

Este exemplar corresponde a
redação final da Tese defendida por
João Álvares da Costa e aprovada pela
Comissão julgadora.

12 de fevereiro de 1985.

Ufalmeira

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DA OXIMAÇÃO DE PROPANAL E DE SUA
DETERMINAÇÃO POR MEIO DE ENTALPIOMETRIA

TESE DE MESTRADO

JOÃO ÁLVARES DA COSTA

CAMPINAS

1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A WALACE ALVES DE OLIVEIRA

- mais do que ninguém você sabe o quanto lhe devo por este trabalho. Houve mais insistência, dedicação, perseverança e vontade de sua parte que da minha.

Em alguns momentos, envolvidos que somos pelas '' atribuições diárias, cheguei mesmo a desinteressar-me ou a não ver maior sentido na aplicação do meu esforço. A desviar-me do propósito.

Inapelavelmente, surgia o orientador Wallace. Instigando-me com uma insistência própria dos abnegados. Dos que se voltam para o trabalho científico com absoluta honestidade intelectual. Sem, inclusive e sobretudo, perder-lhe a profunda dimensão humana da tarefa. Aliás, enobrecendo-a com as suas qualidades exponenciais.

Pelo envolvimento humano e pela dimensão de sua ' obra, os

meus melhores agradecimentos

A GILBERTO LEITE BRAGA

- há pessoas que nos transmitem tamanha força energética que nos sentimos literalmente envolvidos na sua presença.

São aquelas que pressentem nossos pensamentos. Sofrem nossas angústias. Padecem nossos males. '' Exultam com a nossa alegria. Rejubilam-se com nos sos empreendimentos bem sucedidos. São, como diri a Berthold Brecht, as pessoas imprescindíveis.

Fazem-nos irmanados. A ausência de laços sanguíneos torna-se desnecessária.

A você, Gilberto, amigo e irmão,

meus sinceros agradecimentos

À Guaraciaba, minha esposa e
companheira de todos os momentos.

Aos meus pais, que primeiro me
indicaram o caminho a seguir.

Aos meus filhos que são o
estímulo para a caminhada.

Aos meus alunos pela compreensão
e carinho que sempre me dedicaram.

A G R A D E C I M E N T O S :

- Aos Professores do Departamento de Física e Química da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo - Campus de Ribeirão Preto, pelo incentivo que me prestaram na obtenção deste título.

- À Direção, Corpo Docente e Funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, pela inestimável colaboração.

- À Professora Elmara Lúcia Bonini Ribeiro, Diretora Geral da UNAERP, pela confiança em mim depositada.

- Aos Professores da Faculdade de Química da UNAERP, pelo exemplo de dedicação e idealismo.

RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a reação de oximação de propanal por meio de medidas calorimétricas. Ênfase especial foi dada na influência da acidez na reação e seus reflexos na velocidade e no transcurso das várias etapas envolvidas, determinando-se a velocidade da reação numa faixa de pH variando de 0,5 até 10,5. Verificou-se que a curva de variação da constante de velocidade observada em função do pH, apresenta-se em forma de sino, com máximo em um pH ao redor de 2,6. Observou-se que a magnitude das variações de temperatura é também afetada pela acidez do meio, notando-se um aumento muito rápido no início da reação seguindo-se de uma variação mais lenta.

Os resultados obtidos são interpretados como resultantes das duas etapas de reação, abrangendo a formação de um composto intermediário, seguindo-se da desidratação deste.

Com base nos resultados das experiências do estudo da influência da acidez no transcurso da reação, desenvolveu-se um método de determinação de propanal por meio de entalpimetria de injeção direta. O método é rápido e se baseia na reação do cloreto de hidroxilamônio com propanal, usando-se equipamento simples e de fácil construção. Os resultados obtidos na determinação de 10 amostras de propanal revelaram uma precisão da ordem de 1,4%.

SUMMARY

In this work, the study of the oximation reaction with propanal, by mean of calorimetry was undertaken. Special emphasis was given to the effects of acidity in the various steps of the reaction, and the reaction rate was determined in the pH range from 0.5 to 10.5. It was found that the profile of the curve for the observed rate constant vs pH presented a bell shape with maximum at pH 2.6. It was also found that the magnitude of the temperature change was influenced by the acidity of the medium, giving a fast rise in the beginning, followed by a more slow variation afterword.

The results obtained in this study were interpreted as indicative of a two-steps reaction, including the formation of an intermediate compound and its dehydration.

On the basis of the results for the effects of the acidity in the reaction, a method for the determination of propanal was developed, by mean of direct injection enthalpi-metry. The proposed procedure is fast, is based on the reaction of propanal with hydroxylamine hydrochloride, and uses simple equipment of easy construction. The results for the determination of 10 samples of propanal gave a precision around 1.4%.

