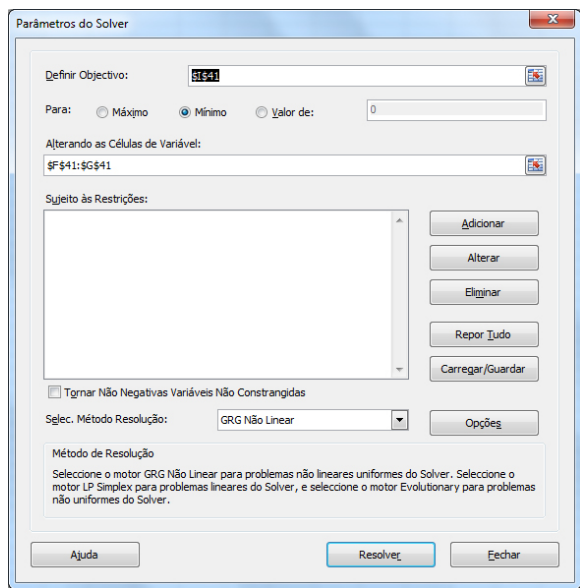


Figura 2S. Parâmetros do Microsoft Excel Solver utilizados nas otimizações

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
2	Experiência de calibração									
3						V =	σ =			
4	Caudais (mL.min ⁻¹)	Bomba 2	Concentração	da solução D	Absorvividade	Média do Volume	Desvio			
5	0,260	0,47	(mol.L ⁻¹)	1,47E-05	molar	da célula (mL)	padrão		Somatório	
6					79937,29577	1,655E+00	0,130936289		dos desvios	
7									ao quadrado	
8						t ₀ (min) =	Desvio		SD ²	
9						Tempo inicial	padrão		3,04817E-12	
10							2,463389432		0,11744293	
11										
12										
13										
14										
15										
16										
17										
18										
19										
20	Células com fórmulas:									
21										
22	E8 =	MÉDIA(D33:D40)/D7*(A6/B6)	F6 =	MÉDIA(F41:F86)	G6 =	DESVPAD(F41:F86)	G10 =	MÉDIA(G41:G86)		
23	H10 =	DESVPAD(G41:G86)	H41 =	(((\$A\$5*\$E\$8*\$D\$7)/\$B\$5)*EXP((\$B\$6/F41)*(G41-B41))			I9 =	SCM(A141:I86)		
24	I41 =	(D41+H41)^2								
25										
26										
27										
28					Eixo dos yy			Eixo dos yy		
29					(1ª série)			(2ª série)		
30					A _{exp} =	V (mL) =	t ₀ (min) =	A _{exp} =	D ² =	
31					Tempo	Volume da	Tempo	Absorvância	Desvios	
32					experimental	celula	inicial	calculada	ao quadrado	
33					0,053166667	0,5496364				
34					0,302566667	0,642735239				
35					1,278333333	0,657770821				
36					1,491333333	0,64968219				
37					1,703666667	0,640027992				
38					1,916	0,648316759				
39					2,1285	0,653804211				
40					2,340833333	0,655026436				
41					2,553166667	0,634598134	2,00E+00	2,450905661	6,35E-01	
42					2,7655	0,643964913	2,03E+00	2,722249671	6,44E-01	
43					2,978	0,600897852	2,03E+00	2,637823963	6,01E-01	
84					9,137	0,113673435	1,80E+00	2,441177037	1,14E-01	
85					9,19	0,109638792	1,78E+00	2,435333229	1,10E-01	
86					9,243166667	0,106652207	1,77E+00	2,432108511	1,07E-01	

Figura 4S. Folha de cálculo em Microsoft Excel para calcular o volume da câmara de gradiente, V, utilizando os dados da calibração (experiência 1), t: A_{exp}

