

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUIMICA

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO
DO ÁCIDO OXÁLICO EM MEIO SULFÚRICO PE-
LOS MÉTODOS DA CRONOPOTENCIOMETRIA E
DO DIAFRAGMA POROSO.

GILBERTO ORIVALDO CHIERICE

Dissertação para obtenção do título de

" MESTRE EM CIÊNCIAS "

Orientador

Prof. Dr. IVO JORDAN

- 1973 -



A

Anatalina,

Gilbertinho,

Aos meus pais e

A Selva.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. IVO JORDAN, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pelos conhecimentos transmitidos e orientação deste trabalho.

Ao Dr. ARMI WANDERLEY NOBREGA, com quem iniciamos este trabalho.

Ao Dr. ALCÍDIO ABRÃO, Chefe da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, pelas facilidades oferecidas para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais, bem como ao estímulo e apoio dele recebidos.

Ao INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA, na pessoa do seu Superintendente Prof. Dr. RÔMULO RIBEIRO PIERONI, onde este trabalho foi realizado.

Aos Engenheiros CARLOS EDUARDO FALCÃO E SÉRGIO TENENBAUM, da Divisão de Instrumentação e Eletrônica Nuclear do IEA, que colaboraram na construção da instrumentação eletrônica.

Ao Engenheiro JOSÉ MONTEIRO FRANÇA JR., pelo incentivo e colaboração.

A todos os colegas da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

À Irene Ingeborg Luise Usemann, datilógrafa.

Ao Lauro Nakagami, desenhista.

Ao pessoal da Gráfica do I.E.A.

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I</u> - TEORIA DOS MÉTODOS DE MEDIDA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO	5
1.- MÉTODO CRONOPOTENCIOMÉTRICO	6
2.- MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO	16
<u>CAPÍTULO II</u> - APARELHAGEM E REAGENTES	29
1.- APARELHAGEM	29
1.1. Método cronopotenciométrico..	29
1.1.1. Circuito elétrico e componentes	29
1.1.2. Célula eletrolítica ...	35
1.2. Método do diafragma poroso ...	37
2.- REAGENTES	39
2.1. Solução de ácido sulfúrico ...	39
2.2. Solução de ácido oxálico	41
2.3. Solução de Permanganato de Potássio	41
2.4. Solução de Nitrato de Prata...	41
2.5. Água Destilada	41
<u>CAPÍTULO III</u> - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
1.- MÉTODO CRONOPOTENCIOMÉTRICO	43
1.1. Eletrólise	43
1.2. Medida do tempo de transição..	45
1.3. Medida da área do eletrodo de trabalho	47

2.- MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO	48
2.1. Operação das células de difusão	48
2.2. Calibração das células de difusão	49
<u>CAPÍTULO IV-</u> RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
1. Coeficiente de difusão pelo método cronopotenciométrico	52
2. Coeficiente de difusão pelo método do diafragma poroso	60
3. Discussão dos resultados	62
<u>CAPÍTULO V -</u> CONCLUSÕES	74
RESUMO	76
SUMMARY	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

INTRODUÇÃO

Os trabalhos realizados por numerosos investigadores (1-8) nas décadas de 1940 e 1950 mostraram por evidência indireta através de métodos eletroquímicos, que nos eletrodos de platina e de ouro se formam películas discretas dos respectivos óxidos, quando os eletrodos são submetidos a severas condições de polarização anódica em meios não complexantes. Em 1957, ANSON e LINGANE (9) demonstraram por análise química direta que os óxidos no eletrodo de platina eram constituídos de PtO e PtO_2 (ou dos correspondentes hidróxidos) com predominância do PtO . No caso do eletrodo de ouro, os mesmos autores (10) admitiram que o Au_2O_3 era a espécie predominante na película dos óxidos formada na superfície deste eletrodo, confirmando evidências anteriormente obtidas por HICKING (1).

Mais tarde, LINGANE (11), examinou com mais detalhes o problema da formação de películas de óxidos na polarização anódica dos eletrodos considerados. Para isto, investigou a oxidação anódica do ácido oxálico em meio ácido sulfúrico 1M por meio do método cronopotenciométrico, com anodos de platina e de ouro. O ácido oxálico foi escolhido neste estudo porque sua oxidação anódica a CO_2 corre nos potenciais próximos aos potenciais em que se formam os respectivos óxidos nos eletrodos de platina e de ouro.

Nesta investigação, foi verificado que a natureza dos óxidos dos formados no eletrodo de platina durante a oxidação eletrolítica era a mesma observada anteriormente por ANSON e LINGANE (9), e que a oxidação do ácido oxálico se dava num potencial praticamente igual ao da oxidação do próprio eletrodo, tornando-se cada vez mais inibida à medida que se completava a formação da película de óxido. No eletrodo de ouro, foi observado que durante o processo de oxidação se formava uma película de dois óxidos de ouro, a saber, o Au_2O_3 , que predominava, e provavelmente, o Au_2O . Além disso, em virtude da diferença dos potenciais em que se iniciavam as oxidações do ácido oxálico e do eletrodo, os cronopotenciogramas anódicos do eletrodo de ouro apresentavam duas ondas distintas, indicando que à medida que se completava a oxidação do ácido oxálico, já se iniciava a oxidação do eletrodo,

Em vista destes resultados, LINGANE conclui que durante a oxidação do ácido oxálico em cada um dos eletrodos, ocorre simultaneamente a oxidação do próprio eletrodo, a qual diminuía o rendimento de corrente para a oxidação do ácido oxálico. Baseado nesta conclusão e não levando em consideração a participação dos óxidos no processo de oxidação do ácido oxálico, o autor corrigiu a corrente necessária para esta oxidação, subtraindo da corrente total de eletrólise a corrente correspondente à formação das películas de óxido. Com auxílio destas correntes assim corrigidas para diferentes correntes de eletrólise em diferentes concentrações de ácido oxálico, foram então calculadas as respectivas constantes cronopotenciométricas. A extrapolação dos valores destas constantes para o tempo de transição nulo, a fim de se obter a condição de difusão linear, forneceu

valores para ambos eletrodos, cuja concordância com o valor da constante cronopotenciométrica calculado a partir da equação de Sand é pouco satisfatória.

Essa discordância, como o próprio autor confessa, provém do fato de ter admitido na equação de Sand o valor de 1×10^{-5} cm²/s para o coeficiente de difusão do ácido oxálico em ácido sulfúrico 1M. Por outro lado, PETERS (12), trabalhando com o eletrodo cilíndrico de ouro e usando equações cronopotenciométricas relativas a eletrodos com esta geometria, encontrou o valor de $0,700 \times 10^{-5}$ cm²/s para o coeficiente de difusão do ácido oxálico em ácido sulfúrico de mesma concentração.

Este fato, aliado à ocorrência de reações eletroquímicas simultâneas no eletrodo de ouro e à inexistência de dados do coeficiente de difusão do ácido oxálico em concentrações de ácido sulfúrico diferentes de 1M, nos conduziu a determinar este coeficiente de difusão em ácido sulfúrico de várias concentrações por dois métodos inteiramente diferentes. Para isto, escolhemos o método cronopotenciométrico, no qual ocorre oxidação do ácido oxálico e o método por diafragma poroso, que é um método direto, não envolvendo a realização de reações de eletrodo.

Com este objetivo, o presente trabalho visa duas finalidades principais. A primeira delas consiste do cálculo do rendimento de corrente para a oxidação do ácido oxálico a partir da relação do número de elétrons envolvidos nesta reação de eletrodo,

que se obtém introduzindo-se na equação de Sand os valores do coeficiente de difusão determinados com auxílio dos dois métodos. Este cálculo constitui a primeira etapa que é necessária realizar quando se tem em vista o estudo do mecanismo da reação de eletrodo através da cinética eletroquímica.

A segunda finalidade do presente trabalho é a de dispor-se de um método não eletroquímico para determinar o coeficiente de difusão de eletrólitos. Como é sabido, toda reação de eletrodo vem acompanhada da realização de processos de transporte de matéria, dos quais, o mais importante nos métodos eletroquímicos em uso é a difusão. Nestas condições, em estudos cinéticos das reações de eletrodo e de seus mecanismos, é necessário sempre se eliminar a influência da difusão ou, então, controlá-la adequadamente. No segundo caso, é imprescindível o conhecimento do coeficiente de difusão, que é desejável obter por meio de um método não eletroquímico.

Tendo em vista o objetivo acima delineado, a presente dissertação obedece à seguinte programação. No capítulo I, é apresentada a teoria dos métodos de medida do coeficiente de difusão utilizados. O capítulo II descreve a aparelhagem e os reagentes empregados na realização prática destes métodos. No capítulo III, é apresentado o procedimento experimental que foi adotado em cada um dos métodos. O capítulo IV contém os resultados experimentais e a sua discussão e, finalmente, no capítulo V se encontram resumidas as conclusões que se chegaram na presente investigação.

CAPÍTULO I

TEORIA DOS MÉTODOS DE MEDIDA
DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO.

Os métodos de medida do coeficiente de difusão de eletrólitos podem ser, de um modo geral, classificados em duas categorias, a saber :

- (1) Métodos eletroquímicos e
- (2) Métodos diretos, que não envolvem a realização de reações de eletrodo.

Os métodos eletroquímicos mais usados são o polarográfico, o cronopotenciométrico, e o método do eletrodo de disco rotativo, dos quais os dois primeiros são métodos de estado não estacionário, enquanto o último é um método estacionário. A discussão que se segue, será restrita à teoria do método cronopotenciométrico, utilizado na presente investigação.

Os métodos diretos, como os eletroquímicos, podem ser agrupados, de acordo com ROBINSON e STOKES (13), em duas classes, a saber :

- (1) Métodos estacionários e
- (2) Métodos não estacionários.

Os métodos estacionários se baseiam na aplicação da primeira lei de Fick expressa, no caso da difusão unidimensional ou linear por :

$$J = - D \frac{\delta C(x,t)}{\delta x} \quad (1)$$

onde J é o fluxo, isto é, o número de moles da substância que difunde na unidade de tempo através de um plano de área unitária, perpendicular à direção de difusão x ; $\delta C/\delta x$ é o gradiente de concentração da substância que difunde e D é o coeficiente de difusão. Os métodos não estacionários se baseiam na segunda lei de difusão de Fick, deduzida a partir da primeira e expressa no caso unidimensional por:

$$\frac{\delta C(x,t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C(x,t)}{\delta x^2} \quad (2)$$

Convém acrescentar que, de acordo com as equações (1) e (2), o coeficiente de difusão é simplesmente um coeficiente de proporcionalidade definido por essas equações. Fisicamente, porém, este coeficiente, como mostra a equação (1), é igual ao fluxo de material por gradiente de concentração unitário.

Dos métodos estacionários, o mais importante é o do diafragma poroso, enquanto que, dos métodos não estacionários, os mais usados são os métodos óticos. Na discussão que se segue, será estudado apenas o método do diafragma poroso, que foi usado na presente investigação.

1. - MÉTODO CRONOPOTENCIOMÉTRICO.

O método cronopotenciométrico ou cronopotenciometria, consiste em fazer-se passar uma corrente constante através da célula eletrolítica e registrar em função do tempo, a variação do potencial do eletrodo em estudo (ou de trabalho) em relação a um eletrodo de referência. Como mostra esquematicamente a Figura I.1, a fonte de alimentação da corrente constante FA fornece a corrente que atravessa a célula eletrolítica CE entre o eletrodo de trabalho e_1 e o eletrodo auxiliar e_3 , enquanto que a variação do potencial do eletrodo de trabalho com o tempo é registrada em relação ao eletrodo de referência e_2 por meio do registrador R. Durante a eletrólise, a solução eletrolítica não é agitada e contém um grande excesso de eletrólito suporte. Desta maneira, eliminam-se, respectivamente, a convecção e a migração, de modo que o único processo de transporte de matéria através da solução é a difusão. Vamos admitir que o eletrodo de trabalho é plano; neste caso a difusão é linear, isto é, ocorre somente ao longo da distância x , perpendicular ao eletrodo.

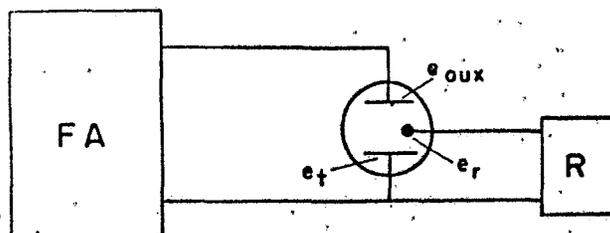


Figura I-1. Esquema da aparelhagem para a eletrolise a corrente constante

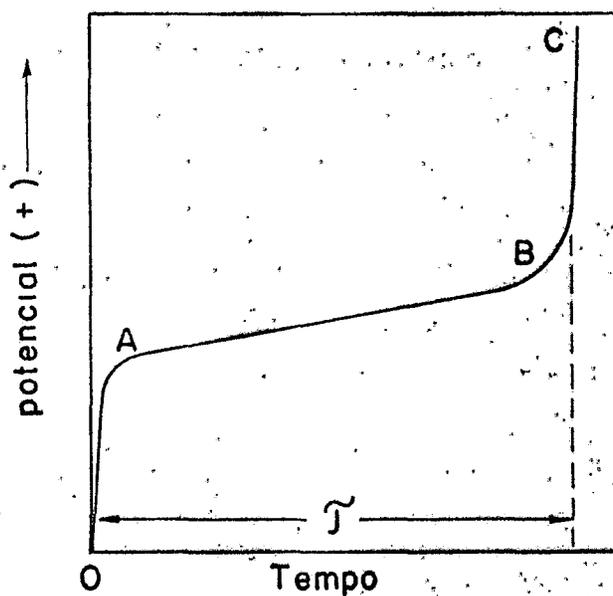


Figura I-2 Cronopotenciograma (reação anódica)

A fim de investigar a variação do potencial do eletrodo de trabalho, consideremos uma reação de eletrodo - simples representada por $R = O + ne$, na qual R e O são espécies solúveis no eletrólito. Vamos admitir que antes da eletrólise se encontra presente na solução eletrolítica, apenas a espécie reduzida R com a concentração indicada por C. Durante a eletrólise, esta concentração é suposta manter-se constante em regiões afastadas da superfície do eletrodo, isto é, para $x = \infty$. Aplicando - a então bruscamente ao eletrodo de trabalho no tempo $t = 0$, a corrente constante, esta corrente carrega a dupla camada elétrica do eletrodo. Conseqüentemente, a curva potencial - tempo denominada cronopotenciograma e representada na Figura I.2., apresenta uma variação brusca até o ponto A, no qual se completa a carga da dupla camada e se inicia a realização da reação de eletrodo. Supondo que esta reação ocorra no sentido da oxidação $R \rightarrow O + ne$, há então o consumo de espécie R da solução nas vizinhanças do eletrodo, isto é, na interface eletrodo - solução, e o estabelecimento de um gradiente de concentração através da solução. Este gradiente determina a difusão da espécie R para a superfície do eletrodo, que se dá com fluxo constante, uma vez que a eletrólise é feita com corrente constante. Em virtude da lentidão com que a difusão ocorre, a concentração de R vai progressivamente diminuir na interface durante a eletrólise. Este empobrecimento contínuo de R nas proximi-

dades da interface determina então a variação do potencial do eletrodo de trabalho que se observa no trecho AB do cronopotenciograma da Figura I.2. Desde que a intensidade ou a duração da corrente de eletrólise sejam suficientemente grandes, a concentração de R se anula na interface. De acordo com BUTLER e ARMSTRONG (14,15) denomina-se então de tempo de transição T o tempo, a partir do início da eletrólise, exigido para que a concentração de R na interface eletrodo-solução se torne nula. Atingido o tempo de transição, o potencial do eletrodo de trabalho varia bruscamente para valores mais anódicos até que um novo processo de oxidação se realize no eletrodo. Esta variação brusca, representada pelo trecho BC do cronopotenciograma da Figura I.2. permite identificar o tempo de transição.