Í N D I C E

C A P Í T U L O 1

	PÁGINAS
1.- INTRODUÇÃO	1
1.1.- INVESTIGAÇÕES ANTERIORES	1
1.1.1.- ATAQUE POR HX	2
1.1.2.- ATAQUE POR H ₂ X	3
1.1.3.- CARACTERÍSTICAS DA ADIÇÃO	4
1.1.4.- FATORES QUE FACILITAM O PROCESSO	5
1.1.5.- REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO A UM ÁTOMO DE CAR- BONO QUE ESTÁ LIGADO A DOIS ÁTOMOS NO GRU- PO OXIGÊNIO	5
1.1.6.- DEPENDÊNCIA DO pH	7
1.1.7.- MECANISMOS PROPOSTOS	10
1.1.8.- EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO	12
1.2.- CÁLCULOS DAS VÁRIAS CONSTANTES DE VELOCIDA DES	15
1.3.- ENTALPIMETRIA DE INJEÇÃO DIRETA	18
1.3.1.- PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS	20
1.3.2.- APLICAÇÕES DA ENTALPOMETRIA DE INJEÇÃO DI- RETA	23

C A P Í T U L O 2

	PÁGINAS
2.- A INFLUÊNCIA DA ACIDEZ NA REAÇÃO DE PROPANAL COM HIDROXILAMINA	24
2.1.- PARTE EXPERIMENTAL	24
2.1.1.- INSTRUMENTAÇÃO	24
2.1.2.- REAGENTES E SOLUÇÕES	27
2.1.3.- PROCEDIMENTO	29
2.2.- MÉTODO DE CÁLCULO	30
2.2.1.- CORREÇÃO DO SINAL DEVIDO A TROCA DE CALOR	31
2.2.2.- CÁLCULO DA VELOCIDADE DA REAÇÃO	33
2.3.- RESULTADOS	36
2.4.- DISCUSSÃO	40
2.4.1.- VARIÇÕES DA VELOCIDADE DA REAÇÃO	40
2.4.2.- VARIÇÃO DA ENTALPIA DA REAÇÃO	45

C A P Í T U L O 3

3.- DETERMINAÇÃO DE PROPANAL POR MEIO DE ENTALPIA METRIA DE INJEÇÃO DIRETA	51
3.1.- MATERIAL E MÉTODOS	51
3.2.- RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.3.- CONCLUSÃO	56

C A P Í T U L O 4

	PÁGINAS
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

F I G U R A S

FIGURA 1.1	13
FIGURA 1.2	19
FIGURA 1.3	21
FIGURA 2.1	26
FIGURA 2.2	28
FIGURA 2.3	37
FIGURA 2.4	38
FIGURA 2.5	39
FIGURA 2.6	42
FIGURA 2.7	46
FIGURA 2.8	49
FIGURA 2.9	50
FIGURA 3.1	52
FIGURA 3.2	57

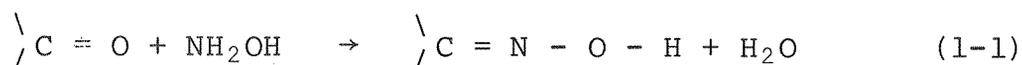
T A B E L A S

TABELA 2.1	43
TABELA 3.1	58

C A P Í T U L O 1

INTRODUÇÃO

A reação geral de formação de oximas a partir de compostos carbonílicos, que de um modo geral pode ser representada pela equação:

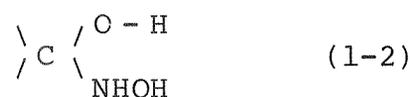


apresenta interesse por estar relacionada a métodos analíticos importantes e por representar um grupo de reações relevantes. Os mecanismos deste tipo de reações foram estudados por muitos autores¹⁻⁸ sendo que o mecanismo mais aceito é o descrito por Jencks⁹.

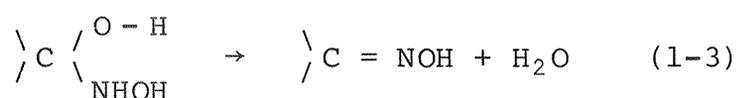
1.1.- Investigações Anteriores

A reação já foi estudada por vários pesquisadores principalmente usando-se métodos espectroscópicos e polarográficos. As linhas gerais do mecanismo mais aceito foram resumidos por Jencks⁹ mostrando que um gráfico da constante de velocidade de pseudoprimeira ordem contra o pH geralmente fornece uma curva em forma de sino. Isto é geralmente explicado admitindo-se que a reação se processa em duas eta-

pas, sendo que na primeira delas há a formação de um composto intermediário.



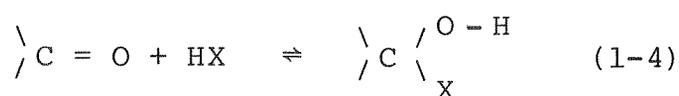
que em seguida perde água para produzir a oxima.



