

Ispitivanje uticaja ultrazvuka na karakteristike evolucije Briggs-Rauscher oscilatornog sistema u funkciji temperature i koncentracije IO_3^- jona

Promena dominantnih reakcionih puteva u toku odigravanja oscilatornih reakcija, kao odgovor na promene uslova u kojima se reakcija ostvaruje, otvara mogućnost primene ovih reakcija kao matrica u ispitivanju prirode sonohemijskih efekata. U ovom istraživanju ispitan je uticaj ultrazvuka na karakteristike evolucije Brigs-Rošer (Briggs-Rauscher, BR) oscilatornog sistema u funkciji promene temperature i koncentracije IO_3^- jona u sistemu. Kao reprezentativni kinetički parametri analizirani su: predoscilatorni period, dužina oscilograma, broj oscilacija i frekvencija oscilovanja. Na osnovu temperaturne zavisnosti određivanih parametara izračunata je energija aktivacije posmatranog procesa. Rezultati istraživanja pokazuju da se promene temperature i koncentracije IO_3^- jona, kao i dejstvo ultrazvuka, odražavaju na karakteristike evolucije BR sistema. Povećanje koncentracije IO_3^- jona smanjuje broj oscilacija unutar sistema, predoscilatorni period i dužinu oscilograma. Promena temperature nema uticaja na broj oscilacija sistema. Povišenje temperature dovodi do smanjenja predoscilatornog perioda, kao i dužine oscilograma. Utvrđeno je postojanje promene kinetičkih parametara reakcionog sistema pod dejstvom ultrazvuka. Ultrazvuk ne povećava frekvenciju oscilovanja sistema, snižava predoscilatorni period, prosečno vreme trajanja pojedinačne oscilacije, kao i dužinu oscilograma, dok ne utiče značajno na broj oscilacija. Ultrazvuk ne uslovljava značajnu promenu energije aktivacije unutar predoscilatornog perioda, dok u toku oscilacija znatno smanjuje energiju aktivacije posmatranog sistema.

Uvod

Ultrazvuk je mehanički talas frekvencije veće od 20 kHz, što je iznad gornjeg praga detekcije ljudskog uha. Zbog karakterističnih efekata koje izaziva u kondenzovanoj fazi, našao je široku primenu u hemijskoj praksi. Priroda sonohemijskih efekata unutar tečnosti zasnovana je na fenomenu

Jovana Milić (1988),
Petrovac na Mlavi,
Kamenovo BB,
učenica 4. razreda
Požarevačke gimnazije

Dušan Kolarski
(1988), Kovin, Sonje
Marinković 6/16,
učenik 4. razreda
Gimnazije u Smederevu

MENTOR:
Igor Pašić,
dipl. fizikohemičar

akustičke kavitacije. Iako ultrazvučni talasi pokazuju širok spektar primene, pravi mehanizam indukcije kavitacionih jezgara još uvek nije detaljno ispitan zbog nedostatka pogodnog mernog sistema za praćenje prirode dejstva ultrazvuka na različite sisteme (Trevena 1987).

Oscilatorne reakcije predstavljaju rezultat multistabilnosti sistema. Karakteriše ih postojanje dva ili više stabilnih stacionarnih stanja između kojih sistem osciluje. Takvi sistemi obavezno sadrže povratnu spregu, odnosno autokatalitički ili autoinhibitorni reakcioni korak. Najpoznatiji homogeni oscilatori su oksihalogeni oscilatorni sistemi: Bray-Liebhafsky (BL), Belousov-Zhabotinsky (BŽ) i Briggs-Rauscher (BR) oscilator, koji predstavlja hibrid dva prethodno navedena oscilatora (BL i BŽ) (Kolar-Anić *et al.* 2004).

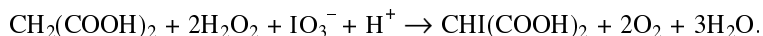
Promena dominantnih reakcionih puteva u toku odigravanja oscilatornih reakcija, kao odgovor na promene uslova u kojima se reakcija ostvaruje, otvara mogućnost primene ovih reakcija kao matrica u ispitivanju prirode sonohemijjskih efekata.

