



DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO ACIDO OXALICO  
EM MEIO SULFÚRICO

*GILBERTO ORIVALDO CHIERICE*

PUBLICAÇÃO IEA N.º **275**  
Outubro — 1972

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SAO PAULO — BRASIL

# DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO ÁCIDO OXÁLICO EM MEIO SULFÚRICO\*

Gilberto Orivaldo Chierice

Departamento de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo - Brasil

83.158

Publicação IEA Nº 275  
Outubro - 1972

---

\* Apresentado na "Primeira Reunião Latino-Americana de Eletroquímica", La Plata, 14-16 de agosto de 1972.

## **Instituto de Energia Atômica**

Superintendente: Rômulo Ribeiro Pieroni

### **Conselho Superior**

Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jafet – Presidente

Prof.Dr. Emilio Mattar – Vice-Presidente

Prof.Dr. José Augusto Martins

Dr. Affonso Celso Pastore

Prof.Dr. Milton Campos

Eng<sup>o</sup> Helcio Modesto da Costa

# DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO ÁCIDO OXÁLICO EM MEIO SULFÚRICO

Gilberto Orivaldo Chierice

## RESUMO

Estuda-se a oxidação anódica do ácido oxálico em meio sulfúrico utilizando-se as técnicas de cronopotenciometria e de difusão direta, usando-se uma célula proposta por Stokes, em concentrações diversas de ácido sulfúrico.

Tomando-se por base os trabalhos de Lingane e Peters, que conduziram a diferentes resultados, propõe-se um estudo para o coeficiente de difusão usando-se duas técnicas diferentes.

Comparam-se os resultados obtidos pelas duas técnicas em termos do número de elétrons envolvidos na reação do ácido oxálico, presumindo-se a formação de composto intermediário na superfície do eletrodo, oriundo da decomposição do ácido oxálico. Supõe-se que este composto intermediário oxida-se rapidamente, propondo-se-lhe a correspondente reação de oxidação.

Finalmente, verifica-se que a maior ou menor formação do composto intermediário depende do grau de dissociação do ácido oxálico.

## I - INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudou-se a oxidação anódica do ácido oxálico em meio sulfúrico, utilizando as técnicas de cronopotenciometria e de difusão direta, usando a célula proposta por Stokes /1/.

Tomou-se por base os trabalhos realizados por Lingane /2,3,4/ e Peters /5/, onde o primeiro estudou as curvas anódicas do ácido oxálico em meio sulfúrico através da cronopotenciometria com eletrodos planos de ouro e platina. Ele admitiu para esse estudo que o valor do coeficiente de difusão fosse de  $1,00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{segundo}$ , valor este do ácido oxálico em meio aquoso.

Por outro lado, Peters /5/, trabalhando com eletrodos cilíndricos de ouro, determinou o coeficiente de difusão do ácido oxálico em meio sulfúrico como sendo igual a  $0,70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ .

Em face da discordância desses dois valores admitidos e calculados para o coeficiente de difusão do ácido oxálico em meio sulfúrico, foi proposto um estudo para o coeficiente de difusão por duas técnicas diferentes. Esses valores foram determinados por cronopotenciometria e pela célula de difusão, proposta por Stokes /1/, em diferentes concentrações de ácido sulfúrico.

## II - EQUIPAMENTOS

Usou-se um circuito simples de cronopotenciometria, constando de uma fonte de tensão constante estabilizada entre  $125,00 \pm 0,01$  V com circuito inversor de corrente, conforme a figura 1. Os gráficos foram registrados em registrador X - Y Moseley, da Hewlett-Packard tipo 2 D-2.