Entretanto, parece que existem algumas dúvidas e contradições quanto a alguns detalhes do mecanismo da reação e dos vários trabalhos feitos anteriormente podemos fazer as seguintes considerações:

1.1.1.- Ataque por HX

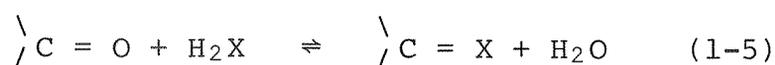
Reações de simples adição a grupos carbonilos envolvendo compostos com um único próton dissociável geralmente procedem da seguinte maneira:



Observa-se que esta reação envolve a remoção de um próton de X, a adição deste próton ao oxigênio, bem como a formação da ligação C - X. Entretanto, estas transferências de prótons são indubitavelmente rápidas, constituindo uma parte de várias reações. O mecanismo de adição a grupos carbonílicos e, particularmente o mecanismo de suas catálises são amplamente conhecidos com estas transferências de próton.

1.1.2.- Ataque por H₂X

Reações nas quais o composto a ser adicionado tem dois prótons dissociáveis podem ocorrer com uma posterior etapa de desidratação, especialmente se houver possibilidade de estabilização do composto obtido por ressonância.



A abordagem do mecanismo dessas reações é consideravelmente facilitada pelo princípio da "reversibilidade microscópica" porque se a natureza de uma transição é conhe-

cida, o mesmo mecanismo pode ser tomado para a reação inversa sob as mesmas condições experimentais porque a reação deve passar através dos mesmos estados de transição em ambas as direções. Assim o mecanismo da etapa de desidratação da reação (1-5) deve ter o mesmo mecanismo de ataque da água sobre o produto insaturado.

1.1.3.- Características da adição

Reações de simples adição à carbonila requerem o ataque de um par de elétrons de um reagente nucleofílico sobre o átomo de carbono do grupo carbonila com sua carga parcialmente positiva, porquanto o mecanismo e catálise dessas reações refletem esta exigência.

Reações do grupo carbonila geralmente ocorrem com mais facilidade que nos átomos de carbono saturado porque a adição ao grupo carbonila requer somente a quebra de uma ligação π muito mais fácil que a quebra de uma ligação σ que é bem mais estável. Nestas reações, o reagente atacante aproxima do grupo carbonila em posição perpendicular ao plano do mesmo e dos outros ligantes, para formar uma ligação com o orbital que anteriormente estava ligado com o oxigênio, sendo que o par de elétrons desta ligação passa a se situar no átomo de oxigênio.

O átomo de carbono do grupo carbonila planar tem hibridação sp^2 com ângulos de 120° e com a adição há a mudança da hibridação para sp^3 com o sistema planar passando

para uma configuração tetraédrica.

1.1.4.- Fatores que facilitam o processo

As velocidades das reações de adição ao grupo carbonila serão compreendidas em termos dos fatores que aceleram este processo por:

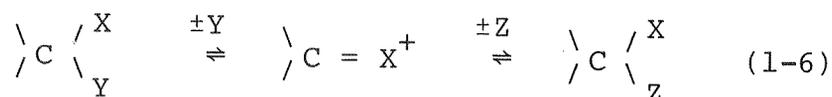
- a) Aumento da densidade de carga e reatividade nucleofílica do reagente atacante.
- b) Aumento da carga positiva sobre o átomo de carbono do grupo carbonila.

Há uma tendência para a catálise ocorrer em pontos nos quais ela é mais necessária, por exemplo; o ataque de reagentes nucleofílicos fracos procede predominantemente através de catálises ácidas, enquanto que para agente nucleofílicos fortes o mesmo não ocorre.

1.1.5.- Reações de substituição a um átomo de carbono que está ligado a dois átomos no grupo oxigênio

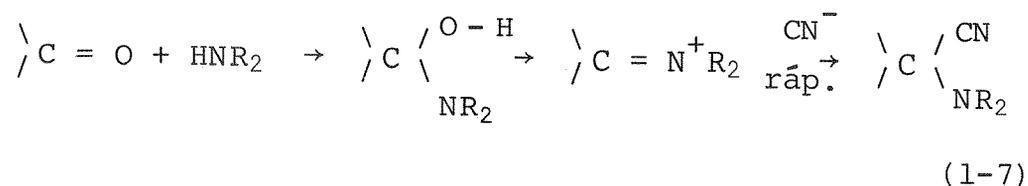
Reações de substituição em um átomo de carbono que está ligado a dois ou mais átomos no grupo oxigênio, N, S, quase sempre procedem por um mecanismo eliminação - adição

muito mais que pelo deslocamento nucleofílico direto.



