ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM PRESENÇA DO BIÓXIDO DE MANGANÊS COLOIDAL.

Willy G. Engel

(Trabalho realizado em julho de 1957 nos laboratórios da Divisão de Emulsões Nucleares, com a colaboração da Divisão de Radioquímica, ambas do antigo «Centro de Pesquisas Físicas» da Universidade do Rio Grande do Sul).

a) *Generalidades.* — Nas reações de primeira ordem a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração da substância reagente (1):

$$- \frac{dc}{dt} = kc.$$

Temos por transposição:

$$- \frac{dc}{c} = kdt.$$

Integrando:

$$- \ln c = kt + K.$$

Quanto $t = 0$, temos $c = c_0$. Logo:

$$- \ln c_0 = K.$$

Substituindo:

$$- \ln c = kt - \ln c_0,$$

ou:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt,$$

$$\log \frac{c_0}{c} = \frac{k}{2,303} t \quad (A).$$

Num gráfico onde representamos o tempo t no eixo das abscissas e $\log c_0/c$ no eixo das ordenadas, obtemos de acordo com

a equação (A) uma linha reta que passa pela origem.

A razão c_0/c é a razão das concentrações (inicial, para $t = 0$ e para um instante posterior $t = t$) do reagente.

A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio é uma reação de primeira ordem e portanto obedece à equação (A). O reagente analítico que se utiliza para determinar a quantidade ainda existente de peróxido de hidrogênio num volume dado da solução é o permanganato de potássio.

Como as concentrações da substância que se decompõe (o peróxido de hidrogênio) são, em cada instante, proporcionais às quantidades de reagente analítico empregado para dosá-las, podemos escrever:

$$\frac{c_0}{c} = \frac{a_0}{a}$$

onde a_0 e a são, respectivamente, nos instantes $t = 0$ e $t = t$, o número de mililitros de solução de permanganato de potássio empregado para dosar um certo volume da solução onde está se decompondo o peróxido.

Nestas condições, a equação que representa cineticamente a decomposição catalítica considerada do peróxido de hidrogênio também pode ser escrita na forma:

$$\log \frac{a_0}{a} = \frac{k}{2,303} t \quad (B).$$

O catalisador da reação (bióxido de manganês coloidal) é obtido adicionando-se, antes de começar as dosagens do peróxido de hidrogênio, uma certa quantidade do reagente permanganato de potássio à solução (ligeiramente alcalinizada por uma solução tampão). Forma-se assim um sol coloidal marron de bióxido de manganês, que está em condições de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

b) *Descrição sumária do processo.* — Inicialmente, prepara-se uma solução tampão ligeiramente alcalina, a fim de fornecer o meio adequado para a formação do bióxido de manganês coloidal. Em seguida, adiciona-se uma solução de peróxido de hidrogênio à mesma. Finalmente, junta-se um volume determinado de solução de permanganato de potássio a esta solução, formando-se então o bióxido de manganês e iniciando-se a reação estudada, da decomposição do peróxido de hidrogênio. Homogeneiza-se a solução, espera-se cerca de três minutos e iniciam-se as titulações de volumes determinados da solução, tomados em intervalos de tempo iguais e cronometrados. Adicionam-se estes volumes à solução de ácido sulfúrico e titula-se com permanganato de potássio. Com o adicionamento ao ácido sulfúrico, dissolve-se o bióxido de manganês e cessa o perigo de continuação da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio pelo bióxido de manganês.

c) *Descrição detalhada do processo.* — Prepara-se uma solução de peróxido de hidrogênio, diluindo 5 volumes da solução comercial concentrada de peróxido de hidrogênio, (não a água oxigenada comum) em 70 volumes de água. Além disso, prepara-se também uma solução tampão de borato, dissolvendo 12,40 g de ácido bórico em 100 mililitros de solução normal de hidróxido de sódio, e completa-se com água destilada até 1 litro (2).

