

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.

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 <sup>-1</sup> )	Bomba 1	(mol.L <sup>-1</sup> )	gradiente	(min <sup>-1</sup> )	Desvio	padrão	0,247368421	
5	ε =	1,47E-05	Bomba 2	2,10E-01	3,94E-03 (mol.L <sup>-1</sup> )	1,770E-02	0,00628281	K =	Constante de	
6	Absorvidade V =	4,70E-01						velocidade	o =	
7	molar	Volume da					t <sub>0</sub> =	1,0E+01	3,57E+00	
8	(L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	celula (mL)					Média do	o =	ΣD <sup>2</sup> =	
9	8,00E+04	1,9					tempo inicial	Desvio	Somatório	
10							(min <sup>-1</sup> )	padrão	dos desvios	
11							5,000E+00	0,000403237	ao quadrado	
12									1,4939E-16	
13	Células com fórmulas:									
14										
15	E6 =	MÉDIA(D5	F5 =	MÉDIA(F41F83)	G5 =	DESVPAD(F41F83)	G12 =	MÉDIA(G41G83)		
16	H3 =	C7/B10	H8 =	F5E6	H12 =	DESVPAD(G41G83)				
17	H41 =	(((\$B3:\$B10)*\$A35*\$A10)/(\$C37:\$E10)+F41)*EXP(((C37:\$E10)+F41)*(G41-C41))	I3 =	SCMA(A41I83)	I41 =	(E41+H41)^2				
18	I8 =	G9E6								
19										
20										
21										
22					Eixo dos yy	K' (min <sup>-1</sup> )	t <sub>0</sub> (min) =	Eixo dos yy	DZ =	
23					(1ª série)	Constante de	tempo inicial (2ª série)	Desvios	ao quadrado	
24					A <sub>exp</sub> =	velocidade	A <sub>exp</sub> =	Absorvância		
25					Eixo dos xx	Absorvância	calculada			
26					t (min)	experimental				
27					Tempo	0,053	0,527869777			
28						0,3025	0,593814796			
29						1,493966667	0,58423063			
30						1,813333333	0,589894796			
31						2,336166667	0,579290033			
32						2,760833333	0,594604899			
33						3,026333333	0,576298959			
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	
42						5,445	0,547044658	1,45E-02	5,000E+00	
43						5,498	0,5589636	6,43E-03	5,000E+00	
81						12,29416667	0,08457583	2,11E-02	5,000E+00	
82						12,34716667	0,081229794	2,34E-02	5,000E+00	
83						12,40033333	0,082295149	2,08E-02	5,000E+00	

Figura 1S. Folha de cálculo em Microsoft Excel para calcular a constante de velocidade, K', utilizando os dados da experiência 2, t: A<sub>exp</sub>

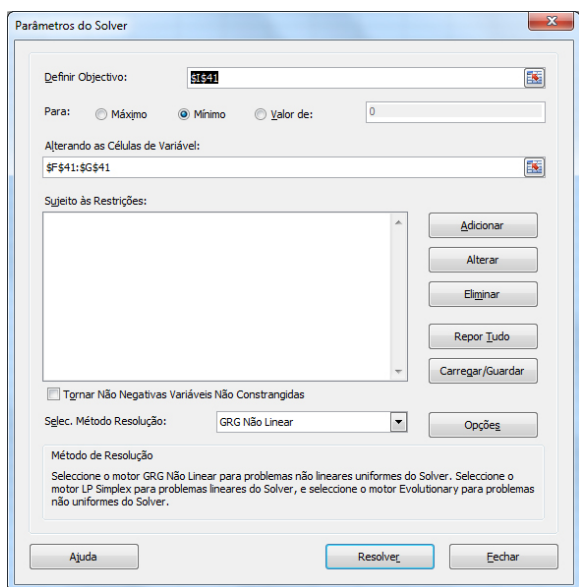


Figura 2S. Parâmetros do Microsoft Excel Solver utilizados nas otimizações

```

Sub Otimizar ()
    ' Otimizar 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
    
```

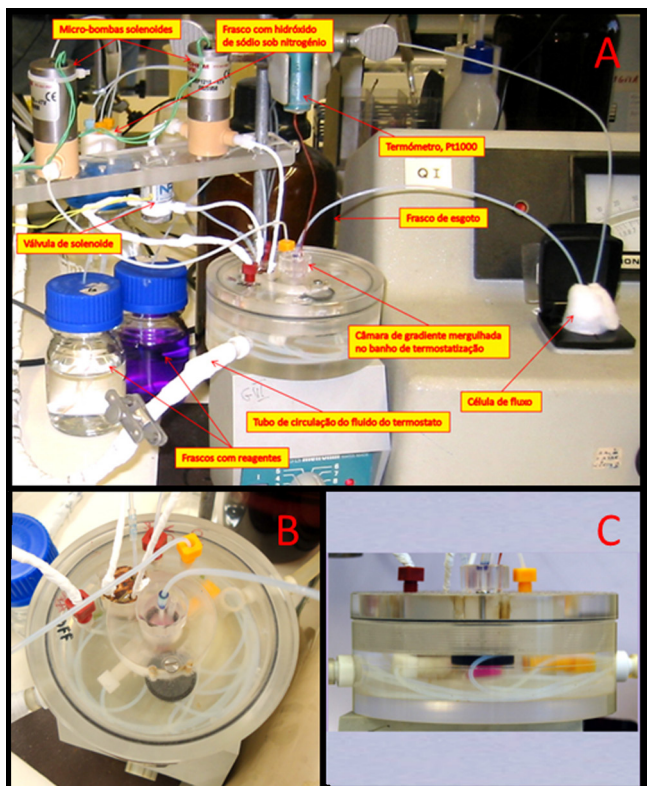
Figura 3S. Macro criada para abrir e fechar o Microsoft Excel Solver de forma automática e otimizar o valor dos parâmetros correspondentes às células no intervalo I41:I83