*e-mail: antonio.conceicao@ist.utl.pt

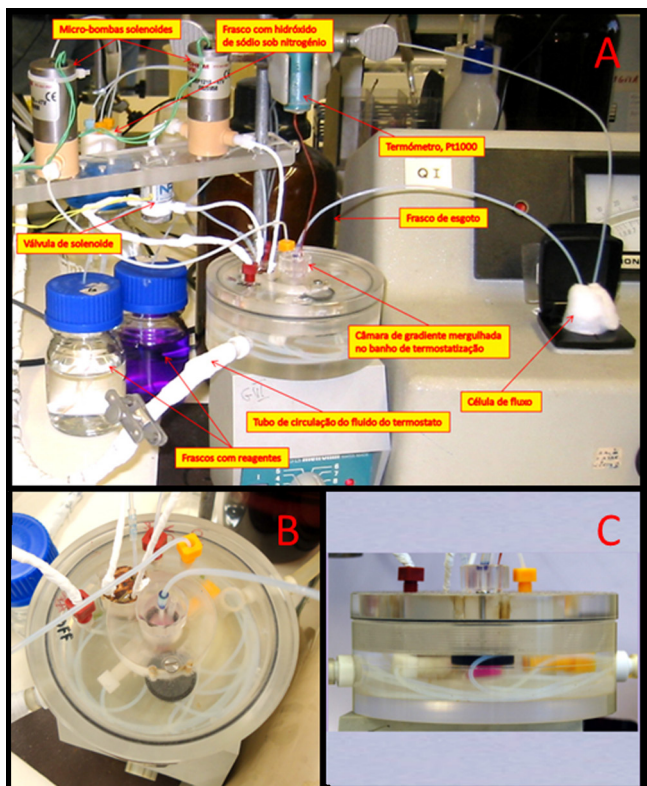


Figura 5S. Foto da montagem utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos (A). Vista de topo (B) e frontal (C) do conjunto câmara de gradiente e câmara de termostatização

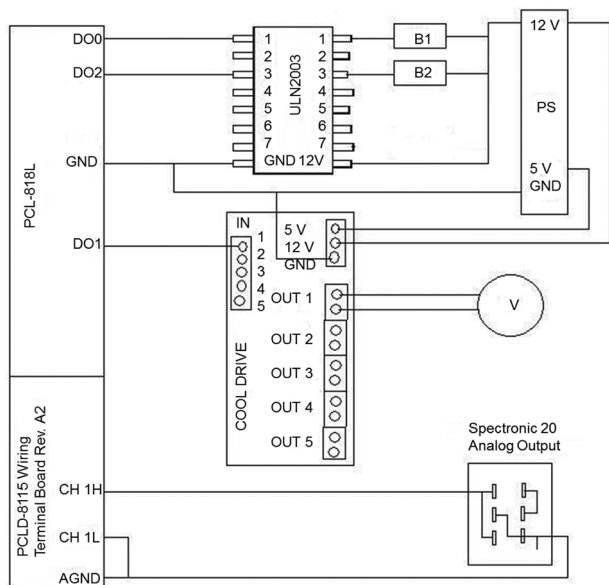


Figura 6S. Diagrama dos diferentes componentes do sistema de controle e aquisição. B1 e B2: micro bombas solenoides; v: válvula solenóide; PS: fonte de alimentação

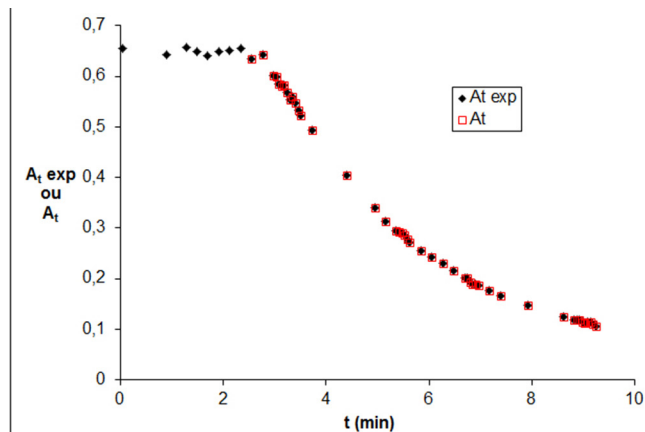


Figura 7S. Valores das absorvâncias observadas, A_t^{exp} , e calculadas, A_t , em função do tempo, t . Dados correspondentes à folha de cálculo da Figura 4S

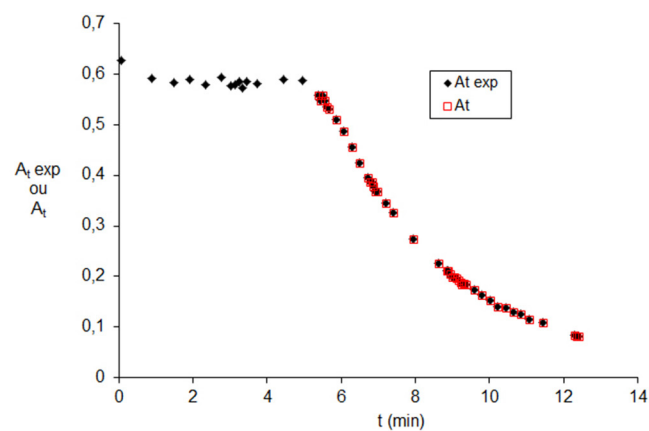


Figura 8S. Valores das absorvâncias observadas, A_t^{exp} , e calculadas, A_t , em função do tempo, t . Dados correspondentes à folha de cálculo da Figura 1S