Num frasco de Erlenmeyer de 250 ml misturam-se 50 ml

de solução de borato, 150 ml de água destilada e 10 ml da solução de peróxido de hidrogênio preparada pelo método acima. Adiciona-se em seguida um ml de solução 0,1 N de permanganato de potássio (3), agita-se (com o termômetro) e espera-se cerca de 3 minutos. Lê-se a temperatura, e pipetam-se 10 ml da solução para o interior de um frasco contendo solução de ácido sulfúrico (1 vol. para 5 de água), pondo o cronômetro no ponto zero e fazendo-o funcionar. Titula-se esta primeira amostra com permanganato de potássio N/50 (obtido por diluição da solução 0,1 N) e repete-se a operação precedente de 5 em 5 minutos.

As soluções de permanganato de potássio não necessitam de standardização, devido, em última análise, ao aparecimento da razão a_0/a , relativa aos ml de solução de permanganato na fórmula (B); (1).

d) *Resultados.* — Temperatura da reação: 17,2°C.

Tempo (Min.)	Mililitros de solução N/50 de KMnO_4 : a	log a	$\frac{\log a_0}{a}$	$\frac{500 \log a_0}{a}$
0	40,4	1,60638	0	0
5	38,3	1,58320	0,02318	11,6
10	36,4	1,56110	0,04528	22,6
15	34,8	1,54158	0,06480	32,4
20	33,3	1,52244	0,08394	42,0
25	31,8	1,50243	0,10395	52,0
30	30,4	1,48287	0,12351	61,8
35	29,1	1,46389	0,14249	71,2
45	26,8	1,42813	0,17825	89,1
60	23,4	1,36922	0,23716	118,6
65	22,5	1,35218	0,25420	127,1
70	21,5	1,33244	0,27394	137,0
75	20,7	1,31597	0,29041	145,2
80	19,7	1,29447	0,31191	156,0

e) *Gráfico, determinação da reta e da constante de velocidade da reação.* — A posição da linha reta determinada pelos pontos obtidos é calculada pelo método das médias (4). Temos:

$$\frac{1}{2,303} k \sum t_i = \sum \frac{\log a_0}{a};$$

$$\frac{1}{2,303} k [5 + 10 + 15 + 20 + 25 + 30 + 35 + 45 + 60 + 65 + 70 + 75 + 80] = [0,02318 + 0,04528 + 0,06480 + 0,08394 + 0,10395 + 0,12351 + 0,14249 + 0,17825 + 0,23716 + 0,25420 + 0,27394 + 0,29041 + 0,31191] ;$$

$$\frac{1}{2,303} k \times 535 = 2,13302$$

O coeficiente angular da reta (B) valerá:

$$\frac{k}{2,303} = \frac{2,13302}{535} = 0,00398 \cong 0,004.$$

Multiplicando por 500, obtemos o coeficiente angular da reta empregada no gráfico (de escala 500:1):

$$0,004 \times 500 = 2,000.$$

O coeficiente de velocidade k valerá, nas condições da experiência:

$$k = 2,303 \times 0,004 = 0,009212 = 9,21 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$$

f) *Conclusão e observações.* — Os dados experimentais obtidos forneceram uma razoável linha reta e portanto uma boa constante de velocidade (2), o que mostra que a utilização de um termostato é perfeitamente dispensável para realizar este estudo, quando não se quiser obter resultados exatamente reproduzíveis. Aliás, (5) refere a desnecessidade de termostato para o estudo da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, quando se utiliza a platina coloidal como catalisador. As soluções de permanganato de potássio não foram estandardizadas devido à inutilidade do título exato no caso de reações de primeira ordem, como já referimos (1).

g) *Bibliografia.*

1. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, Cap. XIII, D. Van Nostrand Company, Inc., N. Y., Janeiro 1947.
2. Palmer, *Experimental Physical Chemistry*, Cap. VIII, Cambridge, 1949.
3. Kolthoff e Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Cap. XXXVII, The Macmillan Company, N. Y., 1947.
4. Daniels e outros, *Experimental Physical Chemistry*, Cap. XVI, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., 1949.
5. Davison, Klooster e Bauer, *Laboratory Manual of Physical Chemistry*, Exp. 25, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1948.