EXEMPLOS:

- a) É bem conhecido que acetais e cetais, são estáveis em presença de fortes agentes nucleofílicos como o íon hidróxido.
- b) Também a mutarrotação da glicose deve proceder preferencialmente de acordo com equação (1-6) do que por deslocamento nucleofílico direto envolvendo água, porque a mutarrotação da glicose se processa com uma velocidade muito maior que a velocidade de incorporação de oxigênio marcado através de H_2O^{18} .
- c) Sob certas condições experimentais, a formação de $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{NR}_2$ através de acetona, cianeto e amina secundária é independente da concentração do cianeto; o mecanismo provável desta reação é mostrado na equação (1-7).



A primeira ou segunda etapa deve ser a etapa determinante da velocidade.

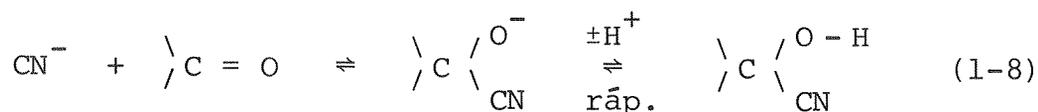
CONCLUSÃO: Novamente o mecanismo reflete o fato de que é usualmente mais fácil formar e quebrar uma ligação γ com formação intermediária de uma ligação π que formar e quebrar duas ligações γ ao mesmo tempo.

1.1.6.- Dependência do pH

A dependência do pH em reações de adição a grupos carbonilas é determinada por:

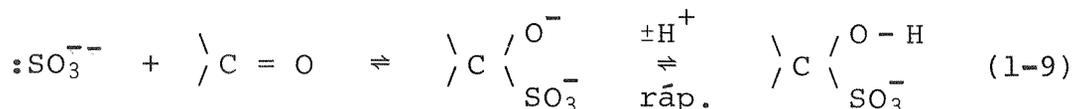
- a) Necessidade de que o reagente nucleofílico atacante esteja em sua forma básica de tal modo que tenha o par de elétrons livre, disponível para ligar ao grupo carbonila.
- b) Catálise da reação por próton solvatado ou íon hidróxido.
- c) Ionização de outras moléculas catalisadoras.

A primeira destas exigências foi notada por Barret e Lapworth², logo após o início do século para a formação da cianidrina e oxima. A formação da cianidrina ocorre a uma velocidade proporcional à concentração do cianeto e o ataque deste forte agente nucleofílico mostra muito pouco ou nenhuma catálise ácida.



A forma\u00e7\u00e3o da oxima \u00e9 consideravelmente mais complicada por causa das duas etapas da rea\u00e7\u00e3o, mas Lapworth¹ reconheceu claramente que o par de el\u00e9trons do reagente atacante deve estar livre, n\u00e3o ligado na forma RNH_3^+ . Outros exemplos:

- a) A forma\u00e7\u00e3o de compostos de adi\u00e7\u00e3o de sulfitos \u00e9 similar \u00e0 das cianidrinhas em que a rea\u00e7\u00e3o envolve as esp\u00e9cies mais b\u00e1sicas de reagente nucleof\u00edlico SO_3^{--} , mas para esta rea\u00e7\u00e3o existe tamb\u00e9m muito pouca cat\u00e1lise \u00e1cida. A velocidade da rea\u00e7\u00e3o inversa, rea\u00e7\u00e3o de decomposi\u00e7\u00e3o, aumenta com o aumento do pH at\u00e9 que o composto de adi\u00e7\u00e3o tenha sido completamente convertido nas esp\u00e9cies diani\u00f4nicas reagentes, como seria esperado pelo princ\u00edpio da reversibilidade microsc\u00f3pica.



- b) A rea\u00e7\u00e3o de formalde\u00eddo com N acetil ciste\u00edna ocorre a uma velocidade muito r\u00e1pida para ser medida a um pH de 1 a 4.

Assim, o ataque de água, álcoois peróxido de hidrogênio e amidas sobre o grupo carbonila estão sujeitos tanto à catálise ácida como à catálise básica.

A condição para catálises ácidas tem deixado alguma confusão com respeito a reações de adição de aminas fracamente básicas, porque estas reações freqüentemente procedem a velocidades proporcionais a concentrações de RNH_3^+ . Isto é esperado porque concentrações de H^+ e RNH_2 são expressas como RNH_3^+ pela constante de equilíbrio para a ionização da amina de modo que a reação envolvendo H^+ e RNH_2 e outra envolvendo RNH_3^+ são cineticamente indistinguíveis.