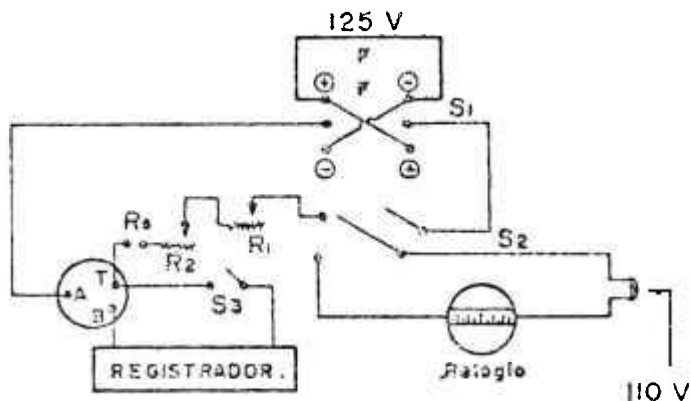


Figura 1

Os valores de corrente foram registrados em sistema da Hewlett-Packard tipo DC-Vacuum Tube Voltmeter modelo 412 A, os dados lançados em um computador eletrônico de mesa Monroe, modelo 1666.

Como eletrodo de trabalho usou-se o eletrodo plano de ouro recoberto com Tygon Paint, com uma área livre, onde tem lugar a reação; para eletrodo auxiliar, usou-se o eletrodo plano de platina e eletrodo de referência foi o eletrodo saturado de calomelano S.C.E.. A célula de difusão usada está representada na figura 2.

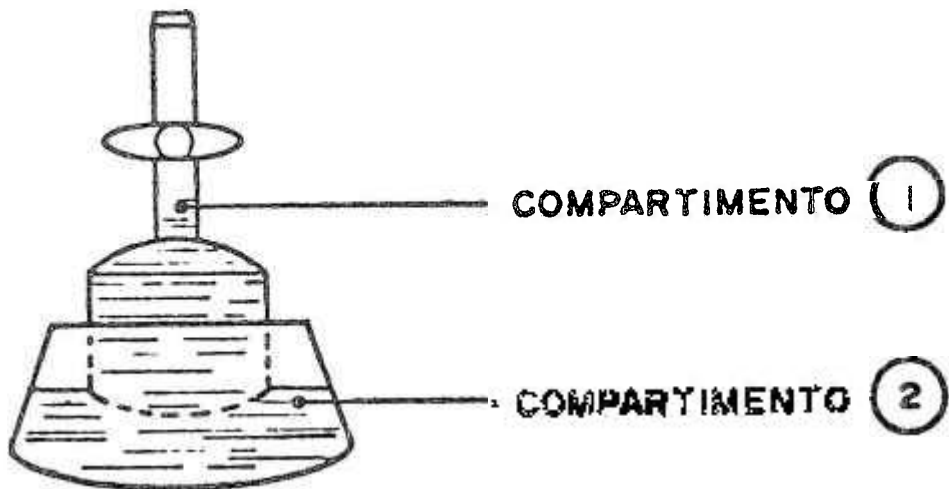


Figura 2

### III - EXPERIMENTAL

#### III.A - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO $\bar{D}_s$ PELA CÉLULA DE DIFUSÃO

As determinações do coeficiente de difusão do ácido oxálico em várias concentrações de ácido sulfúrico pela célula de Stokes /1/ foram feitas da seguinte maneira:

Primeiro, determinou-se a constante da célula  $\beta$  a partir da equação de Stokes /6/, usando-se para isso KCl 1M, cujo coeficiente de difusão  $\bar{D}$  é conhecido /7,8/

$$\bar{D} = \frac{1}{\beta t} \log \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \quad \text{||} \quad \text{onde:}$$

$\bar{D}$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1} \times 10^{-5}$ )