Cilj ovog istraživanja bio je ispitivanje uticaja ultrazvuka na karakteristike evolucije Brigs-Rošer (*Briggs-Rauscher*, BR) oscilatornog sistema u funkciji promene temperature i koncentracije IO_3^- jona u sistemu. Kao reprezentativni kinetički parametri analizirani su predoscilatorni period, dužina oscilograma, broj oscilacija, frekvencija oscilovanja i energija aktivacije posmatranog sistema i funkcija. Na osnovu temperature zavisnosti određenih kinetičkih parametara izračunata je energija aktivacije procesa.

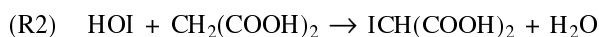
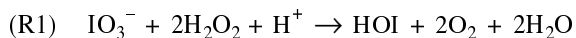
Teorijske osnove

Matrični BR sistem

BR oscilatorna reakcija predstavlja manganom katalizovanu oksidaciju malonske kiseline smešom vodonik-peroksida i IO_3^- jona u kiseloj sredini:



Mehanizam BR reakcije može se predstaviti pomoću dva osnovna reakciona koraka (R1 i R2) (Turanui 1991).



Prvi reakcioni korak regulisan je koncentracijom I^- jona a odvija se kroz dva reakciona puta, kojima je ostvarena oscilatornost u sistemu.

U toku odigravanja reakcije dolazi do izdvajanja joda kao jednog od intermedijera. Nastali jod reaguje sa prisustnim jodidnim jonima gradeći I_3^- jone. Ako je u sistemu prisutan škrob, dolazi do građenja inkluzionog

kompleksa karakteristične indigo plave boje. Na osnovu periodične promene boje reakcione smeše moguće je pratiti evoluciju sistema.

Sonohemijski efekti

Kavitacija je jedan vid ostvarenja metastabilnog stanja tečnosti, a predstavlja fenomen stvaranja mehura sniženog pritiska unutar same tečnosti (Suslick 1989). Iako postoje brojna istraživanja vezana za proces nastajanja kavitacije u tečnosti, još uvek nije detaljno poznat mehanizam ovog fenomena (Trevena 1987).

Priroda ultrazvučnih talasa rezultira pojavom različitih sonohemijskih efekata (Suslick 1989): povećanje reaktivnosti metalnih katalizatora, povećanje brzine odvijanja određenih reakcija, povećanje prinosa određenih reakcija, promena reakcionog toka u određenim reakcionim sistemima, sonoluminiscentni efekti, sonohemijsko emulgatorsko dejstvo i dr.

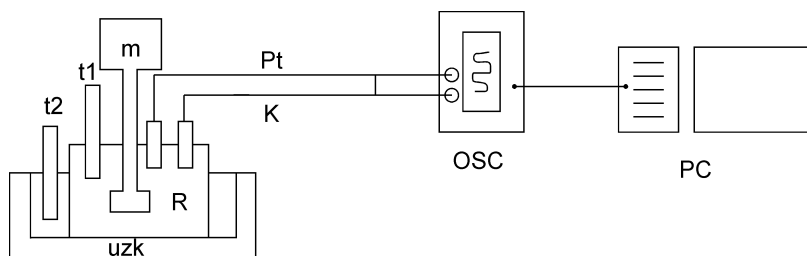
Postoji pretpostavka da se oscilatorni sistemi mogu koristiti kao matrice za ispitivanje efekata ultrazvuka u kondenzovanoj fazi, uz poznavanje mehanizma procesa i korišćenje numeričkih simulacija. Postoje oskudni literaturni podaci o uticaju ultrazvuka na oscilatorne sisteme. Rezultati ispitivanja BR sistema (Maksimenko i Margulis 1990) pokazali su da postoji uticaj ultrazvuka na njegovu evoluciju. U ovom radu po prvi put je ispitivan uticaj ultrazvuka na BR sistem.

Materijal i metode

Reakcioni sistem pripremljen je u dejonizovanoj vodi. U pripremi reakcionog sistema, ukupne zapremine 44 mL, korišćeno je 4 rastvora: (1) 14 mL rastvora KIO_3 određene koncentracije (0.1575 M, 0.1400 M, 0.1225 M i 0.1050 M); (2) 14 mL rastvora HClO_4 (0.17 M) i H_2O_2 (3.2 M); (3) 14 mL rastvora $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (0.15 M), H_2SO_4 (0.2 M) i skroba (10 g/L); (4) 2 mL rastvora MnSO_4 (21.1264 g/L). Rastvori su u reakcioni sistem uvedeni navedenim redosledom. Sve hemikalije bile su p.a. čistoće i korišćene su bez prethodnog prečišćavanja.