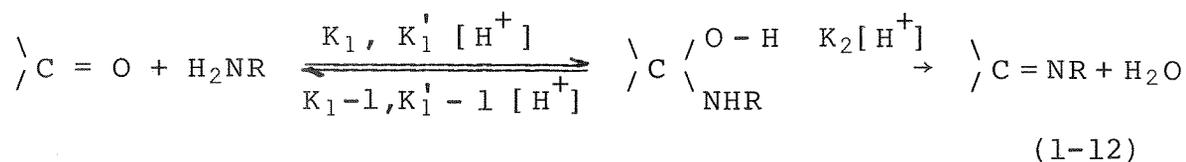
$$\begin{aligned}
 V &= K \left[\text{>C=O} \right] \left[\text{RNH}_3^+ \right] = \frac{K}{K \text{RNH}_3^+} \rightarrow \left[\text{>C=O} \right] \left[\text{RNH}_2 \right] \left[\text{H}^+ \right] = \\
 &= K \left[\text{>C=O} \right] \left[\text{RNH}_2 \right] \left[\text{H}^+ \right] \quad (1-11)
 \end{aligned}$$

1.1.7.- Mecanismos propostos

Já era conhecido desde o tempo de Lapworth¹ que muitas reações do grupo carbonila, tal como a formação de oxima e de semicarbazona exibem uma curva em forma de sino com relação a velocidade X pH. O mesmo tipo de curva acontece para a reação de acetona com hidroxilamina. Desde que algumas dessas reações estão sujeitas à catálise ácida geral; Conant e Bartlett¹⁰ sugeriram que este comportamento reflete as constantes de ionização do catalisador e da base ata-

cante e, Hammet¹¹ demonstrou que tais ionizações poderiam teoricamente explicar a curva em forma de sino (velocidade x pH).

Todavia, nunca foi demonstrado que esta teoria poderia fortificar quantitativamente as velocidades observadas, e que na maioria dos exemplos a curva sino resulta de processos diferentes. Uma reação desta espécie deve ocorrer necessariamente em duas etapas: a etapa de adição e a de desidratação e, é razoável supor que sob diferentes condições experimentais uma ou outra destas etapas seria a de velocidade determinante.



Perto do pH neutro segundo Jencks⁴, a reação de soluções relativamente concentradas de hidroxilamina, metoxiamina e semicarbazidas com um grande número de compostos carbonílicos resulta em um decréscimo inicialmente rápido de absorção do grupo carbonila no ultravioleta e infravermelho.

Esta reação ocorre a uma velocidade muito alta para ser medida por técnicas comuns e é seguida por uma lenta aparência do pico de absorção do produto¹². Assim, a etapa de adição para formar a carbinolamina intermediária é rápida sob estas condições e a desidratação é lenta e deve constituir a etapa determinante da velocidade.

A etapa de desidratação procede principalmente pelo caminho da catálise ácida de modo que a velocidade próxima ao pH neutro é:

$$V = K_2 \left[\text{C} \begin{array}{l} \text{O} - \text{H} \\ \text{NHR} \end{array} \right] [\text{H}^+] \quad (1-13)$$

Em soluções concentradas quase todo o composto carbonílico é convertido no composto de adição de modo que a um dado valor de pH, a reação é de primeira ordem. Em soluções diluídas ou com compostos carbonílicos os quais não estão prontamente sujeitos a reação de adição, tal como acetofenona, somente uma pequena fração do composto carbonílico é convertido no composto de adição e a equação (1-13) se reduz a equação (1-14) que é a lei da velocidade observada sob as condições dos estados cinéticos próximos ao pH neutro.

$$V = K_2 K \left[\text{C} = \text{O} \right] [\text{H}_2\text{NR}] [\text{H}^+] = K \left[\text{C} = \text{O} \right] [\text{RNH}_3^+] \quad (1-14)$$

1.1.8.- Efeitos da concentração

A troca de ordem da reação do ânion piruvato com hidroxilamina, com mudança da concentração de hidroxilamina

é mostrada na figura 1.1.