O tempo de transição é a grandeza fundamental que se mede no método cronopotenciométrico. Para obter-se a expressão desta grandeza, basta conhecer a expressão da concentração de R na superfície do eletrodo e fazê-la igual a zero. Para isto, é necessário conhecer inicialmente a variação da concentração $C(x,t)$ de R em função da distância da superfície do eletrodo x e do tempo t . Como esta variação é determinada apenas pela difusão, a solução do problema, isto é, a determinação de $C(x,t)$ se resume na resolução da segunda lei de Fick da difusão, mediante o uso da condição inicial e das condições de contorno pertencentes ao problema de difusão.

No presente caso, em que admitimos que a difusão é linear, a segunda lei de Fick é expressa pela equação (2). De acordo com as hipóteses anteriormente feitas e considerando que na cronopotenciometria a densidade de corrente i é constante, fornecendo na superfície do eletrodo um fluxo $J_{x=0}$ de R constante, temos a seguinte condição inicial :

$$t = 0; \quad x \geq 0 \quad \longrightarrow \quad C(x,0) = C \quad (3)$$

e as seguintes condições de contorno :

$$t > 0; \quad x = \infty \quad \longrightarrow \quad C(\infty,t) = C \quad (4)$$

$$t > 0; \quad x = 0 \quad \longrightarrow \quad i = nF J_{x=0} = nFD \left. \frac{\delta C(x,t)}{\delta x} \right|_{x=0} = \lambda$$

$$\lambda = \text{constante} \quad (5)$$

Com estas condições, inicial e de contorno, a equação diferencial (2) representativa da segunda lei de Fick, foi resolvida por diversos autores (16) já em fins do século passado e no início do século atual utilizando diversos métodos de integração. Todavia, a resolução mais elegante desta equação é feita mediante a aplicação da transformada de Laplace, a qual é feita detalhadamente na obra de BOCKRIS e REDDY (17). Resulta desta resolução, a expressão de $C(x,t)$, isto é, a dependência da concentração, do tempo t e da distância x do eletrodo. Fazendo-se nesta expressão $x = 0$, obtém-se então a expressão da concentração de R na superfície do eletrodo $C^S = C(0,t)$ que é dada por (16):

$$C^S = C - \frac{2i}{nF} \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Considerando, agora, que na cronopotenciometria o tempo da transição τ é definido quando a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo C^S se anula, para obter a expressão desta grandeza, basta que na equação (6) se faça $C^S = 0$ para $t = \tau$. Então, desta equação, resulta :

$$\tau^{1/2} = \frac{nF (\pi D)^{1/2} C}{2i} \quad (7)$$

A equação (7) é conhecida, por equação de Sand, em homenagem à este autor (18) que a deduziu originalmente em 1901. Nesta expressão, τ é expressa em se

gundos; a densidade de corrente, i , em A/cm^2 ; a constante de Faraday, F , em coulombs/equivalente; a concentração da espécie eletroativa na solução C , em mol/cm^3 e coeficiente de difusão D , em cm^2/s .

De acordo com a equação (7), o método cronopotenciométrico para a medida do coeficiente de difusão D se baseia então na medida do tempo de transição τ , conhecidas a concentração C da espécie eletroativa R na solução, a densidade da corrente constante i , e o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo. Na dedução desta equação, o coeficiente de difusão é admitido constante, isto é, independente da concentração C e do tempo t , embora durante o método de medida, a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, isto é, dentro da chamada camada de difusão, varia de $C^s = C$ no início da eletrólise, em $t = 0$, até $C^s = 0$, quando se atinge o tempo de transição. Além disso, de acordo com a própria natureza do método em que i é mantido constante, o fluxo $J_{x=0}$ da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, ou seja, dentro da camada de difusão, se mantém constante. Estas considerações são importantes quando se comparam os valores de coeficientes de difusão obtidos por cronopotenciometria com os obtidos por outros métodos de medida.

Finalmente, cabem ainda os seguintes comentários acerca da equação (7) :

a) A raiz quadrada do tempo de transição é proporcional

à concentração C da espécie eletroativa na solução, o que permite a utilização do método para fins analíticos.

- b) A raiz quadrada do tempo de transição é inversamente proporcional à densidade de corrente i para uma dada concentração C . Resulta daí, que o tempo de transição pode ser variado dentro de um grande intervalo, determinado pela variação de i . Os limites deste intervalo estão, todavia, condicionados aos seguintes fatores: (a) a convecção natural não deve interferir com a difusão e (b) a fração de corrente correspondente à carga da dupla camada, não considerada na dedução da equação (7), deve por este motivo, ser desprezível em relação à densidade de corrente i aplicada. A primeira condição fornece o limite superior de τ , que não deve ser maior do que 1 minuto, a fim de evitar que haja perturbação causada pela convecção. A segunda condição fornece o limite inferior de τ , pois em virtude da carga da dupla camada não é possível medir com precisão tempos de transição inferiores a 1 milissegundo, quando a concentração C é menor do que $0,1M$ (16).
- c) O produto $i\tau^{1/2}$ não depende da densidade de corrente e a relação $i\tau^{1/2}/C$, também chamada constante cronopotenciométrica, independe de i e de τ . Estas conclusões, todavia, só são válidas para as reações de eletrodo simples, do tipo $R = O + ne$, governadas apenas por transferência de cargas

e/ou por difusão. Nos casos em que a reação de transferência de cargas vem acompanhada de complicações cinéticas (reações químicas precedentes, subsequentes ou catalíticas) a equação de Sand não mais se aplica e, expressões mais complicadas, envolvendo o tempo de transição, deverão ser utilizadas, como mostrou DELAHAY (16).

- d) A equação (7) não depende da natureza do processo de transferência de cargas, pois nenhuma hipótese a este respeito é feita na sua dedução. Nestas condições, a equação é válida, tanto para processos de eletrodo reversíveis governados apenas pela difusão, como para processos de eletrodo irreversíveis, limitados apenas pela fração de transferência de carga.
- d) No presente caso, foi admitido que a reação de eletrodo se realiza no sentido da oxidação anódica $R \rightarrow O + ne$, pois este nos interessa neste trabalho. No caso em que a reação se realiza no sentido catódico $O + ne = R$, a concentração da espécie O na superfície do eletrodo se anula e obtemos um tempo de transição catódico para a qual é válida a mesma equação (7). Neste caso, porém, C é concentração de O presente no interior da solução e D é o coeficiente de difusão da espécie O .

A determinação de coeficientes de difusão por cronopotenciometria foi a primeira aplicação deste método feito ainda no início deste século por SAND (18), KARAOGLANOFF (19) e COTTRELL (20). A partir da década de 1950, com o trabalho de VON STACK - NELBERG e colaboradores (21), o método com

esta finalidade começou a generalizar-se, embora sofrendo ainda forte concorrência por parte da polarografia.

2.- MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO

O método de estado estacionário mais simples para a medida de coeficientes de difusão consiste em manter uma concentração constante em ambas as extremidades de uma coluna de líquido, através da qual se dá a difusão. Quando o fluxo da solução se torna independente do tempo e da posição na coluna, atinge-se o estado estacionário. Neste estado, medem-se então o fluxo J e o gradiente de concentração $\delta C / \delta x$, de modo que estas medidas fornecem o coeficiente de difusão D mediante a aplicação da equação (1). Na prática, porém, este método simples usado por CLARCK (22) vem acompanhado de sérias dificuldades para estabelecer e manter o estado estacionário, das quais as principais provêm das correntes de convecção induzidas térmica e mecanicamente. Por este motivo, NORTHROP e ANSON (23) introduziram, em 1929, o método do diafragma poroso, que se baseia ainda na equação (1) e foi mais tarde aperfeiçoado por McBAIN (24), GORDON (25), HARTLEY e RUNNICLES (26) e STOKES (27).

O princípio fundamental do método do diafragma poroso consiste em confinar o processo de difusão nos poros capilares de um diafragma de vidro sinterizado, com a finalidade de evitar os efeitos perturbadores

de vibração e as pequenas flutuações de temperatura. Na sua forma mais simples, originalmente desenvolvida por NORTHROP e ANSON e mais tarde também utilizada por McBAIN e GORDON, o método foi posto em prática por meio de um disco de vidro sinterizado, soldado horizontalmente na extremidade inferior de um tubo de vidro, em forma de sino, que apresenta uma torneira na sua extremidade superior. Este tubo, que se encontra completamente repleto da solução de uma dada concentração e constitui o compartimento superior da célula de difusão, é posto em contato com a solução de outra concentração (ou solvente puro) existente num recipiente ou compartimento inferior da célula, o diafragma separando assim os dois líquidos que constituem o sistema de difusão. Nestas condições, desde que as soluções apresentem concentração uniforme até as superfícies do diafragma, a difusão ocorre apenas através dos poros do disco, em resposta ao gradiente de concentração nelas existente, não sendo afetada por perturbações mecânicas ou de convecção.

A fim de manter uniformes as concentrações das soluções presentes nos dois compartimentos, que é a condição essencial para que a difusão seja restrita inteiramente aos poros do diafragma, os originadores do método e seus seguidores colocavam a solução mais densa (ou mais concentrada) no compartimento superior e a solução menos densa no inferior. Desta maneira, a difusão diminuía a densidade do compartimento superior e aumentava a do compartimento inferior, conduzindo a circulação por gravidade das soluções pre-

sententes em cada um dos compartimentos. Em trabalhos posteriores verificou-se, porém, que esta convecção natural não mantinha uma composição realmente uniforme, por que permanecia uma fina camada estagnada na superfície do diafragma. Para remover esta camada, foi adotada então a agitação mecânica (convecção forçada) das soluções nas células desenvolvidas posteriormente por HARTLEY e RUNNICLES (26) e por STOKES (27).

Na primeira destas células, formada de um tubo de vidro com o diafragma separando os dois compartimentos, foram usadas esferas de vidro que rolavam no diafragma mediante a rotação da célula em torno de um eixo inclinado. Deste modo, obtinha-se uma adequada mistura das soluções nos dois compartimentos, mas não se eliminava ainda a presença de camadas estagnadas em partes do diagrama. Este inconveniente foi removido na célula usada por STOKES, a qual constitui um desenvolvimento lógico da anterior.

A célula de STOKES, se compõe de um tubo de vidro vertical, provido de um gargalo em cada uma das suas extremidades, que é fechado por uma rolha. No meio deste tubo se encontra um diafragma poroso horizontal, que separa os dois compartimentos. A solução mais densa é colocada no compartimento inferior, de modo que a gravidade atua não como uma força perturbadora, mas como uma força estabilizadora. Ambos os lados do diafragma contém um pequeno agitador na forma de um tubo

de vidro fino e selado, de comprimento ligeiramente inferior ao diâmetro do diafragma, contendo um fio de ferro. Estes agitadores varrem continuamente as superfícies do diafragma graças à ação de um imã rotativo montado coaxialmente com a célula. As massas dos agitadores são ajustadas de tal modo que o superior afunda e o inferior flutua, ambos tocando ligeiramente as superfícies do diafragma. Deste modo, com o movimento destes agitadores, eliminam-se completamente as camadas estagnadas adjacentes ao diafragma e se consegue manter a uniformidade de composição das soluções presentes nos dois compartimentos.

Todas as células do diafragma poroso, que acabam de ser descritas, apresentam o mesmo princípio de medida do coeficiente de difusão. Em todos os casos, é sempre necessário que antes de iniciar a medida, tenha se atingido o estado estacionário no interior do diafragma, o que geralmente se consegue mediante uma experiência prévia de difusão realizada durante algumas horas.

Em vista destas considerações, a discussão da teoria do método do diafragma poroso será realizada com a célula de difusão representada esquematicamente na Figura I.3., na qual o diafragma poroso de volume V_3 se para os compartimentos, inferior e superior que apresentam, respectivamente, os volumes constantes V_1 e V_2 . Vamos admitir que no compartimento inferior se encontra a solução mais concentrada, cuja concentração será designada genericamente por C' . No compartimento su

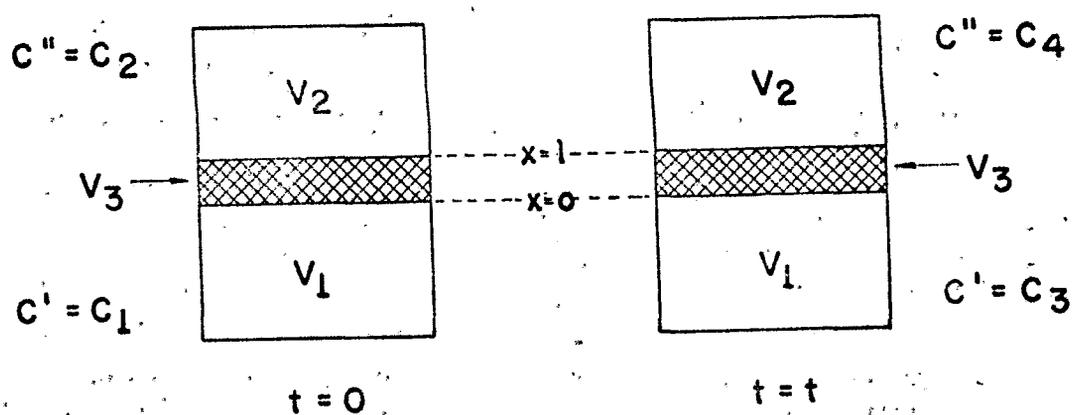


Figura I-3. Esquema da célula de diafragma poroso para ilustrar o princípio da medida do coeficiente de difusão.

perior é colocada a solução menos concentrada, com a concentração genérica C'' (ou solvente puro).