Nakon dodatka KIO_3 uključena je mehanička mešalica, čija je brzina rotacije tokom istraživanja održavana konstantnom (724 o/min), dok su kinetički parametri praćeni po dodatku MnSO_4 . Sistem je ispitivan na pet različitih temperatura (294 K, 299 K, 304 K, 309 K i 314 K) pod dejstvom ultrazvuka frekvencije 43 kHz. Evolucija ispitivanog sistema praćena je najpre bez dejstva ultrazvuka (kontrolni uzorak), a potom u reakcionom sistemu koji je bio izložen dejstvu ultrazvuka.

Oscilacije sistema praćene su vizuelno. Beleženo je vreme do pojave prve oscilacije (prva promena boje reakcionog sistema iz bezbojne, preko žute, u plavu – predoscilatorni period, τ_1); vreme koje protekne između



R – reakciona ćelija
uzk – ultrazvučno kupatilo
m – mehanička mešalica
t1 – termometar R
t2 – termometar uzk

Pt – platinska elektroda
K – kalomelova elektroda
OSC – osciloskop
PC – računar

Slika 2. Shema korišćene aparature

Figure 2. Instrumental setup;

R – reaction cell
uzk – ultrasound bath
m – mechanic mixer
t1 – R thermometer
t2 – uzk thermometer
Pt – platinum electrode
K – calomel electrode
OSC – oscilloscope
PC – computer

prve i poslednje oscilacije (dužina oscilograma, τ_{end}); prosečno vreme trajanja oscilacije (srednje vreme oscilovanja, $\tau_{(0)}$), kao i broj oscilacija u sistemu (n).

Određivani kinetički parametri su obrnuto srazmerni koeficijentu brzine procesa, pa time podležu Arenijusovoj zakonitosti (Kolar-Anić *et al.* 2004). Na osnovu ove zakonitosti moguće je odrediti energiju aktivacije procesa. Potrebno je naglasiti da su određene energije aktivacije prividne veličine i da se u zavisnosti od ispitivanog parametra mogu shvatiti samo kao karakteristika celog procesa ili dela istog. Promene energije aktivacije sa spoljašnjom perturbacijom sistema ukazuju na promene dominantnih reakcionih puteva u toku odigravanja reakcije.