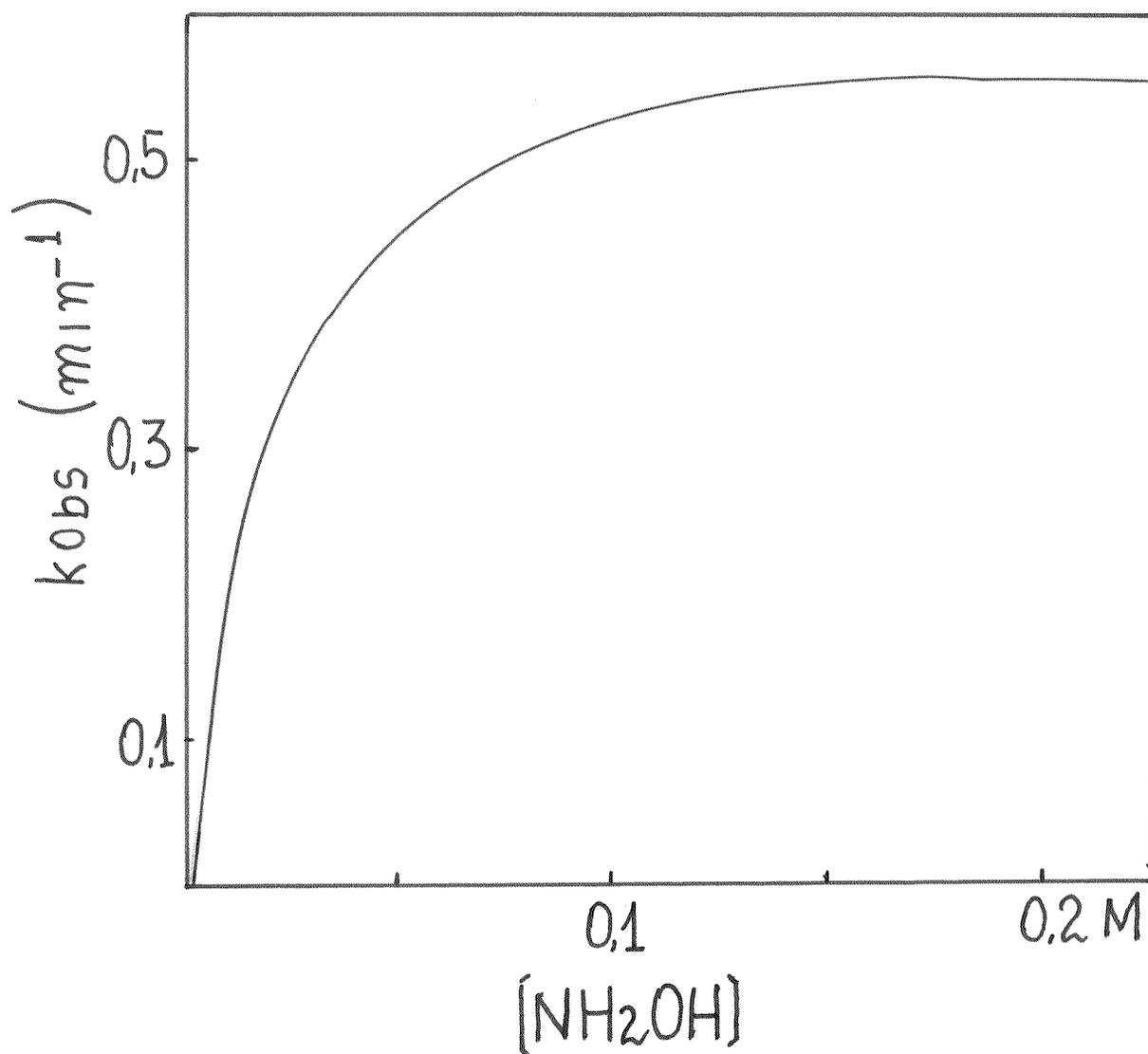


FIGURA 1.1: Efeito da concentração de hidroxilamina na constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem com solução $3 \cdot 10^{-4}$ M de piruvato.

A baixas concentrações, somente uma pequena fração do íon piruvato é convertido no composto de adição e a velocidade da reação é proporcional à concentração de hidroxilamina. Com o aumento da concentração de hidroxilamina, uma crescente fração do íon piruvato é convertido no composto de adição e a altas concentrações de hidroxilamina a velocidade é independente de sua concentração porque o íon piruvato é totalmente convertido no composto de adição.

Foi mostrado há muitos anos por Bodfors¹³ que a reação de fenil-hidrazina com m nitrobenzaldeído é de primeira ordem em soluções concentradas com uma rápida formação de um composto de adição.

Nesta reação com cinética observada ao infravermelho, constatou-se que a cor dos reagentes desapareceram rapidamente antes que uma quantidade significativa de fenil-hidrazona tivesse sido formada. Várias outras reações desta classe têm sido descritas como seguindo cinética de primeira ordem em soluções relativamente concentradas.

A equação (1-14) justifica o aumento na velocidade deste tipo de reação com diminuição de pH e uma caída da velocidade abaixo do pKa do ácido conjugado da base nitrogenada.

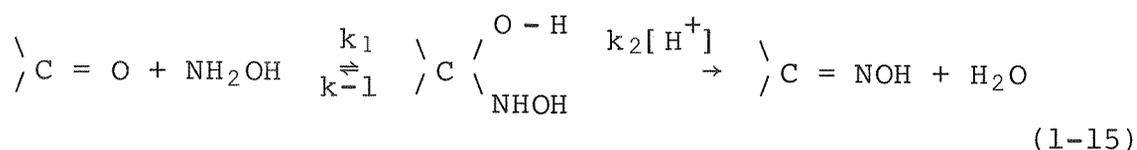
A baixos valores de pH as aminas tornam-se protonáveis e a diminuição na concentração da base nitrogenada livre, causa um decréscimo na concentração do composto de adição. No entanto, a etapa de desidratação é catalisada por ácidos de modo que estes dois efeitos se compensam e a velocidade observada seria independente do pH como requer a

equação (1-14). Tal comportamento é observado sob uma considerável faixa de pH na formação da fenil-hidrazona a partir da galactose.