No início da experiência para a determinação do coeficiente de difusão D , isto é, no tempo $t = 0$, após o estabelecimento do estado estacionário, as concentrações das soluções nos compartimentos inferior e superior são conhecidas e iguais a $C' = C_1$ e $C'' = C_2$, respectivamente. Durante a experiência, ocorre a difusão através do diafragma no sentido da solução mais concentrada para a solução menos concentrada. No fim da experiência, isto é, no tempo $t = t$, as concentrações das soluções nos compartimentos inferior e superior são dadas por $C' = C_3$ e $C'' = C_4$, respectivamente. Estas concentrações finais são determinadas re

tirando-se amostras das soluções dos dois compartimentos no tempo $t = t$ e efetuando-se a análise destas soluções.

Admitindo-se que o diafragma continua em estado estacionário durante a experiência no sentido de não haver a tendência de acúmulo ou perda no interior do diafragma num dado tempo, o fluxo do soluto, J , através de qualquer plano no interior do diafragma paralelo a suas superfícies é o mesmo em todos os pontos deste plano. Denotando por A a área da seção efetiva dos poros do diafragma, se dn moles do soluto difundem no tempo dt através desta área, da definição do fluxo vem:

$$\frac{dn}{dt} = JA \quad (8)$$

Considerando que estes dn moles provém de uma solução de volume V , temos da equação (8):

$$\frac{dn / V}{dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{JA}{V} \quad (9)$$

onde dC / dt é a variação de concentração do soluto no volume V .

O fluxo através de qualquer plano no interior do diafragma, todavia, varia lentamente com o tempo, diminuindo à medida que o processo de difusão reduz a diferença da concentração. Por este motivo, o fluxo será denotado por $J(t)$. Aplicando, então, a equação (9) nos compartimentos inferior e superior de volumes V_1 e V_2 , respectivamente, as variações de

concentração do soluto nestes compartimentos com o tempo serão dadas por:

$$\frac{dC'}{dt} = - \frac{J(t) A}{V_1} \quad (10)$$

$$\frac{dC''}{dt} = \frac{J(t) A}{V_2} \quad (11)$$

Das equações (10) e (11) resulta, então:

$$\frac{d(C' - C'')}{dt} = - J(t) A \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \quad (13)$$

O fluxo $J(t)$ é agora dado pela equação (1) representativa da primeira lei de Fick, na qual x é a distância do plano no interior do diafragma, tomado a partir da superfície inferior do diafragma. Denotando por ℓ o comprimento médio dos poros ao longo do qual ocorre a difusão e lembrando que as concentrações C' e C'' são uniformes até às superfícies do diafragma, o gradiente de concentração ao longo do diafragma será dado por $dC/dx = (C' - C'')/\ell$, como se pode observar da Figura I.3. No presente caso, o fluxo $J(t)$ ocorre no mesmo sentido de x , de modo que a primeira lei de Fick será expressa por:

$$J(t) = \frac{D(C' - C'')}{\ell} \quad (14)$$

Introduzindo a equação (14) na equação (13), resulta:

$$\frac{d(C' - C'')}{(C' - C'')} = \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) D dt \quad (15)$$

A integração desta equação entre o início da experiência ($t = 0$) e o fim ($t = t$), aos quais correspondem as diferenças de concentração $C' - C'' = C_1 - C_2$ e $C' - C'' = C_3 - C_4$, respectivamente, fornece:

$$\ln \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} = \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) Dt \quad (16)$$

quando se admitir que o coeficiente de difusão D permanece constante. Como A , l , V_1 e V_2 são constantes, que dependem apenas da célula e do diafragma usado, a grandeza:

$$\frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) = \beta \quad (17)$$

é constante e denominada constante da célula de difusão. Com esta definição da equação (16), o coeficiente de difusão no método do diafragma poroso é expresso por:

$$D = \frac{l}{\beta t} \ln \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \quad (18)$$

Com auxílio da equação (18) pode-se então calcular o coeficiente de difusão, conhecidas as concentrações iniciais C_1 e C_2 e as concentrações finais C_3 e C_4 do soluto nos compartimentos da célula. Este cálculo envolve o conhecimento da constante da célula, β , a qual engloba o comprimento l e a área A da secção dos poros do diafragma. Como não é possível medir diretamente estas grandezas, a constante da célula é obtida através de uma experiência de calibração, na qual a difusão é feita com um soluto cujo coeficiente de difusão já tenha sido obtido por um método absoluto. Esta experiência usualmente é realizada com soluções de cloreto de potássio, cujos coeficientes de difusão foram obtidos com grande precisão por medidas absolutas efetuadas por HARNED e NUTTALL (28, 29) com concentrações deste soluto até 0,5N.

No uso do método do diafragma poroso, surgem diversos problemas que foram examinados detalhadamente no trabalho de GORDON (25). Destes problemas, o efeito de agitação e a escolha de um padrão adequado para a calibração da célula já se encontram resolvidos com a introdução da célula de STOKES e o uso de soluções de cloreto de potássio como padrões de calibração, cu-

jos coeficientes de difusão são agora conhecidos com grande precisão. Desta maneira, os problemas que ainda merecem ser levados em consideração são o escoamento da solução através do diafragma, não causado pela difusão e os efeitos de transporte superficial.

O escoamento da solução não causado pela difusão ocorre quando os poros do diafragma são muito grandes. Este efeito se torna também mais pronunciado quando o líquido mais denso se encontra no compartimento superior. De acordo com os autores anteriormente citados, o escoamento pode ser reduzido a proporções desprezíveis mediante o uso de um diafragma com o tamanho médio de poros de cerca de 15 micra. Evidentemente, o efeito em questão ainda se torna menor, colocando-se a solução mais densa no compartimento inferior como se faz na célula desenvolvida por STOKES.

O efeito do transporte superficial na difusão de soluções eletrolíticas através do diafragma, provém da adsorção do eletrólito na grande superfície interna do diafragma. Este efeito se torna mais pronunciado à medida que a concentração de eletrólito diminui. De acordo com MYSELS e McBAIN (30), o efeito é causado por um aumento da mobilidade elétrica da dupla camada nos poros do diafragma. Assim, esta dupla camada se torna mais compacta em concentrações maiores de eletrólito, de mo

do que sua mobilidade contribui então dentro de uma extensão desprezível ao transporte de matéria por difusão. Todavia, em solução mais diluída, a dupla camada ocupa uma proporção relativamente grande em relação à seção dos capilares do diafragma e, nestas condições, sua contribuição à difusão se torna mais pronunciada. Em virtude deste efeito de transporte superficial, que se observa em soluções mais diluídas, o método só pode ser usado com segurança em concentrações iguais ou superiores a 0,05M. Nestas concentrações, de acordo com STOKES (27), usando a célula com agitação forçada, a precisão do método é de 0,2%.

Na presente investigação, a determinação do coeficiente de difusão do ácido oxálico foi realizada através do método do diafragma poroso, utilizando-se duas células de difusão, a saber, a célula sem agitação forçada, baseada no modelo desenvolvido por NORTHROP e ANSON, e a célula com agitação desenvolvida por STOKES. Embora, em princípio, a segunda célula deva fornecer resultados mais precisos, a primeira foi empregada por facilidade de manuseio e operação. Disto, a construção de dois modelos diferentes de células de difusão ainda teve por finalidade permitir uma comparação real entre os resultados obtidos com as duas células.

Finalmente, cabe acrescentar ainda que tanto na

discussão do método cronopotenciométrico como na do método do diafragma poroso, admitimos que o coeficiente de difusão é uma constante, que independe da concentração. Esta condição é fundamental para deduzir-se a equação (7) da cronopotenciometria e a equação (18) do método do diafragma poroso, as quais são diretamente utilizadas para o cálculo do coeficiente de difusão. Na realidade, porém, o coeficiente de difusão depende da concentração e em ambos os métodos ocorre a variação da concentração da espécie que difunde no decorrer das medidas de D . Assim, no método cronopotenciométrico, a concentração varia na superfície do eletrodo a partir da concentração inicialmente C , até o valor nulo, quando o tempo de transição é atingido. Por outro lado, no método do diafragma poroso, a concentração através do diafragma varia de C' até C'' , sendo $C'' = 0$ no início da medida, quando no compartimento superior se encontra apenas o eletrólito suporté. Nestas condições, o valor do coeficiente de difusão constante calculado é realmente um valor médio num dado intervalo de concentração. Os valores verdadeiros de D para concentrações dadas, não podem ser obtidos a partir da cronopotenciometria. Por outro lado, o método do diafragma poroso permite o cálculo destes valores, quando se aplica o procedimento bastante tedioso desenvolvido por STOKES (31). Como na presente investigação interessa apenas a comparação dos coeficientes de difusão, admitidos independentes da concentração, não cabe aqui a análise deste procedimento.

CAPÍTULO II

APARELHAGEM E REAGENTES

I. - APARELHAGEM

I.1. - Método Cronopotenciométrico

I.1.1. - Circuito elétrico e componentes :

- O circuito elétrico mostrado na Figura II.1. é constituído de uma fonte de alimentação regulada FA associada a uma cadeia de resistores CR do registrador RE e da célula eletrolítica CE, composta dos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho, e_r , e_a e e_t , respectivamente.

- A chave S_1 da Figura II.1. liga o aparelho à rede externa. Há disponível no painel uma tomada para 110 V, que serve para alimentação do cronômetro elétrico; o qual é gatilhado quando a chave S_2 é acionada, o que implica também na passagem de corrente elétrica para a célula CE.

- Com o resistor R_p de baixo valor (conhecido), realizaram-se as medidas de corrente através

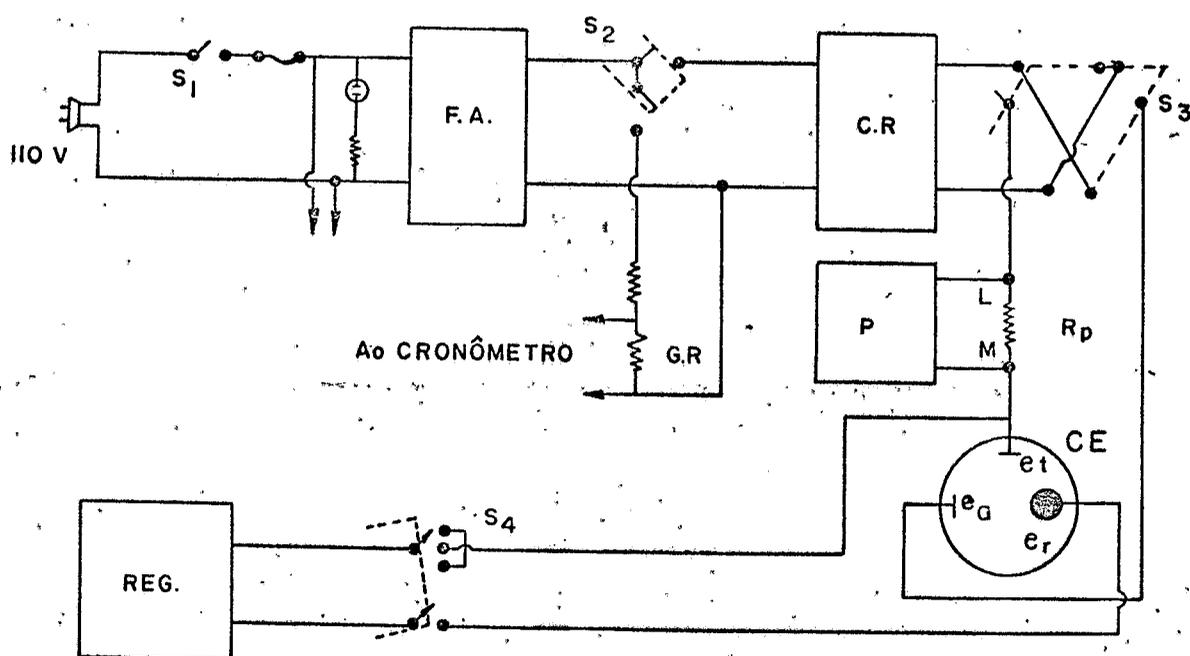


Figura II-1. Circuito elétrico usado na cronopotenciometria.

da queda de tensão entre os terminais L e M, por meio do potenciômetro P. A chave S_4 , é utilizada para estabelecer o zero ou ligar o registrador aos eletrodos de trabalho e de referência; a chave S_5 permanece sempre ligada, tendo a finalidade de inverter as correntes.

Além das quatro chaves e a tomada de 110 V, tem-se ainda disponível no painel de instrumentação, os seguintes elementos :

- a) Lâmpada de neon, indicando o aparelho ligado;
- b) Terminais de medida de tensão sobre o resistor, possibilitando a medida da corrente;
- c) Conector de três terminais para os eletrodos de referência, trabalho e auxiliar;
- d) Saída para o cronômetro;
- e) Terminais para gatilho do cronômetro;
- f) Três chaves seletoras de resistência.

A fonte de alimentação FA é apresentada na Figura II.2.