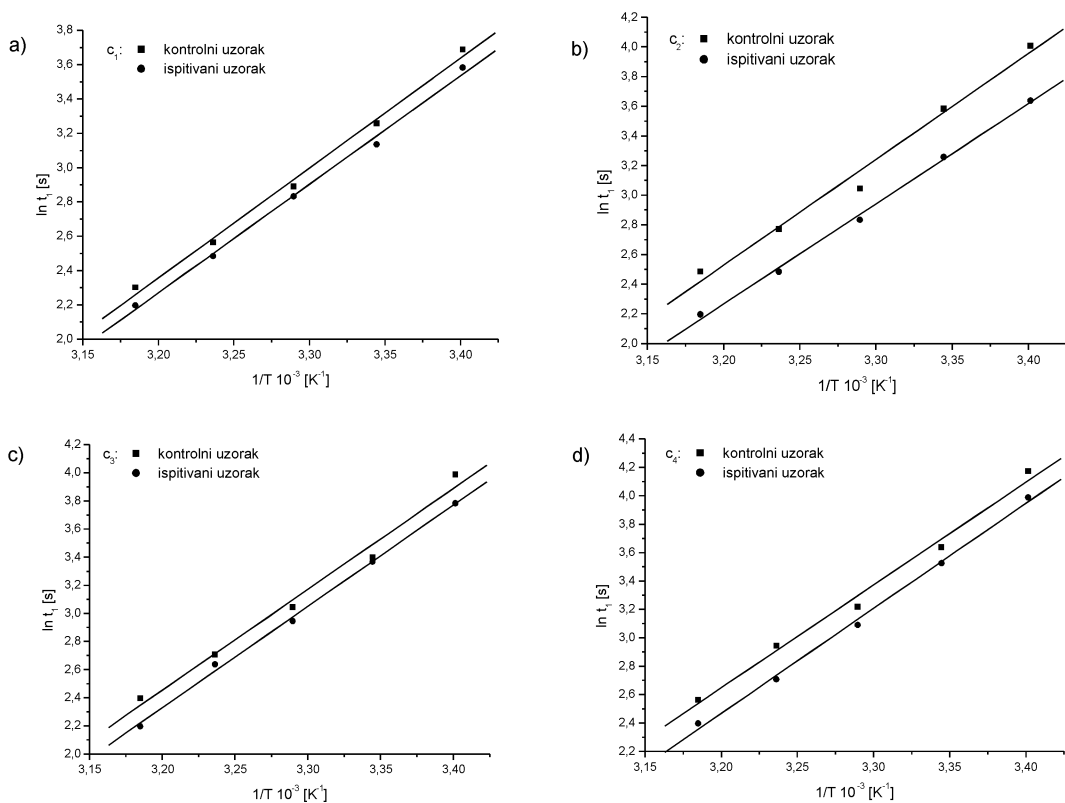
Rezultati

Reprezentativni kinetički parametri na osnovu kojih je realizovana ideja istraživanja su: broj oscilacija (n), dužina predoscilatornog perioda (τ_1), dužina oscilograma (τ_{end}) i frekvencija oscilovanja (ν). Energija aktivacije sistema (E_a) određena je na osnovu temperaturne zavisnosti ispitivanih parametara.

Uticaj promene temperature, koncentracije IO_3^- jona i ultrazvuka na broj oscilacija. Rezultati istraživanja ukazuju na odsustvo promene broja oscilacija pri promeni temperature sistema. Povećanje koncentracije IO_3^- jona smanjuje broj oscilacija u sistemu, što je u skladu sa literaturnim podacima (Kolar-Anić *et al.* 2004).

U ispitivanom opsegu koncentracija IO_3^- jona nije uočena promena broja oscilacija ispitivanog sistema pod dejstvom ultrazvuka.

Uticaj promene temperature, koncentracije IO_3^- jona i ultrazvuka na predoscilatorni period. Promena temperature ispitivanog sistema povećava predoscilatorni period prema Arenijusovoj zakonitosti (slika 2).



Slika 2.

Promena predosilatornog perioda BR sistema pri koncentraciji IO_3^- jona od: a) $c_1 = 0.050 \text{ M}$; b) $c_2 = 0.044 \text{ M}$; c) $c_3 = 0.039 \text{ M}$; d) $c_4 = 0.033 \text{ M}$ u kontrolnom uzorku i pod dejstvom ultrazvuka

Figure 2.

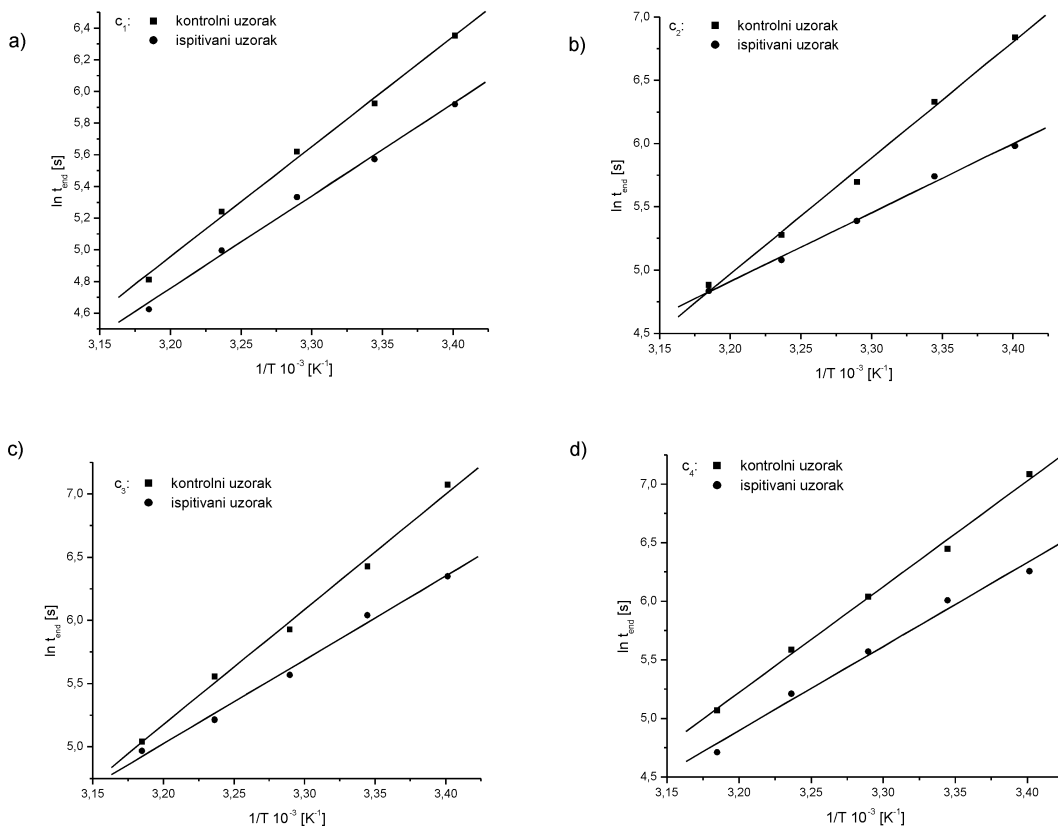
BR system induction period change with IO_3^- ion concentrations at: a) $c_1 = 0.050 \text{ M}$; b) $c_2 = 0.044 \text{ M}$; c) $c_3 = 0.039 \text{ M}$; d) $c_4 = 0.033 \text{ M}$ in the control sample (square) and with ultrasound (circle)