No entanto, observa-se freqüentemente que a velocidade decresce a um pH ainda mais baixo dando origem à bem conhecida curva sino (velocidade X pH).

1.2.- Cálculos das Várias Constantes de Velocidades

Para soluções que não sejam muito ácidas nem muito básicas e admitindo-se que o esquema seguinte seja o melhor para representar a reação de formação de oxima.



A aproximação do estado estacionário fornece o seguinte:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NHOH} \end{array} \right] &= 0 = k_1 \left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \right] [\text{NH}_2\text{OH}] - k_{-1} \left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NHOH} \end{array} \right] - \\ &- k_2 [\text{H}^+] \left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NHOH} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (1-16)$$

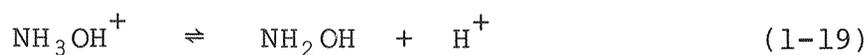
donde,

$$[\text{C}] \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NHOH} \end{matrix} = \frac{k_1 [\text{C} = \text{O}] [\text{NH}_2\text{OH}]}{k - 1 + k_2 [\text{H}^+]} \quad (1-17)$$

a velocidade de formação da oxima é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_{\text{oxima}}]}{dt} &= k_2 [\text{H}^+] [\text{C}] \begin{matrix} \text{O-H} \\ \text{NHOH} \end{matrix} = \\ &= \frac{k_2 [\text{H}^+] k_1 [\text{C} = \text{O}] [\text{NH}_2\text{OH}]}{k - 1 + k_2 [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (1-18)$$

Substituindo a equação:



onde:

$$K = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3\text{OH}]} \quad (1-20)$$

em (1-18) resulta:

$$\frac{d C_{\text{oxima}}}{dt} = \frac{k_2 k_1 [C=O] K [NH_3OH^+]}{k - 1 + k_2 [H^+]} \quad (1-21)$$

Introduzindo a definição dada pela equação:

$$[N]_T = [NH_2OH] + [NH_3OH^+] \quad (1-22)$$

$$\frac{d C_{\text{oxima}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 [C=O] K [NH_3OH^+] [N]_T}{(k - 1 + k_2 [H^+]) ([NH_2OH] + [NH_3OH^+])} \quad (1-23)$$

dividindo numerador e denominador por $K [NH_3OH^+]$

$$\frac{d C_{\text{oxima}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 [C=O] [N]_T}{(k - 1 + k_2 [H^+]) \left(\frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{K} \right)} \quad (1-24)$$

ou

$$\frac{d C_{\text{oxima}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 [C=O] [N]_T [H^+] K}{(k - 1 + k_2 [H^+]) (K + [H^+])} \quad (1-25)$$

As experiências usadas para a determinação da constante de velocidade observada k_{obs} foram feitas em condições que podemos considerar a reação como sendo de pseudo primeira ordem, a saber:

$$\frac{d C_{\text{oxima}}}{dt} = k_{\text{obs}} [C = 0] \quad (1-26)$$

Comparando-se esta equação com a equação (1-25) dá:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 K [H^+] \cdot [N]_T}{(k - 1 + k_2 [H^+]) (K + [H^+])} \quad (1-27)$$

Os valores experimentais de k_{obs} versus pH podem ser usados para o cálculo dos três parâmetros da equação acima, ou seja para calcular k_1 , $k - 1$ e k_2 . Programas multiparamétricos de ajuste de curvas podem ser usados para este fim.

1.3.- Entalpimetria de Injeção Direta

Tendo em vista a vasta quantidade de termos usados em análises entalpimétricas no campo da química analítica, faremos uma breve discussão dos mais importantes. Os termos usados neste trabalho são explicados na figura 1.2. Os dois principais tipos de análises entalpimétricas, titulometria entalpotermométrica (T.E.T.) e entalpimetria de injeção direta (D.I.E.) podem ser classificados como método titulométrico e método calorimétrico, respectivamente. Em termos práticos podem ser diferenciados pelo método de introdução dos reagentes na célula adiabática.