A opção de se utilizar como fonte de alimentação regulada um circuito integrado (MFC 4060), cuja variação máxima de tensão de entrada é da ordem de 35 V, fez com que se utilizasse uma montagem do tipo "figgy - back" que consiste em se somar as duas fontes, uma de alta tensão, B, e outra de baixa tensão, A, e em que somente a baixa tensão é tomada como regu-

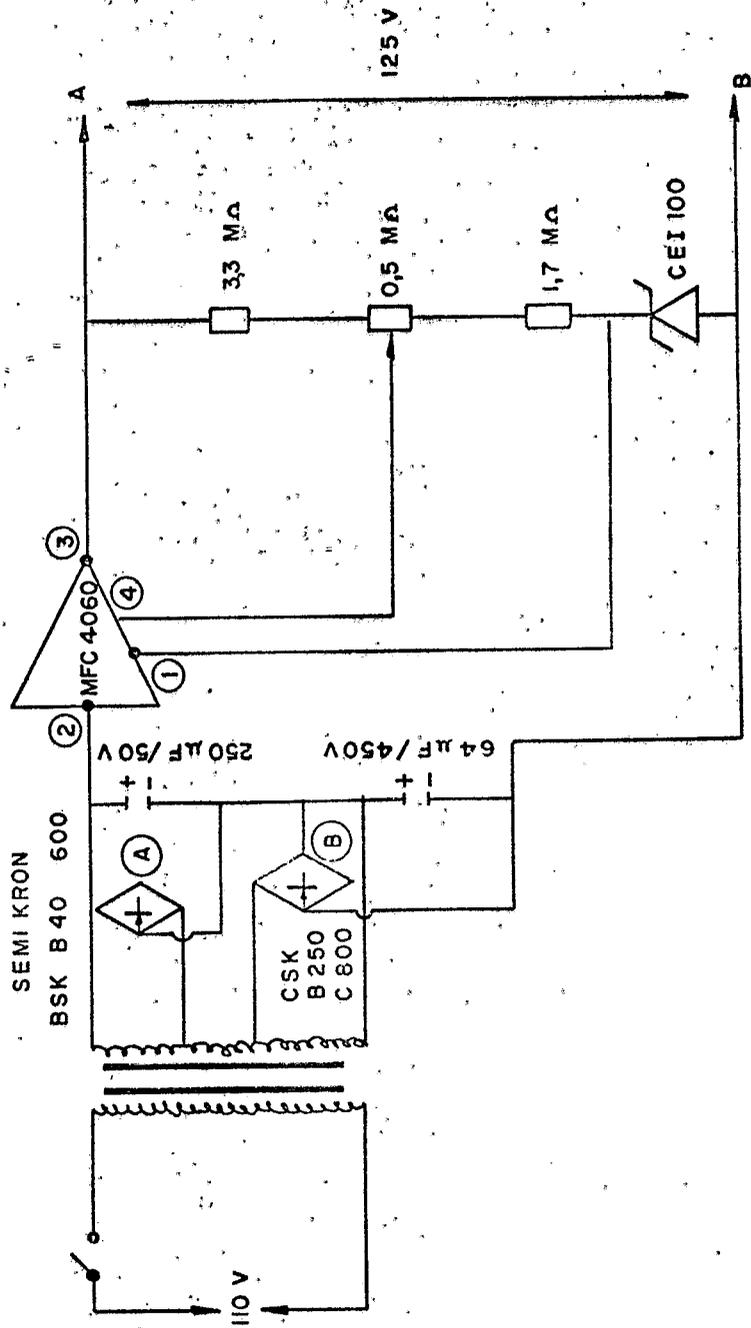


Figura II-2 - ESQUEMA DA FONTE DE ALIMENTAÇÃO FA

ladora. A tensão de saída da fonte é de 125V. As resistências de $3,5 \text{ M}\Omega$ e o "trin-pot" de $0,5 \text{ M}\Omega$ dão a referência para o regulador. Nota-se que estas resistências estão num nível de 100 V acima da resistência de terra dado pelo Zener CEI-100. A fonte mantém-se regulada dentro da faixa de 10 % e de 15% de variação de 110 V da rede. O circuito integrado admite até 200 mA sendo, portanto, satisfatoriamente utilizado na experiência em questão.

Associada à fonte de alimentação FA existe uma cadeia de resistores CR, esquematicamente apresentada na Figura II.3. e construída por três conjuntos de resistências mutáveis por intermédio das chaves seletoras. Assim, pode-se ter nenhuma resistência inserida no circuito até o máximo da resistência de $9 \text{ M}\Omega$, para a qual a corrente é da ordem de 14 mA.

O registrador REG da Figura II.1. utilizado, foi XY, modelo Moseley de Hewlett Packard. No eixo dos Y, calibrou-se a tensão com um potenciômetro e no eixo dos X calibrou-se o tempo, em segundos, cuja precisão foi obtida com auxílio de um cronômetro eletrônico.

O potenciômetro E da figura II.1., utilizado para medir a corrente de eletrólise, era um potenciômetro da Hewlett Packard, modelo 412 A.

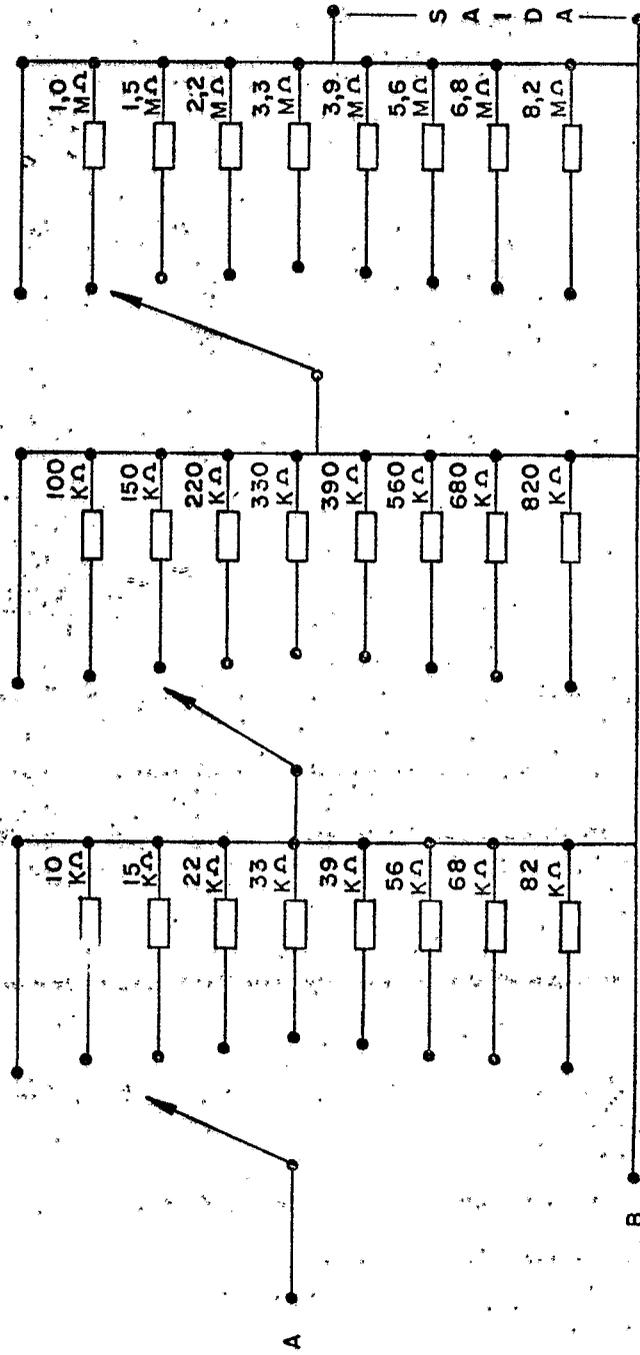


Figura II-3 : Esquema da cadeia de resistores CR .

1.1.2. - Célula Eletrolítica :

A célula eletrolítica, construída de vidro "Pyrex", como mostra a Figura II.4., se compõe de um compartimento interno onde é colocada a solução eletrolítica e se encontra revestida por uma camisa, onde circula água a 25°C. A parte superior da célula é fechada por uma tampa de "Lucite" com seis orifícios.

Os componentes da célula são :

- a) Eletrodo de trabalho - Consiste de um eletrodo, plano, de ouro com 1 cm² de área e de 0,4mm de espessura. É fixado por uma haste de ouro de 10 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro; a placa plana do eletrodo é coberta por "Tinta de Tygon", deixando apenas uma pequena área ativa, onde se desenvolve a reação eletroquímica.
- b) Eletrodo de referência - Como referência, usou-se um eletrodo de calomelano saturado, Modelo E A - 404 da METHROM, colocado dentro de um tubo de "Pyrex" cuja parte superior apresenta 2,5cm de diâmetro e a inferior, 0,5 cm. A extremidade inferior do tubo é encerrada por uma placa de vidro sinterizado de aproximadamente 50 micras de diâmetro de poros. Este tubo é enchido com o eletrólito na mesma concentração em que se encontra no interior da célula.
- c) Eletrodo auxiliar - Usou-se o eletrodo de pla-

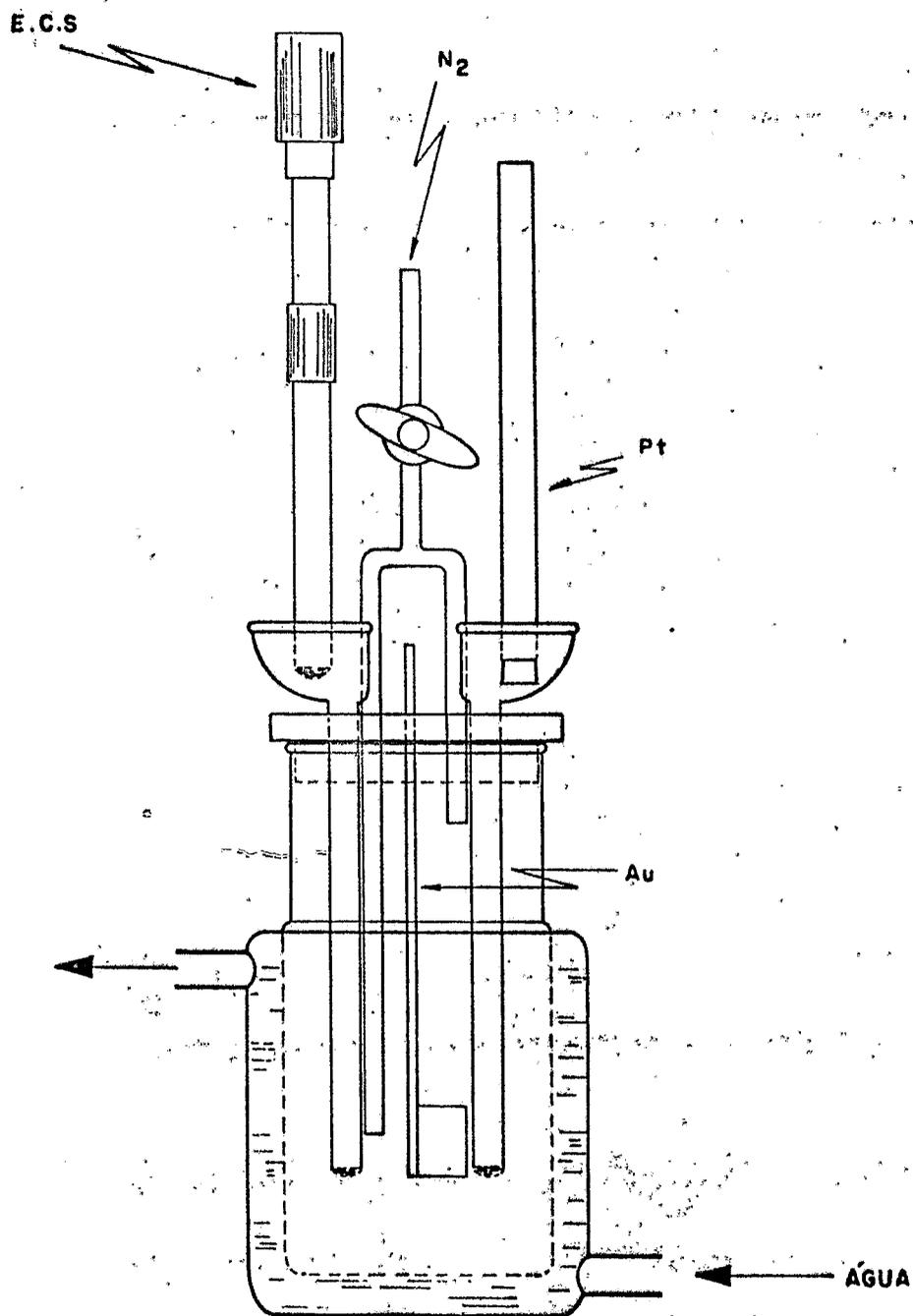


Figura. II - 4. Célula eletrolítica CE usada.

tina em forma de placa retangular de 0,63 cm² de área, preso a uma haste de vidro. Este eletrodo é colocado em um compartimento similar ao do eletrodo de referência.

- d) Tubo de desaeração -consiste de um tubo de vidro "Pyrex" em forma de "H", de comprimento diferente, conectado por uma torneira de três saídas. O nitrogênio usado na desaeração da célula é purificado através da passagem deste por uma solução de cloreto cromoso (41) que promoverá a retenção do O₂ normalmente nele contido.

A célula contendo os eletrodos foi colocada no banho termostaticado marca Magnum modelo "Magnum Whill" e mantido em temperatura de $25,00 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

1.2. Método do diafragma poroso

A realização experimental do método do diafragma poroso, como já foi mencionado, foi efetuada através de duas células de difusão, cujos esquemas se encontram nas figuras II.5.A e II.5.B.