$\beta$  = constante da célula

$C_1$  = concentração inicial no compartimento 1

$C_2$  = concentração inicial no compartimento 2

$C_3$  = concentração final no compartimento 1

$C_4$  = concentração final no compartimento 2

$t$  = tempo de difusão

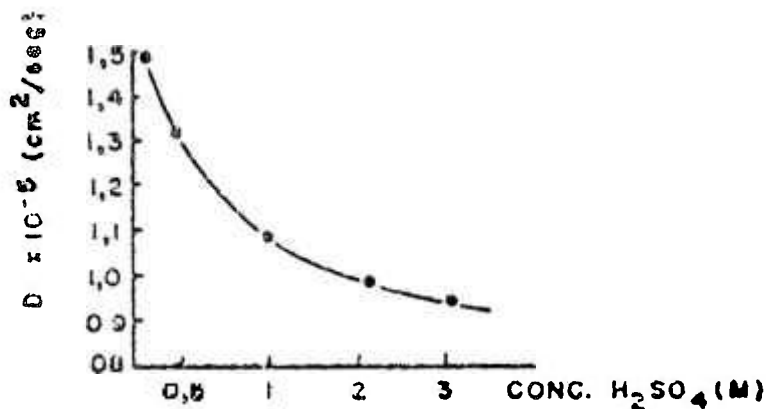
Depois de calculado  $\beta$ , colocou-se na célula ácido oxálico em meio sulfúrico, a qual chamou-se de compartimento 1, figura 2, cujas concentrações variaram de 0,1 - 3M em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Colocou-se a célula em contato com o compartimento 2, figura 2, no qual a concentração do  $H_2SO_4$  é a mesma do compartimento 1; após um tempo de 720 segundos, titulou-se o ácido oxálico com  $KMnO_4$  a quente, nos compartimentos 1 e 2.

A tabela I mostra os valores obtidos para  $\bar{D}_s$ , através da equação (I):

$\bar{D}_s(\text{cm}^2/\text{seg.} \times 10^{-5})$	$H_2SO_4$ (M)	$H_2C_2O_4$ (M)
$1,53 \pm 0,23$	0,1	0,1
$1,35 \pm 0,04$	0,5	0,1
$1,09 \pm 0,03$	1,0	0,1
$0,96 \pm 0,01$	2,0	0,1
$0,88 \pm 0,01$	3,0	0,1

Com os valores  $\bar{D}_s$  assim calculados, construiu-se um gráfico (I) onde se pode verificar a variação do coeficiente de difusão do ácido oxálico em função da concentração do ácido sulfúrico.



Graf. I

As constantes de dissociação do ácido oxálico em meio sulfúrico foram calculadas e dadas na tabela II:

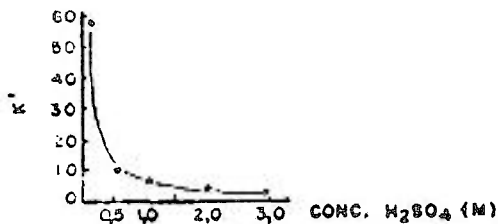
$H_2SO_4$ (M)	K mol/l	$K^I$	$K^{II} \times 10^{-2}$
0,12	0,7670	59,0	36
0,45	0,6564	11,8	14
1,00	0,5984	5,90	3,6
2,00	0,5471	3,00	3,0
3,00	0,1730	1,97	0,4

$K$  = número de moles de ácido oxálico por litro

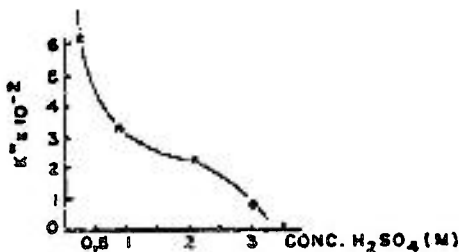
$K^I$  = relação da 1a. constante de dissociação do  $H_2C_2O_4$

$K^{II}$  = relação da 2a. constante de dissociação do  $H_2C_2O_4$

Usando os valores da tabela (II), foram construídos os gráficos de concentração de  $H_2SO_4 \times K^I$  e a concentração  $H_2SO_4 \times K^{II}$  (gráficos IIa e IIb)



Graf. II a



Graf. II b

### III.B - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO $\bar{D}_c$ PELA CRONOPOTENCIOMETRIA

A determinação cronopotenciométrica do coeficiente de difusão  $\bar{D}_c$  do ácido oxálico foi feita nas concentrações de ácido sulfúrico 0,1 M, 0,5 M, 1,0 M, 2,0 M e 3,0 M, mantendo-se a concentração de ácido oxálico constante e igual a  $1 \times 10^{-3}$  M.