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
2	Experiência de calibração									
3						V =	o =			
4	Caudais (mL.min <sup>-1</sup> )	Bomba 2	Concentração	da solução D	Absorvidade	Média do Volume	Desvio			
5	0,260	0,47	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,47E-05	molar	da célula (mL)	padrão	Somatório		
6					79937,29577	1,655E+00	0,130936289	dos desvios		
7								ao quadrado		
8								SD <sup>2</sup>		
9								3,04817E-12		
10										
11										
12										
13										
14										
15										
16										
17										
18										
19										
20	Células com fórmulas:									
21										
22	E8 =	MÉDIA(D33:D40)	D7*(A6/B6)	F6 =	MÉDIA(F41F86)	G6 =	DESVPAD(F41F86)	G10 =	MÉDIA(G41G86)	
23	H10 =	DESVPAD(G41G86)	H41 =	(((\$A\$5*\$E\$8*\$D\$7)/\$B\$5)*EXP((\$B\$9F41)*(G41-B41))				I9 =	SCMA(A41I86)	
24	I41 =	(D41+H41)^2								
25										
26										
27										
28					Eixo dos yy			Eixo dos yy		
29					(1ª série)			(2ª série)		
30					A <sub>exp</sub> =	V (mL) =	t <sub>0</sub> (min) =	Absorvância	D <sup>2</sup> =	
31					Tempo	Volume da	Tempo	calculada	Desvios	
32					t (min) =	celula	inicial	ao quadrado		
33					0,053166667	0,65496364				
34					0,302566667	0,642735239				
35					1,278833333	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	

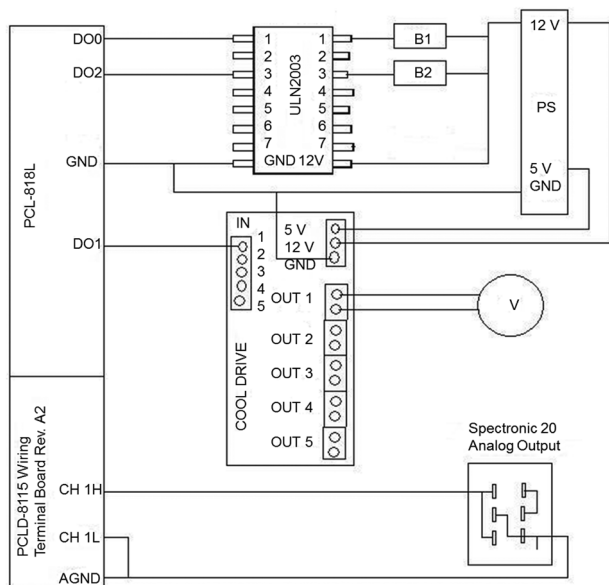
Figura 4S. Folha de cálculo em Microsoft Excel para calcular o volume da câmara de gradiente, V, utilizando os dados da calibração (experiência 1), t: A<sub>exp</sub>

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

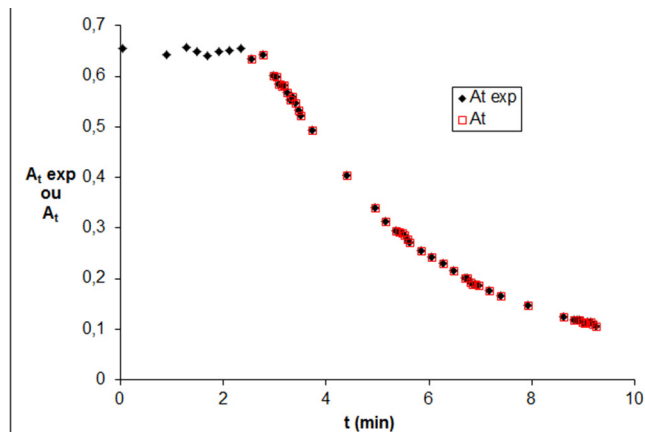
Material Suplementar



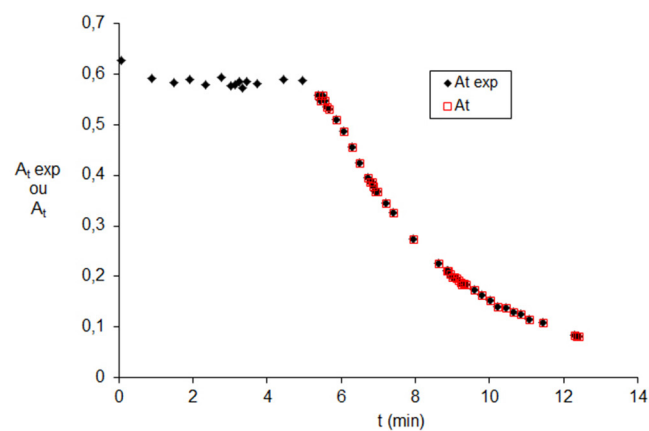
**Figura 5S.** Foto da montagem utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos (A). Vista de topo (B) e frontal (C) do conjunto câmara de gradiente e câmara de termostatização



**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