A célula da Figura II.5.A., construída segundo modelo desenvolvido por NORTHROP e ANSON (23), é constituída por dois compartimentos desprovidos de agitação. A célula possui um diafragma de 5cm de diâmetro e 2 mm de espessura, sendo o tamanho dos poros de 25 a 50 micra. O

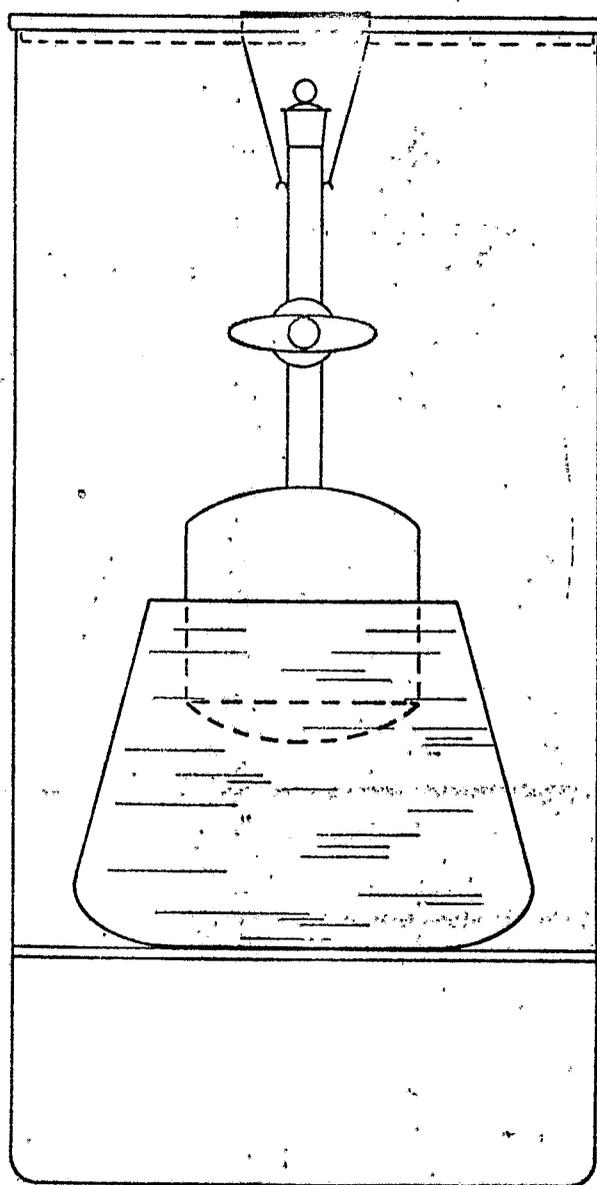


Figura II-5 A. Célula de diafragma poroso
sem agitação.

volume dos compartimentos inferior e superior da célula, é de 25 ml.

A outra célula, mostrada na Figura II.5.B., desenvolvida segundo o modelo de STOKES (27), é provida em cada extremidade de torneiras e ao redor da célula existe um semi-arco imantado que promove a rotação dos agitadores em ambos os compartimentos. Para que a agitação seja perfeitamente homogênea, um motor síncrono METHROM modelo E 381 é adaptado junto à parte superior do semi-arco. O volume de cada compartimento da célula é de 22 ml. A célula possui diafragma de 3 cm de diâmetro e 2 mm de espessura e o tamanho dos poros é de 25 - 50 micras. A agitação dentro de cada compartimento era promovida por dois agitadores, sendo que o do compartimento inferior era menos denso que a solução, isto é, flutuava junto à placa do diafragma e o do compartimento superior era mais denso, apoiando-se sobre o diafragma. Os dois agitadores giravam junto ao diafragma sendo um em cada compartimento da célula. Ambas as células foram termostatizadas a $25,00 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ com auxílio de um banho termostatizado "Magnum Whill" e as amostras dos compartimentos superiores e inferiores foram analisadas por titulação potenciométrica, utilizando-se o potenciôgrafo modelo E-336 da METHROM.

2.- REAGENTES

Solução de ácido sulfúrico

As soluções de ácido sulfúrico foram preparadas mediante dilui-

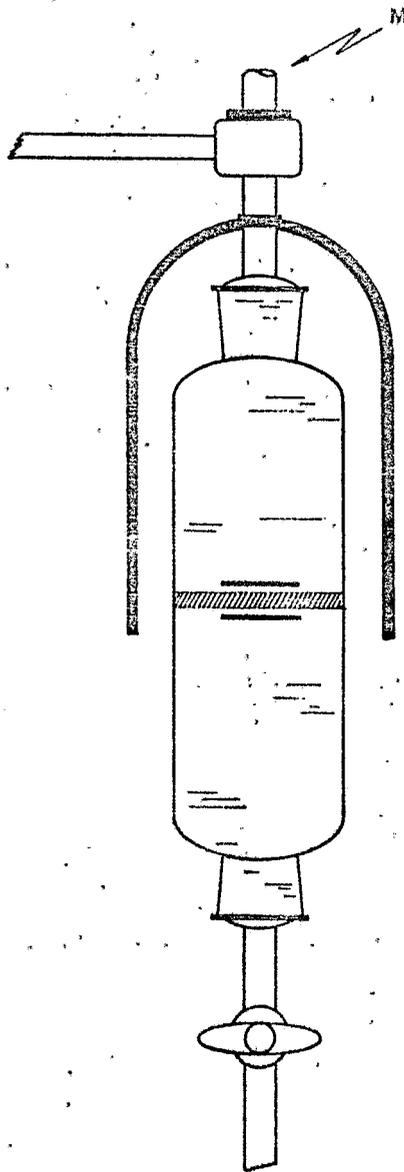


Figura II.5 B. Célula de diafragma
poroso com agitação.

ções de H_2SO_4 concentrado p.a.; foram empregadas concentrações de 3M, 2M, 1M, 0,5M e 0,1M. Estas soluções foram padronizadas com cloreto de bário p.a.

Solução de ácido oxálico :

As soluções de ácido oxálico foram preparadas pesando-se uma amostra do sal sólido p.a. e depois diluindo-se com a solução de ácido sulfúrico de concentração desejada. As soluções foram padronizadas com $KMnO_4$ 0,1N. As soluções apresentavam-se com a concentração de $0,1 \times 10^{-3}$ M em ácido oxálico, com concentração em ácido sulfúrico variando de 0,1 a 3,0M.

Solução de Permanganato de Potássio :

Para a obtenção da solução de permanganato de potássio partiu-se do sal sólido p.a., exatamente pesado e dissolvido na água. A solução assim preparada foi submetida à ebulição por uma hora, sendo então filtrada através de filtro sinterizado. A padronização foi feita com uma solução de oxalato de sódio a $80^\circ C$.

Solução de Nitrato de Prata :

A solução de nitrato de prata foi preparada por pesagem do sal p.a., dissolução em água e filtrada, seguido de diluição até um volume conhecido. A padronização foi feita com a solução padrão de KCl, p.a.

Água :

A água utilizada na preparação de todas as soluções envolvidas

na parte experimental deste trabalho, foi desionizada e bidestilada em destilador de quartzo. A resistividade em todos os casos foi superior a $4,5M\Omega$.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais utilizados nos métodos cronopotenciométricos e do diafragma poroso. Neste sentido, quanto ao primeiro método, são apresentadas as condições dentro das quais foram feitas as eletrólises com corrente constante, a medida do tempo de transição e a determinação da área do eletrodo de trabalho. Quanto ao método do diafragma poroso, é feita a descrição da operação das células de difusão usadas e a calibração da constante de célula das mesmas.

1.- MÉTODO CRONOPOTENCIOMÉTRICO

1.1.- Eletrólise :

Antes de iniciar a eletrólise, a célula eletrolítica era lavada com a solução eletrolítica, adicionando-se então 20 ml da solução e borbulhando-se através da mesma nitrogênio durante 10 minutos.

A seguir, os eletrodos de referência e auxiliar eram in-

introduzidos na solução e a mesma era termostaticada a $25,00 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Durante este período, ajustava-se a corrente com auxílio da cadeia de resistores e preparava-se o eletrodo de trabalho. Este eletrodo de ouro, antes de ser introduzido na célula, era limpo e pré-tratado com uma solução de "água régia", sendo, a seguir, lavado, polido com óxido de alumínio em pó e coberto parcialmente com tinta de "tygon". Finalmente, o eletrodo de trabalho assim preparado era posto em contacto com a solução da célula eletrolítica, continuando-se a manter a mesma na temperatura acima mencionada.

Depois de desaerar a solução contida na célula mediante borbulhamento de nitrogênio durante 20 minutos e deixá-la em seguida em repouso durante dois minutos, era realizada a eletrólise com o registro simultâneo da curva potencial-tempo. Para isto, fechava-se a chave S_4 da Figura II.1. para por o registrador em movimento e, a seguir, com o fechamento da chave S_2 , fazia-se passar corrente constante através da célula. Concomitantemente, media-se esta corrente com o auxílio do potenciômetro P da Figura II.1. Obtido o registro da curva potencial-tempo, o circuito era desligado.

De um modo geral, foram realizadas diversas eletrólises consecutivas. Entre duas destas eletrólises sucessivas, a solução era agitada mediante a passagem do nitrogênio durante dois minutos para desfazer-se a camada de difusão formada.

As eletrólises foram realizadas com uma solução de ácido oxálico de mesma concentração, a saber, 0,001M, mas com concentrações do eletrólito suporte, H_2SO_4 , variando de 0,1M até 3M. Depois de várias eletrólises, foi constatado que a área ativa exposta do eletrodo de trabalho perdia sua atividade, tornando-se então necessário um novo polimento deste eletrodo. Este polimento foi sempre efetuado tomando-se o cuidado de não alterar a área efetiva do eletrodo, a qual deve ser mantida constante.

1.2.- Medida do tempo de transição

A medida do tempo de transição em cronopotenciometria pode ser realizada através de vários métodos, que foram amplamente discutidos no trabalho de RABOCKAI (32). Destes métodos, na oxidação anódica do ácido oxálico, foram selecionados os métodos gráficos de DELAHAY-BERZINS (33), KUWANA (34) e REINMUTH (35), por serem os mais empregados e geralmente conduzirem a resultados satisfatórios. Tentou-se também a medida do tempo de transição por meio da sub-divisão da corrente de eletrólise em uma fração capacitiva e outra faradaica, de acordo com as recomendações de BARD (36) e de NOONAN (37). Entretanto, nas correntes empregadas, as correções resultantes deste procedimento eram inferiores aos erros experimentais.

A fim de comparar os tempos de transição medidos de a-

cõrdo com os métodos gráficos acima mencionados, foram ensaiadas 5 amostras de solução de ácido oxálico 0,001M em H_2SO_4 1M, usando-se a corrente de eletrólise de 89 uA. Com cada uma das amostras foram efetuadas 8 eletrólises consecutivas. Na Tabela 1, encontram-se as médias dos tempos de transição medidos nestas eletrólises de acõrdo com os métodos mencionados, bem como, os respectivos desvios padrões.

TABELA 1

MÉDIA DOS TEMPOS DE TRANSIÇÃO \bar{T} PARA OXIDAÇÃO ANÓDICA DO
ÁCIDO OXÁLICO

AMOSTRA	\bar{T} (s)		
	Método de:		
	DELAHAY-BERZINS	KUWANA	REINMUTH
C41-3	13,5 ± 0,3	13,8 ± 0,8	13,5 ± 0,4
C42-3	13,2 ± 1,3	13,1 ± 0,9	13,2 ± 0,6
C43-3	12,9 ± 0,5	15,1 ± 0,1	13,8 ± 1,1
C44-3	14,1 ± 0,3	14,2 ± 0,6	14,2 ± 0,1
C45-3	13,4 ± 1,2	13,6 ± 0,9	13,6 ± 0,7

O exame dos dados apresentados na Tabela 1 mostra que os três métodos de medida do tempo de transição são equivalentes no presente caso. Esta observação, associada ao trabalho de RABOCKAI e JORDAN (38), sugere que o método mais adequa

do para medir tempos de transição depende do sistema estudado e, possivelmente, do equipamento de registro empregado.

Em virtude da equivalência acima mencionada, optou-se, no presente trabalho, pelo método de KUWANA. Este método, que é o método gráfico mais simples, consiste basicamente em prolongar os trechos inicial e final dos cronopotenciogramas, que são aproximadamente retas; o tempo de transição é então dado pelo segmento paralelo ao eixo dos tempos, a partir do prolongamento inicial, até o ponto em que o prolongamento do trecho final se torna uma reta.

1.3. Medida da área do eletrodo de trabalho

Considerando que a densidade de corrente i é dada por $i = I/A$, onde I é a corrente de eletrólise e A , a área ativa do eletrodo de trabalho, a introdução desta definição na equação (7) de Sand, fornece :

$$A = \frac{2I}{nF (\tilde{\tau} D)^{1/2} C} \quad (19)$$

Nestas condições, a medida de $\tilde{\tau}$ com uma corrente I , conhecida, para um sistema eletrodo-solução de concentração dada C , cujo coeficiente de difusão D é fornecido pela literatura, permite o cálculo da área do eletrodo de trabalho através da aplicação da equação (19). No presente trabalho, pa

ra a determinação de A , usou-se uma solução 0,001M de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, cujo coeficiente de difusão D é dado na literatura (39). Através da medida cronopotenciométrica e da equação (19), o valor obtido para a área efetiva do eletrodo foi igual a $0,06 \text{ cm}^2$, com uma precisão de 0,1%.

Como já foi mencionado anteriormente, após uma série de eletrólises, a área do eletrodo de ouro se apresenta desativada, sendo necessário um novo polimento para reativa-la. Após cada um destes polimentos, a área ativa do eletrodo era novamente determinada através do procedimento que acaba de ser descrito.

2.- MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO

2.1.- Operação das células de difusão

Com ambas as células de difusão, empregou-se o mesmo modo de operar. Inicialmente, um dos compartimentos era enchido com uma solução de dada concentração com o auxílio de uma tampa, tomando-se o cuidado de não deixar bolhas de ar dentro da solução e do diafragma. A seguir, enchia-se o outro compartimento da célula com a solução de outra concentração (ou solvente puro) e deixava-se decorrer o tempo de 30 minutos para estabelecer o estado estacionário no interior do diafragma.

Então, a solução do primeiro compartimento era trocada por uma nova solução, termostatizando a célula na tempe-

ratura de $25,00 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. A experiência de difusão era iniciada neste tempo, conhecendo-se exatamente o valor inicial da concentração da nova solução colocada no primeiro compartimento. Depois de decorrido um tempo conhecido, as soluções eram retiradas dos dois compartimentos e analisadas, a fim de obter-se os valores das concentrações finais.

2.2. Calibração da célula de difusão.

A calibração da célula de difusão foi realizada partindo de soluções de KCl de concentração conhecida aproximadamente 1M. Essa solução era colocada num dos compartimentos da célula enquanto que no outro compartimento se encontrava o solvente puro. A análise da solução inicial, assim como a das soluções finais, foi efetuada por titulação potenciométrica, utilizando-se AgNO_3 como titulante. Os resultados obtidos nessas experiências de calibração encontram-se nas Tabelas 2 e 3, para a célula sem agitação e com agitação, respectivamente. Nessas tabelas C_1 e C_2 representam as concentrações iniciais de KCl e C_3 e C_4 , as concentrações finais.