Tabela 1. Energija aktivacije E_a [kJ/mol] u predosilatornom periodu τ_1

c_1		c_2		c_3		c_4	
us-	us+	us-	us+	us-	us+	us-	us+
53 ± 2	53 ± 2	59 ± 4	56 ± 2	59 ± 4	60 ± 2	60 ± 4	62 ± 2

us- – bez ultrazvuka, us+ – sa ultrazvukom

Sa povećanjem koncentracije IO_3^- jona skraćuje se predosilatorni period. Ovakav odgovor sistema na promenu temperature i koncentracije IO_3^- jona u skladu je sa osnovnim zakonitostima kinetike hemijskih sistema (Ba-
jalović 1963).



Slika 3.

Promena dužine oscilograma BR sistema pri koncentraciji IO_3^- jona od: a) $c_1 = 0.0501$ M; b) $c_2 = 0.0445$ M; c) $c_3 = 0.0390$ M; d) $c_4 = 0.0334$ M u kontrolnom uzorku i pod dejstvom ultrazvuka

Figure 3.

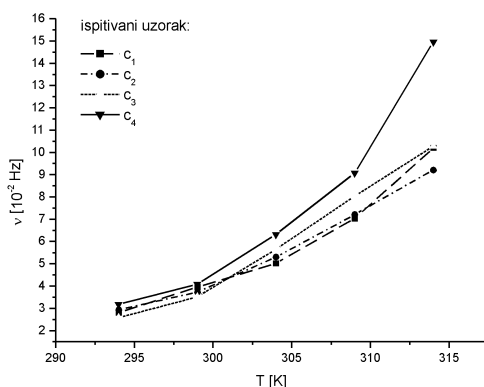
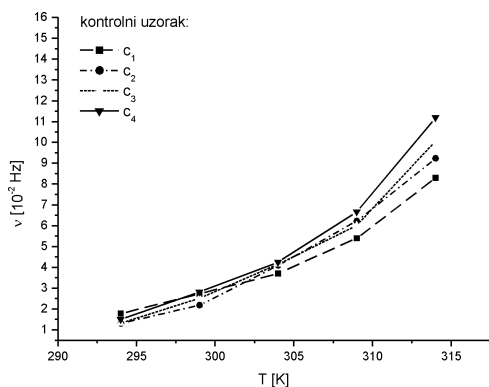
BR system oscilogram length change with IO_3^- ion concentrations at: a) $c_1 = 0.0501$ M; b) $c_2 = 0.0445$ M; c) $c_3 = 0.0390$ M; d) $c_4 = 0.0334$ M in the control sample (square) and with ultrasound (circle)