A célula foi termostatizada a uma temperatura de  $25,00 \pm 0,01^\circ C$  e a solução desaerada durante 5 minutos com nitrogênio e agitada com o próprio nitrogênio entre uma medida e outra.

A área ativa de eletrodo foi medida com  $Fe\{Fe(CN)_6\}$  cujo coeficiente de difusão é conhecido /9/ e a área determinada foi de  $0,06 \text{ cm}^2$ .

Por essa técnica, determinou-se a  $\bar{D}_c$  através da equação de Sand /10/.

Equação de Sand:  $i\tau^{1/2} = \frac{n_s F A \bar{D}_c^{1/2} C_0 \pi^{1/2}}{2}$  onde:

$i$  = densidade de corrente (Amp.)

$\tau$  = tempo de transição (seg.)

$F$  = constante de Faraday (coulombs/equivalente)

$A$  = área ativa do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$C_0$  = concentração do composto (moles/ $\text{cm}^3$ )



$n_s$  = número de elétrons envolvidos na reação  
 $\bar{D}_c$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{seg.}$ )

Os valores calculados para  $\bar{D}_s$  estão na tabela III:

$\text{H}_2\text{SO}_4$ (M)	$\bar{D}_c(10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg})$	$\bar{D}_s(10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg})$	$n_s$
0,1	—	1,54	—
0,5	0,81	1,35	1,20
1,0	0,70	1,09	1,28
2,0	0,68	0,96	1,42
3,0	0,66	0,88	1,51

#### IV - CONCLUSÃO

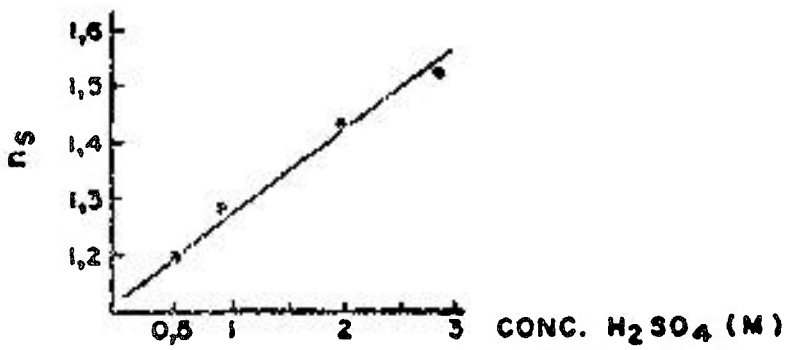
Os coeficientes de difusão obtidos pelas duas técnicas foram comparados entre si e relacionados com o número de elétrons envolvidos na reação do ácido oxálico.

Usando os valores de  $\bar{D}_c$  e  $\bar{D}_s$  da tabela III, calculamos o  $n_s$  através da equação simplificada de Sand /11/.

$$D = \frac{K}{n} \left( \frac{\bar{D}_c}{\bar{D}_s} - \frac{n_s}{n_c} \right) \quad (2)$$

O valor de  $n_s$  corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação do ácido oxálico em meio sulfúrico quando se emprega na equação de Sand o valor de  $\bar{D}_s$  calculado pela equação de Stokes /6/ (equação (I)).

Como se nota no gráfico III, o valor de  $n_s$  aumenta à medida que aumentamos a concentração do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , presume-se então que o ácido oxálico forme muito rapidamente na superfície do eletrodo um composto intermediário que se oxida imediatamente. As variações de  $n_s$  estão na tabela III.



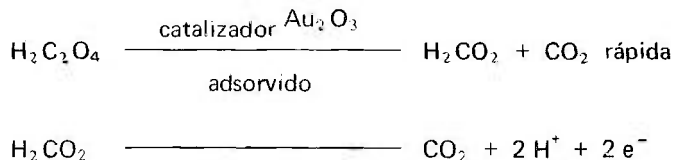
Graf. III

Para valores onde  $H_2SO_4$  é da ordem de 0,1 M, mediu-se  $\bar{D}_c$  mas não se usou, pois eram irreprodutíveis e incoerentes.