TABELA 2CALIBRAÇÃO DA CÉLULA DE DIFUSÃO SEM AGITAÇÃO

EXPERIÊNCIA nº.	$t \times 10^{-2}$ (s)	C_1 (M)	C_2 (M)	C_3 (M)	C_4 (M)	$\beta \times 10^2$ (cm^2)
1	504	0,850	0	0,825	0,03	2,707
2	504	0,850	0	0,830	0,03	2,707
3	504	0,937	0	0,900	0,03	2,658

TABELA 3CALIBRAÇÃO DA CÉLULA DE DIFUSÃO COM AGITAÇÃO

EXPERIÊNCIA nº.	$t \times 10^{-2}$ (s)	C_1 (M)	C_2 (M)	C_3 (M)	C_4 (M)	$\beta \times 10^1$ (cm^2)
1	36	1,030	0	1,020	0,006	1,431
2	36	1,030	0	1,020	0,005	1,431
3	36	1,030	0	1,020	0,006	1,431

Com o auxílio dos resultados obtidos nestas experiências e dos valores do coeficiente de difusão do KCl dados na literatura (31), foram calculados mediante aplicação da

equação (18), as constantes de célula cujos valores se encontram na última coluna das Tabelas 2 e 3. A média desses valores fornece a constante de célula $\beta = 2,690 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$ para a célula - sem agitação, e $\beta = 1,431 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para a célula com agitação.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta separadamente os resultados obtidos na medida do coeficiente de difusão de ácido oxálico em meio sulfúrico por meio do método cronopotenciométrico e do diafragma poroso. A seguir, é feita a discussão destes resultados.

1.- COEFICIENTES DE DIFUSÃO OBTIDOS PELO MÉTODO CRONOPOTENCIOMÉTRICO.

As experiências de cronopotenciometria para a determinação do coeficiente de difusão foram realizadas, de acordo com o procedimento descrito no capítulo anterior, com uma solução 0,001M de ácido oxálico, usando-se como eletrólito suporte, ácido sulfúrico nas concentrações 0,5M, 1,0M, 2,0M e 3,0M.

A Figura IV-1. mostra o cronopotenciograma obtido com a solução contendo 1M de ácido sulfúrico e com a corrente de 227 uA. Como mostra a Figura, a primeira parte da curva compreendida entre

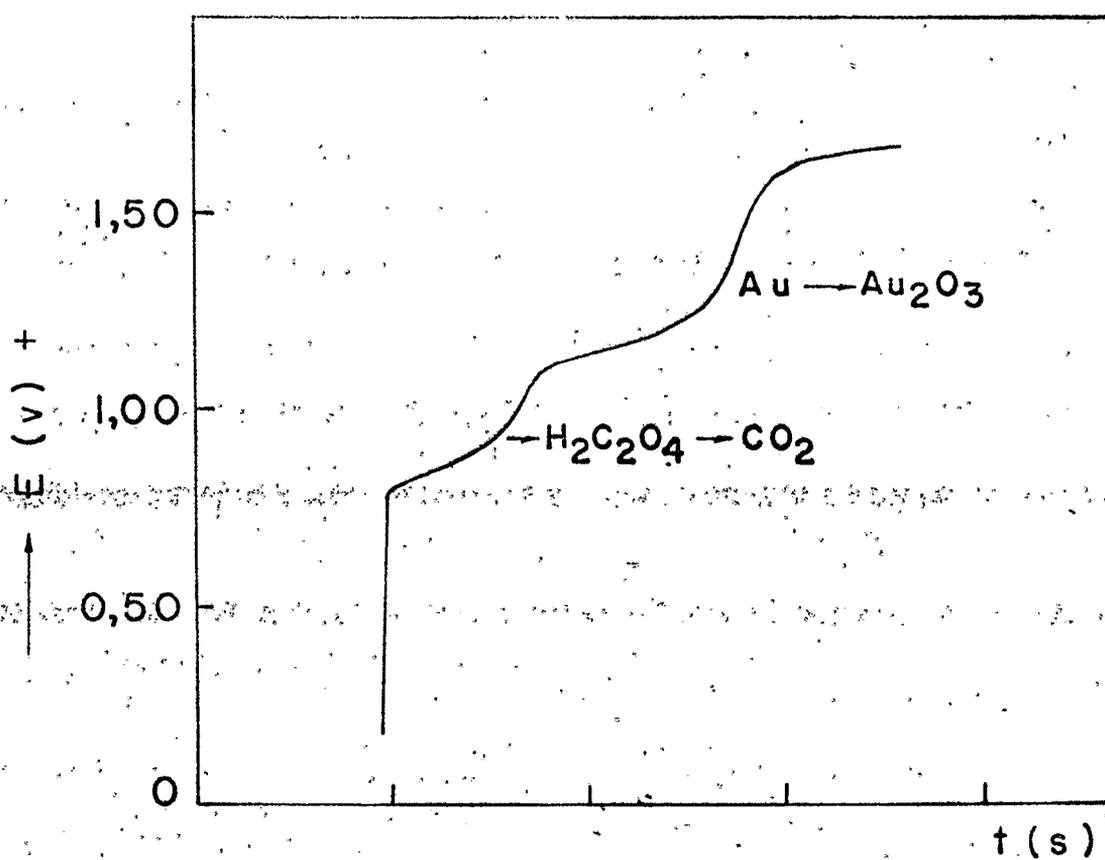
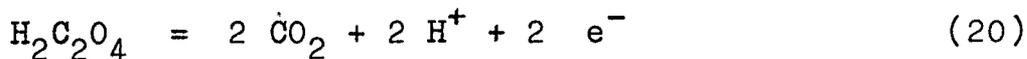
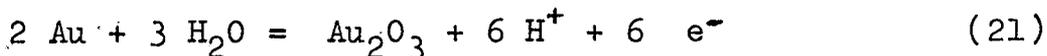


Figura IV - 1. Oxidação anódica do ácido oxálico 0,001 em H_2SO_4 1,0 M com eletrodo de ouro; $I = 227 \mu\text{A}$

os dois primeiros trechos ascencionais, correspondem à oxidação anódica do ácido oxálico, representada por :



O potencial em que inicia esta oxidação, é igual a 0,81 V (E.C.S.). O segundo trecho da curva, que se inicia em 1,12 V (E.C.S.), corresponde à oxidação do eletrodo de ouro, formando-se, de acôrdo com LINGANE (11) a película de Au_2O_3 através da reação de eletrodo :



O cronopotenciograma obtido, assim como as regiões dos potenciais nas quais as duas oxidações ocorrem, estão em excelente concordância com o trabalho de LINGANE (11).

Os tempos de transição foram medidos, como já foi mencionado, de acôrdo com o método de Kuwana, utilizando-se o segundo trecho ascencional do cronopotenciograma, isto é, o correspondente aos potenciais em que termina a oxidação anódica do ácido oxálico. Para cada solução contendo uma das concentrações de eletrólito suporte acima referidas, foram realizadas eletrólises com correntes constantes compreendidas no intervalo de cerca de 100 uA até cerca de 600 uA. Os tempos de transição T e os produtos $I T^{1/2}$, obtidos nestas eletrólises com as soluções contendo as concentra -

ções diferentes de eletrólito suporte, se encontram nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

TABELA 4

DADOS CRONOPOTENCIOMÉTRICOS DA OXI-
DAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO.

(Solução de $H_2C_2O_4$ 0,001M ; H_2SO_4 0,5M)

I (uA)	τ (s)	$I \tau^{1/2}$ (uA/s ^{1/2})
126	19,5	661
141	14,5	661
156	12,0	660
162	11,0	662
162	11,5	661
171	11,0	662
177	10,0	661
180	8,5	659
186	8,0	661
225	6,0	661
246	5,5	661
264	4,5	658
255	5,4	661
311	5,4	661
333	3,6	661
373	2,6	662
460	2,0	661
534	1,6	661
490	1,8	660
630	1,2	660

TABELA 5

DADOS CRONOPOTENCIOMÉTRICOS DA
OXIDAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO.

(Solução de $H_2C_2O_4$ 0,001M ; H_2SO_4 1,0M)

I (μA)	τ (s)	$I\tau^{1/2}$ ($\mu A/s^{1/2}$)
120	18,0	508
129	15,5	508
136	14,0	508
153	11,0	507
165	9,5	508
174	8,5	508
186	7,5	507
200	6,5	508
227	5,0	508
239	4,5	508
254	4,0	508
262	3,8	508
267	3,6	507
276	3,4	507
293	3,0	507
315	2,6	507
328	2,4	508

TABELA 6

DADOS CRONOPOTENCIOMÉTRICOS DA
OXIDAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO.

(Solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,001M; H_2SO_4 2,0M)

I (uA)	τ (s)	$I \tau^{1/2}$ uA/s ^{1/2}
114	17,5	476
122	15,0	472
132	13,0	476
137	12,0	474
138	12,5	477
134	9,0	473
158	8,0	474
174	7,5	476
180	7,0	475
195	6,0	474
203	5,5	475
187	6,5	475
214	5,0	477
238	4,0	476
275	3,0	476
235	4,0	470
285	2,8	476
321	2,2	475
337	2,0	475
403	1,4	475

TABELA 7

DADOS CRONOPOTENCIOMÉTRICOS DA
OXIDAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO.

(Solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,001 M; H_2SO_4 3,0M)

I (μA)	τ (s)	$I \tau^{1/2}$ $\mu\text{A}/\text{s}^{1/2}$
98	16,5	398
108	13,5	396
118	12,5	398
120	11,0	398
126	10,0	398
132	9,0	396
145	7,5	397
150	7,0	396
156	6,5	398
162	6,0	397
178	5,0	397
181	4,8	398
190	4,4	398
210	3,6	397
222	3,2	397
247	2,6	398
251	2,5	397
297	1,8	398
315	1,6	398
365	1,2	398

Com auxílio dos valores $I \gamma^{1/2}$ destas tabelas, da área A do eletrodo igual a $0,06 \text{ cm}^2$, e da concentração de ácido oxálico $C = 0,001\text{M}$, foram calculados através da equação de Sand os coeficientes de difusão do ácido oxálico nas diferentes concentrações de eletrólito suporte, que se encontram na Tabela 8.

TABELA 8

VALORES DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO
D DO ÁCIDO OXÁLICO, OBTIDOS COM
O MÉTODO CRONOPOTENCIOMÉTRICO.

H_2SO_4 (M)	$D \times 10^5$ (cm^2/s)
0,5	$0,81 \pm 0,009$
1,0	$0,70 \pm 0,002$
2,0	$0,68 \pm 0,012$
3,0	$0,66 \pm 0,014$

Não foi apresentado nesta tabela o valor de D correspondente à concentração $0,1\text{M}$ de H_2SO_4 , porque não se obteve, neste caso, dados cronopotenciométricos reprodutíveis. Nota-se na Tabela 8, que o valor do coeficiente de difusão obtido no presente trabalho para a concentração de ácido sulfúrico $1,0\text{M}$, está em concordância perfeita com o obtido por PETERS (12).

Os dados da Tabela 8 foram colocados num gráfico do coeficiente de difusão D em função da concentração de ácido sulfúrico $[H_2SO_4]$, que é apresentado na Figura IV-2.

2.- COEFICIENTES DE DIFUSÃO OBTIDOS PELO MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO

As medidas do coeficiente da difusão de ácido oxálico foram realizadas colocando-se num dos compartimentos da célula de difusão a solução de ácido oxálico 0,001M contendo ácido sulfúrico e no outro compartimento uma solução de ácido sulfúrico de mesma concentração. As soluções finais de cada um dos compartimentos, depois de retirados dos mesmos, foram analisadas, titulando-se o ácido oxálico com uma solução de $KMnO_4$ a $80^\circ C$ em meio fortemente ácido. As experiências de difusão foram feitas durante 8 horas.

As medidas foram feitas com solução de ácido sulfúrico de concentrações respectivamente iguais a 0,1M ; 0,5M; 1,0M; 2,0M ; 3,0M. Para cada uma destas concentrações, foram feitos 10 ensaios, considerando-se os resultados que apresentavam 0,1% de diferença.

Foram utilizadas nestas medidas as duas células de difusão anteriormente mencionadas, a saber, a célula sem agitação e a célula com agitação. Os resultados obtidos com as duas células apresentaram uma diferença inferior a 2%.

A Tabela 9 apresenta os valores dos coeficientes de difusão obtidos com a célula sem agitação, os quais, a partir dos resul-

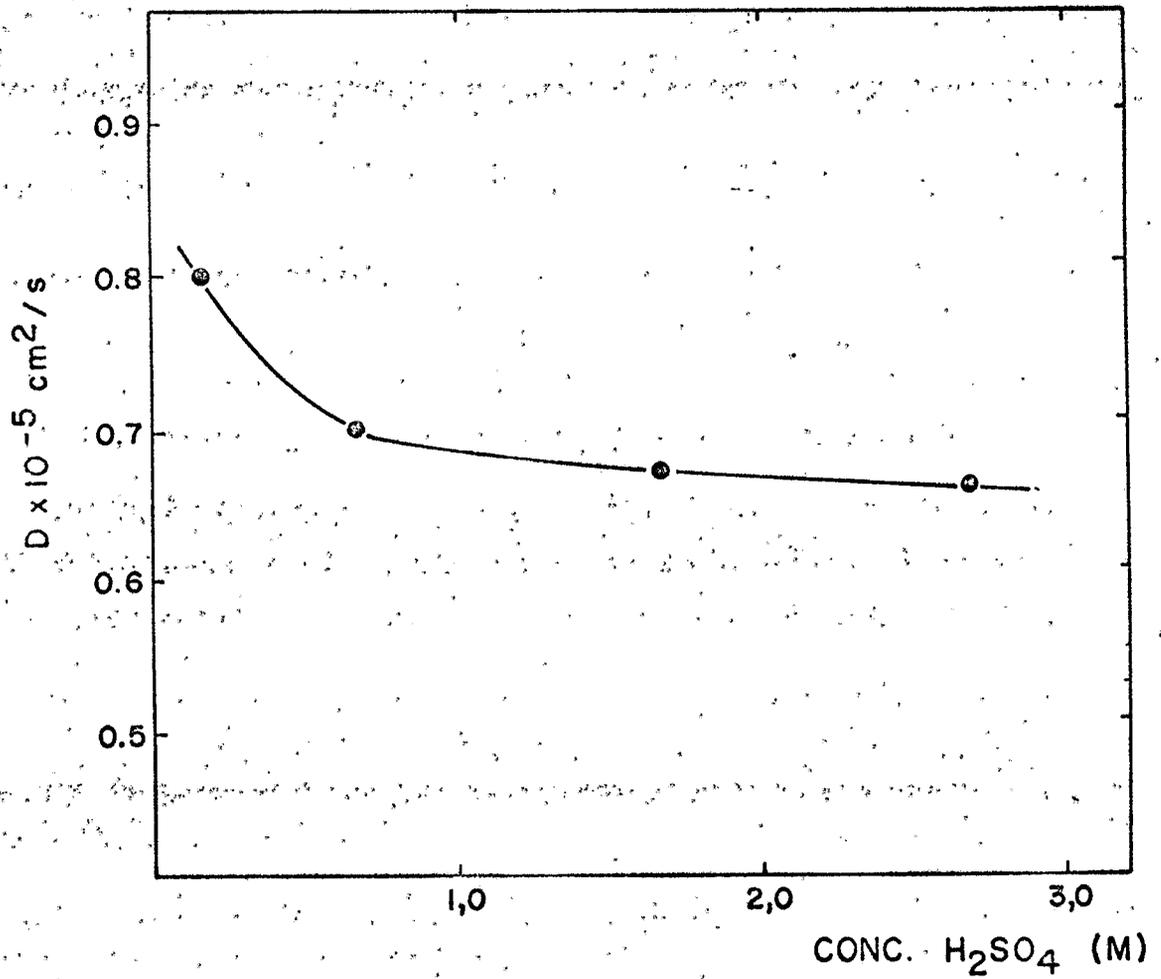


Figura IV-2. Variação do coeficiente de difusão D , de ácido oxálico obtido por cronopotenciometria em função da conc. H_2SO_4

tados das análises, foram calculados com auxílio da equação (18), usando-se o valor da constante de célula β apresentado no capítulo anterior.