Tabela 2. Energija aktivacije E_a [kJ/mol] u oscilatornom periodu τ_{end}

c_1		c_2		c_3		c_4	
us-	us+	us-	us+	us-	us+	us-	us+
57.7 ± 2.1	48.5 ± 2.3	76.2 ± 3.3	45.2 ± 1.6	75.7 ± 4.1	59.9 ± 2.1	$75.12.8$	59.64

us- – bez ultrazvuka, us+ – sa ultrazvukom

Istraživanjem je utvrđen uticaj ultrazvuka na predoscilatorni period (slika 2). Efekat je ispoljen kroz smanjenje predoscilatornog perioda



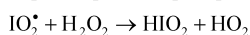
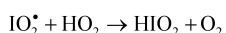
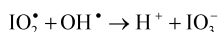
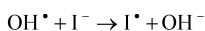
systema, pri čemu se, obrnuto srazmerno predoscilatornom periodu, povećava koeficijent brzine ispitivanog sistema. U poređenju sa predoscilatornim periodom reakcije, energija aktivacije sistema ostaje nepromenjena (tabela 1).

Uticaj promene temperature, koncentracije IO_3^- jona i ultrazvuka na dužinu oscilograma. Rezultati ispitivanja promene dužine oscilograma pokazuju da povećanje koncentracije IO_3^- jona utiče na smanjenje ovog kinetičkog parametra. Promena temperature pokazuje isti efekat. Dužina oscilograma se pod dejstvom ultrazvuka smanjuje. Efekat ultrazvuka na energiju aktivacije u funkciji dužine oscilograma se ogleđa u njenom sniženju (slika 3, tabela 2).

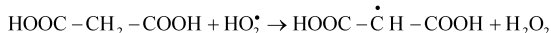
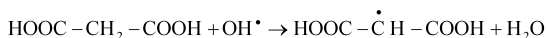
Uticaj promene temperature, koncentracije IO_3^- jona i ultrazvuka na frekvenciju oscilovanja. Povećanjem koncentracije IO_3^- jona, kao i povišenjem temperature, raste frekvencija oscilovanja posmatranog sistema. Ultrazvuk takođe pokazuje efekat povećanja frekvencije u sistemu.

Diskusija

Kao jedan od sonohemijskih efekata može se javiti i generisanje slobodnih radikala koji kao visoko reaktivne vrste mogu da reaguju sa reaktantima i intermedijerima i na taj način da utiču na kinetiku sistema. Kako se posmatrana reakcija odigrava u vodenom rastvoru, može doći do generisanja hidroksil radikala. Prema rezultatima ranijih radova (Maksimenko *et al.* 1990), moguće je pretpostaviti odigravanje sledećih reakcija u sistemu:



i/ili



Slika 4.

Promena frekvencije BR sistema u kontrolnom i ispitivanom uzorku, pri koncentraciji IO_3^- jona od:

$c_1 = 0.0501 \text{ M}$,

$c_2 = 0.0445 \text{ M}$,

$c_3 = 0.0390 \text{ M}$ i

$c_4 = 0.0334 \text{ M}$

Figure 4.

BR system frequency change in the control (left) and tested (right) sample with IO_3^- ion

concentration at:

$c_1 = 0.0501 \text{ M}$,

$c_2 = 0.0445 \text{ M}$,

$c_3 = 0.0390 \text{ M}$ and

$c_4 = 0.0334 \text{ M}$

Ovakvo dejstvo hidroksi radikala moglo bi da favorizuje reakcione puteve koji nisu dominantni u tihim uslovima, čime bi se moglo objasniti uočeno smanjenje energije aktivacije u oscilatornom periodu.

Da bi se upotpunili dobijeni rezultati, potrebno je izvršiti sistematsko ispitivanje efekta ultrazvuka na ponašanje konstituenata sistema.

Zaključak

Rezultati istraživanja pokazuju da promena ispitivanih parametara utiče na karakteristike evolucije BR sistema. Povećanje koncentracije IO_3^- jona smanjuje broj oscilacija sistema, predoscilatorni period, kao i dužinu oscilograma. Promena temperature nema značajnog odraza na broj oscilacija sistema, dok povišenje temperature dovodi do smanjenja predoscilatornog perioda, kao i dužine oscilograma.

Istraživanjem je utvrđeno postojanje promene kinetičkih parametara reakcionog sistema pod dejstvom ultrazvuka. Ultrazvuk ne utiče značajno na promenu broja oscilacija, ali povećava frekvenciju oscilovanja sistema, dok snižava predoscilatorni period, prosečno vreme trajanja pojedinačne oscilacije, kao i dužinu oscilograma.