Esse processo deve ser bastante rápido, pois, quando se traça um gráfico de  $i\tau^{1/2} \times i$ , nota-se que a reta é paralela ao eixo  $\tau$  para o ácido oxálico em meio sulfúrico na sua oxidação anódica, portanto só é limitado por difusão /9/.

Lingane /2,3,4/ determinou que mesmo a potenciais baixos há formação de um filme de  $Au_2O_3$  adsorvido na superfície do eletrodo, o qual admitiu-se nesse trabalho como sendo o responsável pela formação de compostos intermediários.

Uma vez formado o composto intermediário, ele se oxida imediatamente, dando os produtos finais. Propôs-se neste trabalho, para reações de oxidação do ácido oxálico, o seguinte mecanismo da reação:



Verificou-se através das constantes de dissociação do ácido oxálico em várias concentrações de sulfúrico, que a maior ou menor formação do composto intermediário depende da maior ou menor dissociação do ácido oxálico. Isso é coerente ao fato de que somente o ácido oxálico não dissociado forma o composto intermediário.

## BIBLIOGRAFIA

- /1/ STOKES, R.H., J. Am. Chem. Soc. 72, 763, (1950)
- /2/ LINGANE, J.J., J. Electroanal. Chem. 1, 379 (1960)
- /3/ ANSON, F.C. e J.J. Lingane, J. Am. Chem. Soc. 79, 4901 (1957)
- /4/ ANSON, F.C. e J.J. Lingane, J. Am. Chem. Soc. 79, 1015 (1957)
- /5/ PETERS, D.G., Ph.D. Thesis, Harvard University (1962)
- /6/ STOKES, R.H., J. Am. Chem. Soc. 72, 2243 (1950)
- /7/ HARNED, H.S. e R. Nuttall, J. Am. Chem. Soc. 69, 736 (1947)
- /8/ HARNED, H.S. e R. Nuttall, J. Am. Chem. Soc. 71, 1460 (1949)
- /9/ DELAHAY, P. "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954) cap. 8, New York Interscience.
- /10/ SAND, H.J.S., Phil. Mag., 1, 45, (1901)
- /11/ Standard Methods of Chemical Analysis, F.J. Welcher, editor, 6a. edição, vol. 3, part A, cap. 21 - D. Van Nostrand Inc., London (1966)

## ABSTRACT

The oxalic acid anodic oxidation was studied in sulphuric acid solutions of different concentrations by employing the chronopotentiometry and direct diffusion techniques, the latter in a cell proposed by Stokes.

A study for the diffusion coefficient is proposed using two different techniques based upon the separate works of Lingane and Peters, whose results were not in agreement.

The results obtained with these two techniques are compared in terms of the number of electrons involved in the oxalic acid reaction. The formation of an intermediate compound on the electrode surface is assumed to be due to the oxalic acid decomposition. This intermediate compound is thought to be rapidly oxidized; the oxidation reactions are proposed.

It is verified that the amount of the short lived intermediate compound formed is proportional to the degree of dissociation of the oxalic acid.

## RÉSUMÉ

L'on étudie l'oxydation anodique de l'acide oxalique en milieu sulfurique en utilisant les techniques de chronopotentiométrie et de diffusion directe, dans une cellule proposée par Stokes en concentrations diverses d'acide sulfurique.

En prenant pour bases les travaux de Lingane et Peters qui conduisirent à différents résultats, l'on se propose une étude du coefficient de diffusion en utilisant deux techniques différents.

L'on compare les résultats obtenus par les deux techniques en termes de nombre d'électrons contenus dans la réaction de l'acide oxalique, en présupposant la formation d'un composé intermédiaire sur la surface de l'électrode, provenant de la décomposition de l'acide oxalique. On suppose que ce composé intermédiaire s'oxyde rapidement, en présentant ses réaction d'oxydation.

Finalment, on vérifie que la plus grande ou la plus petite formation du composé intermédiaire dépend du degré de dissociation de l'acide oxalique.