TABELA 9

VALORES DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO D OBTIDOS
COM O MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO. (CÉLULA
SEM AGITAÇÃO).

H_2SO_4 (M)	$D \times 10^5$ (cm^2/s)
0,1	1,53 \pm 0,23
0,5	1,35 \pm 0,04
1,0	1,09 \pm 0,03
2,0	0,96 \pm 0,01
3,0	0,88 \pm 0,01

O gráfico da Figura IV.3. apresenta a variação dos coeficientes de difusão do ácido oxálico da Tabela 9 em função da concentração de ácido sulfúrico.

3. - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CONSIDERANDO que a área do eletrodo de ouro foi mantida constante em todas as eletrólises, a análise dos resultados apre-

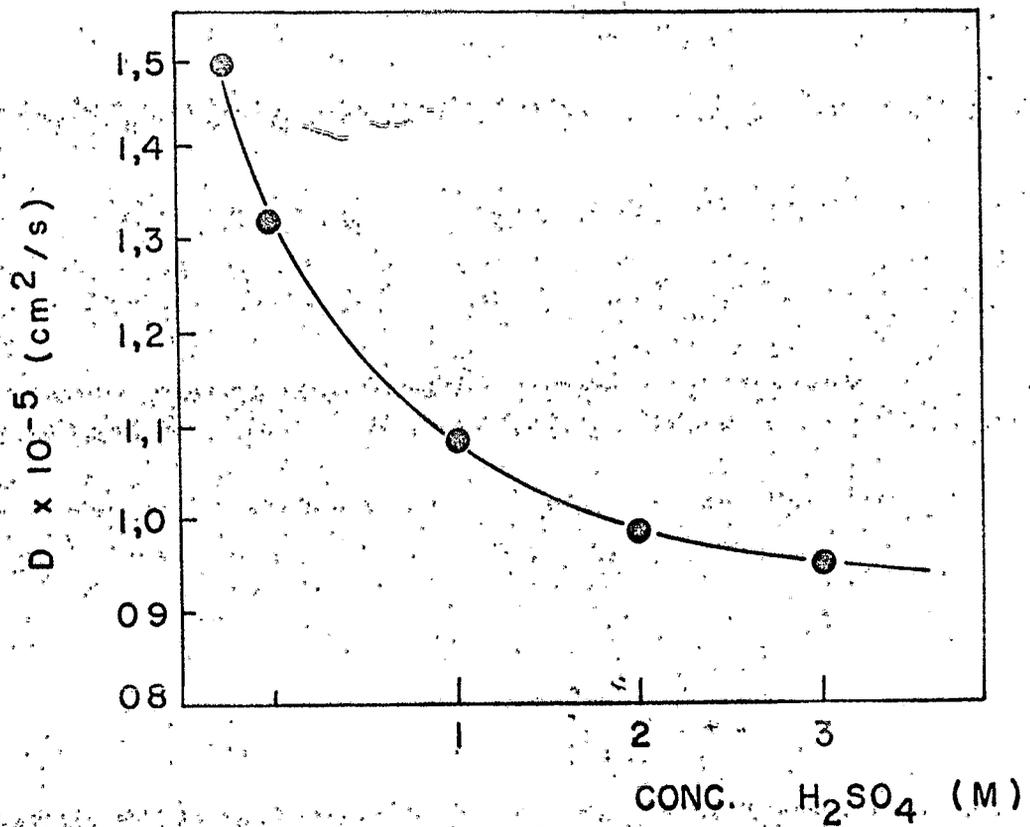


Figura IV-3. Variação do coeficiente de difusão do ácido oxálico em função da concentração de H_2SO_4 (Diafragma poroso)

sentados nas Tabelas 4 a 7 revela que, para todas as concentrações de ácido sulfúrico utilizadas, o produto $i \tau^{1/2}$ independe da densidade de corrente i . Nestas condições, para todas estas concentrações de eletrólito suporte, o gráfico de $i \tau^{1/2}$ em função de i é uma reta paralela ao eixo das abcissas, como mostra a Figura IV.4. Este fato indica que a oxidação anódica de ácido oxálico no eletrodo de ouro não vem acompanhada de reações químicas homogêneas precedentes, subsequentes ou catalíticas, conforme os critérios estabelecidos por DELAHAY (16). Caso estas complicações cinéticas ocorrem, nas condições em que as experiências foram feitas, estas complicações devem ser tão rápidas que a reação de oxidação anódica, representada pela equação (20) continua a ser o estágio limitante (mais lento) do processo do eletrodo global.

Esta constância do produto $i \tau^{1/2}$ em relação a i , de acordo com os comentários feitos no Capítulo I, permite ainda o emprego seguro da equação de Sand, para o cálculo dos coeficientes de difusão, como foi feito na presente investigação.

Tanto nas medidas cronopotenciométricas como nas medidas efetuadas com o método do diafragma poroso, observa-se que o coeficiente de difusão diminui com o aumento da concentração do ácido sulfúrico, como mostram, respectivamente as Figuras IV-2 e IV-3. Esta variação pode ser atribuída à viscosidade do meio e às interações entre o soluto e o eletrólito suporte, que aumentam com o aumento da concentração do ácido sulfúrico.

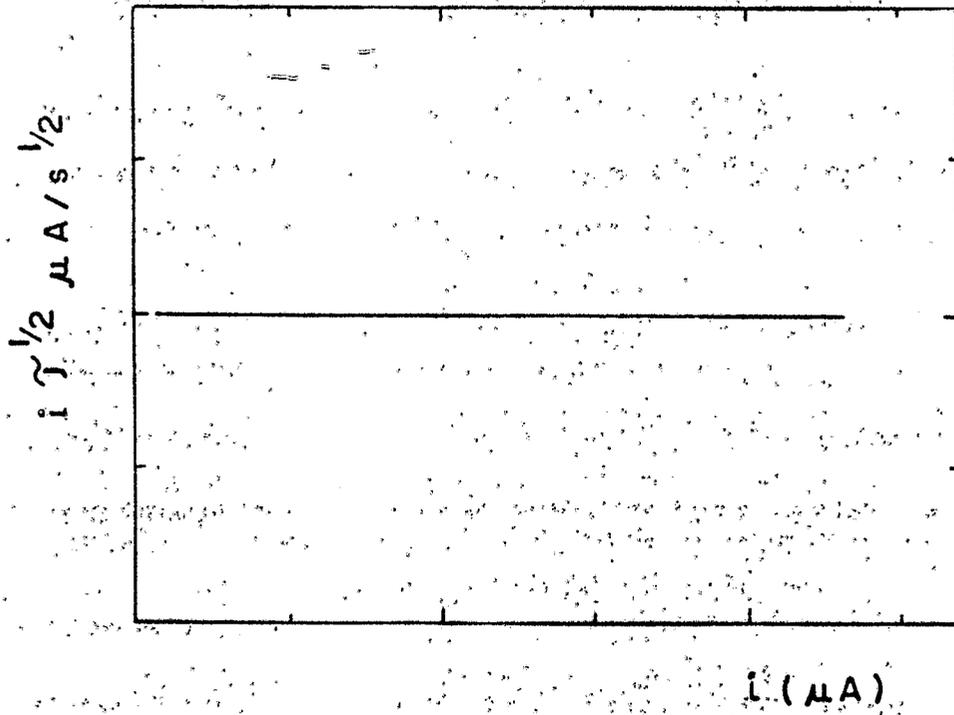


Figura IV-4. Variação de $i_{\tilde{J}}^{1/2}$ em função de i

Por outro lado, os valores dos coeficientes de difusão determinados por cronopotenciometria são sempre menores do que os medidos através do método do diafragma poroso, para cada uma das concentrações de ácido sulfúrico utilizadas, como mostram os resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9. Na Tabela 10, foram reproduzidos estes valores dos coeficientes de difusão cronopotenciométricos, indicados por D_c , e os dos coeficientes de difusão obtidos através do método do diafragma poroso, designados por D_d , assim como, os valores da relação D_c/D_d . Observa-se, nesta tabela, que os valores de D_c/D_d aumentam à medida que aumenta a concentração de ácido sulfúrico.

A fim de interpretar a diferença dos valores de D encontrados pelos dois métodos de medida, convém lembrar inicialmente que, no cálculo do coeficiente de difusão cronopotenciométrico através da equação de Sand, admitimos que no eletrodo de ouro ocorre apenas uma reação de eletrodo, a saber, a oxidação anódica de ácido oxálico, a qual envolve dois elétrons. Na realidade, o potencial em que termina esta reação (1,1 V) como já mencionamos anteriormente e é mostrado na Figura IV.1., se situa nas proximidades imediatas do potencial de 1,12 V, no qual se inicia a oxidação anódica do eletrodo de ouro com a formação da película de óxido de ouro. Nestas condições, até potenciais de 1,1 V é possível que ocorra a oxidação do próprio eletrodo de ouro com formação de íons Au^{3+} livres, antes de atingir-se o produto de solubilidade do óxido de ouro. Portanto, na realidade, a oxidação anódica do ácido oxálico - dentro do tempo de transição τ , vem acompanhada da

oxidação do eletrodo de ouro, de modo que estamos em presença de duas reações de eletrodo que ocorrem simultaneamente. Consequentemente, apenas uma fração da corrente total de eletrólise deve ser utilizada para realização da oxidação do ácido oxálico. No cálculo do coeficiente de difusão cronopotenciométrico D_c , esta densidade de corrente menor (tomada como sendo igual à densidade de corrente total i aplicada à célula) fornece por este motivo valores de D_c menores do que os valores dos coeficientes de difusão verdadeiros D_d , determinados pelo método de diafragma poroso, o qual não envolve a realização de reações de eletrodo.

Esta interpretação também pode ser feita em termos do número n de elétrons trocados na reação de eletrodo. Em virtude da ocorrência simultânea das duas reações de eletrodo, para a oxidação anódica do ácido oxálico, este número deve ser menor do que 2, pois apenas uma fração da quantidade total de eletricidade nF é consumida nesta reação do eletrodo.

O número de eletrons n , de acordo com a equação de Sand (equação 7) é dado por :

$$n = \frac{2 i \tau^{1/2}}{(\pi D)^{1/2} FC} = \frac{K}{D^{1/2}} \quad (22)$$

onde $K = 2 i \tau^{1/2} / \pi^{1/2} FC$ é uma constante, pois $i \tau^{1/2} / C$ é constante, como já foi mostrado anteriormente. Para o método cronopotenciométrico, a equação (22) pode ser escrita segundo :

$$n_c = \frac{K}{D_c^{1/2}} \quad (23)$$

sendo n_c o número de elétrons envolvidos na oxidação cronopotenciométrica do ácido oxálico e D_c o coeficiente de difusão cronopotenciométrico. Os valores de n_c e D_c são valores aparentes, pois se referem às duas reações de eletrodo que ocorrem durante a realização da experiência cronopotenciométrica.

O valor real de n correspondente apenas à realização da oxidação anódica do ácido oxálico pode ser obtido, agora, da equação (22) se introduzirmos nesta equação o coeficiente de difusão verdadeiro D_d , obtido através do método do diafragma poroso. Então, resulta para o valor de n verdadeiro, que denotaremos por n_d :

$$n_d = \frac{K}{D_d^{1/2}} \quad (24)$$

Dividindo a equação (24) pela equação (23), resulta :

$$\frac{n_d}{n_c} = \sqrt{\frac{D_c}{D_d}} \quad (25)$$

Como de acordo com a Tabela 10, temos sempre $D_c < D_d$, vem $n_d < n_c$, isto é, o número verdadeiro n_d de elétrons envolvidos na oxidação anódica do ácido oxálico é sempre menor do que o número aparente, estimado igual a 2.

A equação (25) ainda pode ser posta na forma :

$$\sqrt{\frac{D_c}{D_d}} = \frac{n_d F/\tau}{n_c F/\tau} = \frac{I'}{I} = \epsilon \quad (26)$$

onde, durante o tempo de transição τ , I' é a corrente que teria sido utilizada para realizar apenas a reação de oxidação do ácido oxálico e I é a corrente total de eletrólise utilizada para a realização simultânea da oxidação do ácido oxálico e do eletrodo de ouro. Como a relação I'/I é o rendimento de corrente ϵ , a equação (26) mostra que a raiz quadrada da relação dos coeficientes de difusão obtidos pelos dois métodos permite o cálculo direto do rendimento de corrente.

Na Tabela 10 são apresentados também os valores de $\sqrt{(D_c/D_d)}$, que representam os rendimentos de corrente obtidos para as diferentes concentrações de ácido sulfúrico utilizadas.