Ultrazvuk ne uslovljava značajnu promenu energije aktivacije unutar predoscilatornog perioda. S druge strane, energija aktivacije u oscilatornom periodu značajno se smanjuje pod dejstvom ultrazvuka.

Sonohemijski efekti koji su se odrazili na karakteristike evolucije sistema mogu biti objašnjeni pod pretpostavkom sonolitičke favorizacije slobodnoradikalnih reakcionih puteva u mehanizmu posmatranog procesa.

Ovo istraživanje je imalo preliminarni karakter. Za potpunije razumevanje uočenih pojava potrebno je izvršiti detaljnije ispitivanje koje bi obuhvatilo širi opseg koncentracija i temperatura, kao i različite frekvencije i snage ultrazvuka.

Literatura

- Bajalović I. 1963. *Osnovi fizičke hemije*. Beograd: Građevinska knjiga
- Ellison S. L.R., Rosslein M., Williams A. 2000. *Quantifying uncertainty analytical measurement*. England: Eurachem
- Filipović I., Lipanović S. 1995. *Opća i anorganska kemija I dio*. Zagreb: Grafički zavod Hrvatske
- Harvey D. 2000. *Modern analytical chemistry*. United States of America: The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Kolar-Anić Lj., Anić S., Vukojević V. 2004. *Dinamika nelinearnih procesa*. Beograd: VMD
- Maksimenko N. A. and Margulis M.A. 1990. Influence of acoustic fields on Belousov-Zhabotinsky reaction. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **42** (2): 389.

- Suslick S. K. 1989. The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*, February
- Trevena D. H. 1987. *Cavitation and tension in liquids*. England: IOP Publishing Ltd.
- Turanui T. 1991. Rate sensitivity analysis of a model of the Briggs-Rauscher reaction. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45** (2): 235.
- Vilcu R. i Bala D. *The potentiometric study on Bray-Liebhafsky reaction at high temperatures*. Bucharest: Department of Physical Chemistry, University of Bucharest

Jovana Milić and Dušan Kolarski

Influence of Ultrasound on the Evolution of the Briggs-Rauscher (BR) Oscillatory Reaction as a Function of Temperature and Concentration of IO_3^- Ions

Ultrasound is a mechanical wave with a frequency greater than 20 KHz. Ultrasound acts through the creation of acoustic cavitations in liquids. Although there is a wide range of chemical application of ultrasound, the exact mechanism of the creation of cavitations is still unknown. The response of a complex oscillatory system on external perturbation gives us an opportunity of applying these reaction systems in the investigation of the nature of sonochemical effects.

The influence of ultrasound on the characteristics of the evolution of the Briggs-Rauscher (BR) oscillatory system was investigated as a function of temperature and IO_3^- ion concentration in the reaction system. The following kinetic parameters were used for this purpose: induction period (τ_i), oscillograme length (τ_{end}), number of oscillations (n), average oscillatory frequency (ν). The activation energy (E_a) was determined by using the temperature dependence of the previously mentioned parameters.

The reaction was prepared by mixing 4 solutions: solution of KIO_3 , solution of HClO_4 and H_2O_2 , solution of $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, H_2SO_4 and starch, and solution of MnSO_4 . The system was kept at a certain temperature (294 K, 299 K, 304 K, 309 K i 314 K). The features of the evolution of the reaction system were primarily determined in the control sample (in the absence of ultrasound), and after that in the sample that was exposed to ultrasound. Since starch was used as an indicator in the reaction, the evolution of the system was followed visually.

The obtained data showed a significant influence of ultrasound on the evolution of the BR system. An increase of IO_3^- ion concentration negatively affects the number of oscillations, induction period and oscillograme length. Temperature variation showed no effect on the number of oscillations, while the increase of temperature caused a decrease of the induction period, as well as the oscillograme length.

Sonification of the system showed no effect on the number of oscillations. Ultrasound increased the frequency of oscillations, and decreased the induction period and oscillograme length. Ultrasound showed no effect on the activation energy in the induction period, while it significantly decreased the activation energy during the period of oscillating. These ultrasound effects can be referred to sonolysis and the generation of free radicals in the reaction system due to the sonification of the system.