O gráfico correspondente ao rendimento de corrente em função da concentração de ácido sulfúrico se encontra na figura IV-5.

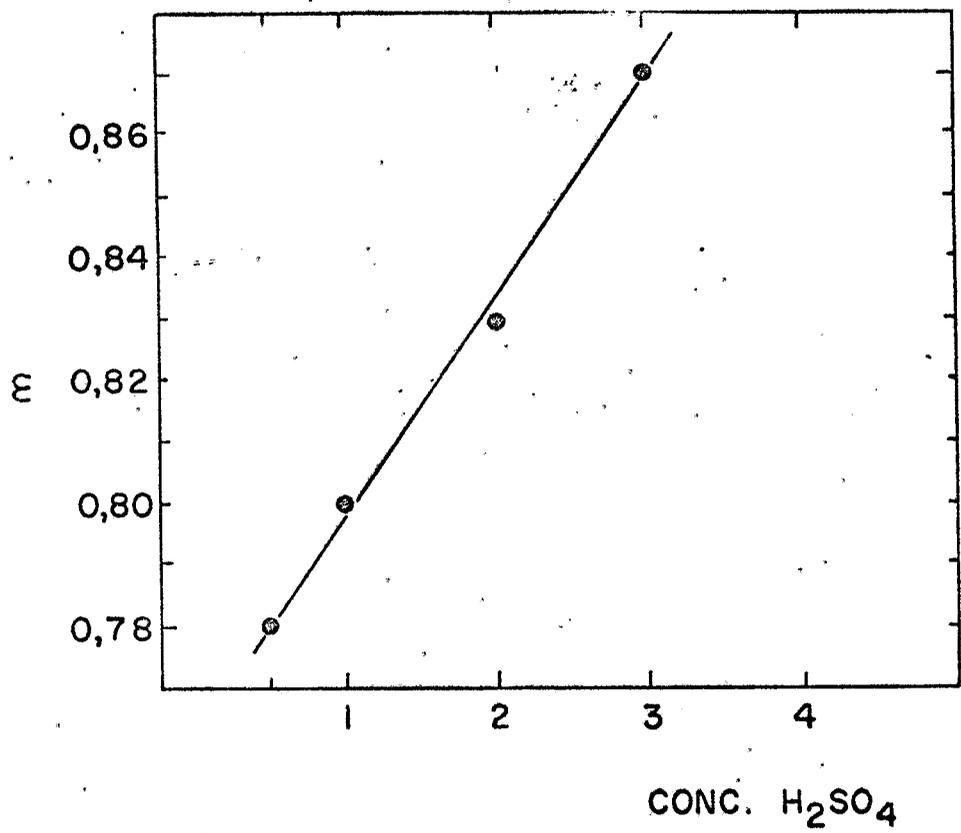


Figura IV-5. Rendimento de corrente em função da conc. H_2SO_4

TABELA 10

VALORES DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DETERMINADOS PELO MÉTODO CRO-
NOPOTENCIOMÉTRICO E DO DIAFRAGMA POROSO E DOS RENDIMENTOS DE COR-
RENTE PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO.

(H_2SO_4) (M)	$D_c \times 10^5$ (cm^2/s)	$D_d \times 10^5$ (cm^2/s)	(D_c/D_d)	$(D_c/D_d)^{1/2} = \epsilon$
0,1	-	1,53	-	-
0,5	0,81	1,35	0,60	0,78
1,0	0,70	1,09	0,64	0,80
2,0	0,68	0,96	0,71	0,83
3,0	0,66	0,88	0,75	0,87

A tabela 10 ou a Figura IV-5. mostram que o rendimento de corrente para o ácido oxálico aumenta com o aumento da concentração do ácido sulfúrico, isto é, uma fração maior da corrente total de eletrólise é consumida na oxidação anódica de ácido oxálico à medida que a concentração de H_2SO_4 aumenta. Na hipótese, pouco provável, de a reação simultânea da oxidação do ácido oxálico ser a oxidação do eletrodo de ouro com formação de uma película de Au_2O_3 , este aumento de rendimento de corrente poderia ser explicado através da solubilidade do Au_2O_3 . Como é sabido, o óxido áurico se dissolve facilmente no ácido sulfúrico e os ions Au^{3+} formados se com

plexam com os íons HSO_4^- . Então, com o aumento da concentração de H_2SO_4 , uma quantidade maior de Au_2O_3 entraria em solução, fornecendo uma superfície mais limpa do eletrodo de ouro para a oxidação do ácido oxálico. Desta maneira, uma quantidade de eletricidade de maior poderia ser consumida pela oxidação anódica do ácido oxálico, conduzindo a um aumento do rendimento de corrente.

A reação mais provável que ocorre simultaneamente com a oxidação do ácido oxálico é, porém, a formação anódica de íons Au^{3+} , como já mostramos. Neste caso, em virtude da complexação destes íons com os de HSO_4^- , o aumento da concentração de ácido sulfúrico determinaria o aumento da concentração dos complexos formados e deslocaria os potenciais em que inicia a oxidação do eletrodo de ouro, com formação de Au^{3+} , para valores cada vez mais anódicos. Nestas condições, com o aumento da concentração de H_2SO_4 , diminuiria a simultaneidade da oxidação do eletrodo de ouro dentro do tempo de transição, conduzindo a um aumento do rendimento de corrente.

Finalmente, uma outra hipótese, aventada por NOBREGA (40), que poderia explicar o aumento de rendimento de corrente, seria a da participação dos íons de ouro na oxidação do ácido oxálico. Neste caso, os íons de ouro, gerados anódicamente no intervalo de potenciais correspondentes à oxidação do ácido oxálico dentro do tempo de transição, reagiriam rapidamente com o ácido oxálico, de modo a manter-se a constância de $i \tau^{1/2}$ com i , anteriormente ob

servada. Esta reação formaria um intermediário, que então seria oxidado anódicamente no eletrodo de ouro com a troca de 2 elétrons. Admitindo que este intermediário seja estruturalmente semelhante ao ácido oxálico, apresentando praticamente o mesmo coeficiente de difusão, com o aumento da concentração de ácido sulfúrico, aumentaria a concentração dos íons de Au^{3+} e, portanto, a do intermediário, a qual então conduziria a um aumento do rendimento de corrente, em virtude do maior consumo da quantidade de eletricidade determinada pelo aumento da concentração do intermediário. Convém acentuar, todavia, que a presente investigação não permite chegar à informações acerca do mecanismo da oxidação anódica do ácido oxálico no eletrodo de ouro através da simples comparação entre os coeficientes de difusão determinados por dois métodos diferentes. Em virtude da ocorrência de duas reações simultâneas neste eletrodo, esta comparação somente possibilita o conhecimento do rendimento de corrente destas reações, que também foi obtido por LINGANE (11), usando um outro procedimento.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A presente investigação permitiu chegar às seguintes conclusões :

1.- A determinação do coeficiente de difusão do ácido oxálico em meio sulfúrico, realizada com o método do diafragma poroso através das células de difusão com e sem agitação forçada, forneceu resultados com uma precisão de 0,3%. Em virtude desta precisão, podemos afirmar que não foram observados os problemas que frequentemente acompanham a determinação do coeficiente de difusão por meio do método em questão.

2.- Os coeficientes de difusão determinados, em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, por cronopotenciometria e pelo método do diafragma poroso apresentaram diferenças significativas, que não podem ser atribuídas a erros experimentais. Confirmando investigações feitas por outros autores, estas diferenças são provenientes da ocorrência simultânea de duas reações no eletrodo de ouro, a saber, a oxidação anódica do ácido oxálico e a oxidação

do próprio eletrodo.

3.- A comparação dos coeficientes de difusão obtidos através dos dois métodos de medida possibilita a determinação do rendimento de corrente para a reação de oxidação anódica do ácido oxálico. Este rendimento aumenta de 78% a 87% quando a concentração de ácido sulfúrico aumenta de 0,5M até 3,0M.

4.- A hipótese mais provável para explicar a variação do rendimento de corrente com a concentração de ácido sulfúrico, foi a da diminuição do consumo de corrente na oxidação do eletrodo de ouro, decorrente da complexação dos íons Au^{3+} , gerados anódicamente, com os íons HSO_4^- .

5.- Em virtude da ocorrência simultânea das duas reações de eletrodo citadas, e dadas às limitações da cronopotenciometria neste caso, não foi possível propor um mecanismo para a oxidação anódica do ácido oxálico no eletrodo de ouro.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a determinação do coeficiente de difusão do ácido oxálico em meio sulfúrico através dos métodos cronopotenciométrico e diafragma poroso. Estes dois processos foram escolhidos por constituírem técnicas completamente diferentes, ou seja, na cronopotenciometria ocorre reação de oxidação do ácido oxálico, o que não acontece com o método do diafragma poroso, que é um método direto. Os valores do coeficiente de difusão, determinados com o auxílio do segundo método, foram introduzidos na equação de Sand com a finalidade de calcular o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação anódica do ácido oxálico, que também pode ser expresso em termos de rendimento de corrente.

Os coeficientes de difusão do ácido oxálico foram determinados em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, com o objetivo de verificar a influência deste eletrólito. Não foi possível propor um mecanismo para a oxidação anódica do ácido oxálico no eletrodo de ouro em virtude das limitações cronopotenciométricas e da ocorrência simultânea de duas reações de eletrodo.

.../...

SUMMARY

In this work the determination of the diffusion coefficient of oxalic acid has been studied in the sulphuric medium using the chronopotentiometric and the porous diaphragm methods. These two processes have been chosen because they are completely different techniques; that is, in chronopotentiometry, the oxidation reaction of oxalic acid takes place, while this does not happen in the porous diaphragm method, which is a direct method. The diffusion coefficient values, determined by the second method, were introduced into Sand's equation with the aim of evaluating the number of electrons involved in the anodic oxidation reaction of oxalic acid, which can be expressed as current efficiency, as well.

The diffusion coefficients of oxalic acid were determined in different sulphuric acid concentrations with the aim of verifying the influence of this electrolyte. It has not been possible to propose a mechanism for the anodic oxidation of oxalic acid on the gold electrode because of chronopotentiometric limitations and the simultaneous occurrence of two electrode reactions.

.../...

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) A.Hickling, Trans. Faraday Soc. 41, 333 (1945)
- (2) B. Ershler, Disc. Faraday Soc. 1, 269 (1947)
- (3) S.Altmann and R.Busch, Trans. Faraday Soc. 45, 720 (1949)
- (4) S.El Wakkad and S.Emara, J.Chem.Soc., 46 (1952)
- (5) B.Baker and W.MacNevin, J.Am.Chem.Soc. 75, 1476 (1953)
- (6) I.M.Kolthoff and T.Tanaka, Anal.Chem. 26, 632 (1954)
- (7) J.Ross and I.Shain, Anal.Chem. 28, 548 (1956)
- (8) J.K.Lee, R.N.Adams and C.E.Bricker, Anal.Chim.Acta 17, 821 (1957).
- (9) F.C.Anson and J.J. Lingane, J.Am.Chem.Soc. 79, 4901 (1957)
- (10) F.C.Anson and J.J.Lingane, J.Am.Chem.Soc. 79, 1015 (1957)
- (11) J.J.Lingane, J.Electroanal. Chem. 1 , 379 (1959/1960)
- (12) D.C.Peters, Tese de Doutorado, Harvard University (1962)
- (13) R.A.Robinson and R.H.Stokes, "Eletrolyte Solutions", Butterworths Scientific Publications, London, (1955)
- (14) J.A.V.Butler and G.Armstrong, Proc.Roy.Soc. (London) A 139, 406 (1933)
- (15) J.A.V.Butler and G.Armstrong, Trans.Faraday Soc.30,1173 (1934).
- (16) P.Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry",p. 197, Interscience Publishers, Inc., New York, (1954).
- (17) J.O'M.Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry" , vol.1. p.309 Plenum Press, New York (1970).

- (18) H.J.S.Sand, Phil.Mag. 1, 45 (1901)
- (19) Z.Karaoglanoff, Z.Elektrochem. 12, 5 (1906)
- (20) F.G.Cottrell, Z.phys.Chem. 42, 385 (1902)
- (21) M.von Stackelberg, M.Pilgram und V.Toome, Z. Elektrochem. 57, 342 (1953)
- (22) B.W.Clark, Proc. Phys.Soc. 36, 313 (1924)
- (23) J.H.Northrop and M.L.Anson, J.Gen.Physiol 12, 543 (1929)
- (24) J.W.McBain and C.R.Dawson, Proc.Roy.Soc (London) A 148, 32 (1935)
- (25) A.R.Gordon, Ann.N.Y.Acad.Sci. 46, 285 (1945)
- (26) G.S.Hartley and D.F.Runnicles, Proc. Roy. Soc. (London) A 168, 401 (1938)
- (27) R.H.Stokes, J.Am.Chem.Soc. 72, 763 (1950)
- (28) H.S.Harned and R.Nuttall, J.Am.Chem.Soc. 69, 736 (1947)
- (29) H.S.Harned and R.Nuttall, J.Am.Chem.Soc. 71, 1460 (1949)
- (30) K.J.Mysels and J.W.McBain, J.Colloid Sci. 3, 45 (1948)
- (31) R.H.Stokes, J.Am.Chem.Soc. 72, 2243 (1950)
- (32) T.Rabockai, Tese de Doutorado, Instituto de Quimica da Universidade de São Paulo (1972).
- (33) P.Delahay and T.Berzins, J.Am.Chem.Soc. 75, 2486 (1955)
- (34) R.N.Adams, "Eletrochemistry at Solid Electrodes", p.183, Marcel Dekker Inc, New York, (1969)
- (35) W.H.Reinmuth, Anal.Chem. 32, 1514 (1960)
- (36) A.J.Bard, Anal.Chem. 35, 340 (1963)
- (37) D.C.Noonan, Tese de Doutorado, Columbia University (1967)
- (38) T.Rabockai e I.Jordan, Trabalho apresentado à XXIV Reunião

Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência,
São Paulo (1973).

(39) P. Delahay and C. C. Mattax, J. Am. Chem. Soc., 76, 874
(1954).

(40) A. W. Nobrega, Trabalho apresentado à 1ª Reunião Latino-
Americana de Eletroquímica, La Plata (1972).

(41) A. Abrão e L. T. Atalla, Publicação IEA - Nº 53, Agosto -
1962.

...//...