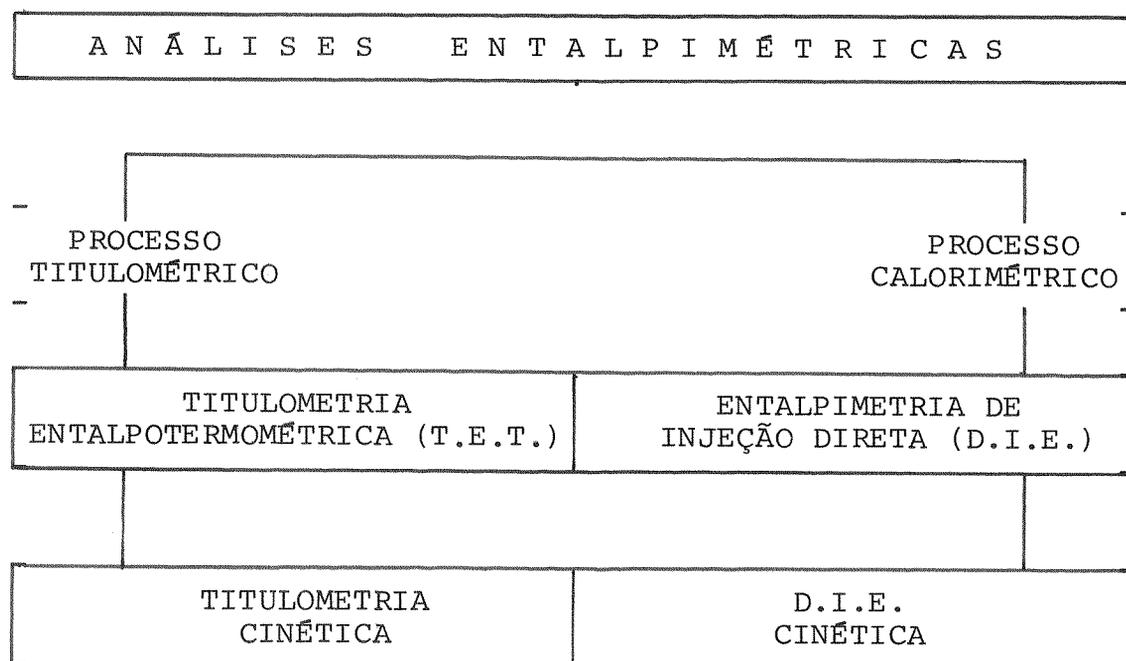


FIGURA 1.2: NOMENCLATURA DOS PRINCIPAIS PROCESSOS ENTALPIMÉTRICOS USADOS EM QUÍMICA ANALÍTICA.

A entalpimetria de injeção direta foi descrita pela primeira vez por Wasilewski, Pei e Jordan em 1964. É simples em sua concepção e baseia-se na calorimetria clássica onde dois reagentes são misturados para a medida da alteração da temperatura. DIE difere da calorimetria convencional por ser mais rápida (cerca de um minuto para uma determinação) e necessita de amostras menores. Difere da TET, porque o volume do titulante não é medido, medindo-se apenas a alteração da temperatura.

Por causa da adição de uma grande quantidade de excesso de titulante à amostra, é possível reverter o processo, ou seja, adicionar a amostra ao titulante. Este último processo é conveniente para análises de rotina, porque vá-

rias quantidades de amostras podem ser adicionadas a uma bateria de titulante num recipiente de titulação.

Por estar o titulante em excesso, a reação de um modo geral é rápida. No DIE, o titulante, na mesma temperatura da amostra, é injetado rapidamente. Algumas vezes é conveniente usar um grande vaso de titulação com uma bureta imersa, permitindo que esta bureta e a solução amostra atinjam a mesma temperatura antes de se colocar o titulante.

Um aparelho adequado e alguns entalpogramas DIE típicos são mostrados na figura 1.3 da página seguinte.

Em todos estes mecanismos, a quantidade Q de calor liberada ou absorvida na reação, pode ser calculada a partir de experimentos de calibração baseados no efeito Joule.

1.3.1.- Princípios fundamentais

Os princípios envolvidos em análise entalpimétrica são baseados em correlações fundamentadas na calorimetria adiabática.

$$Q = n_p \cdot \Delta H \quad (1-28)$$

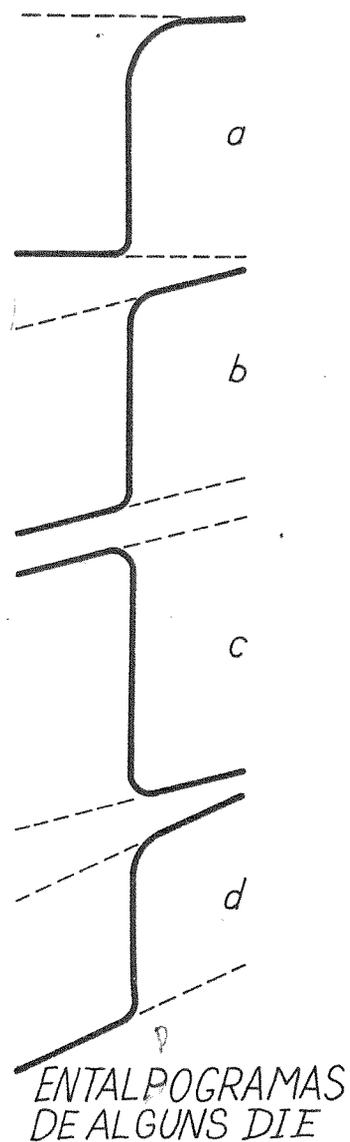
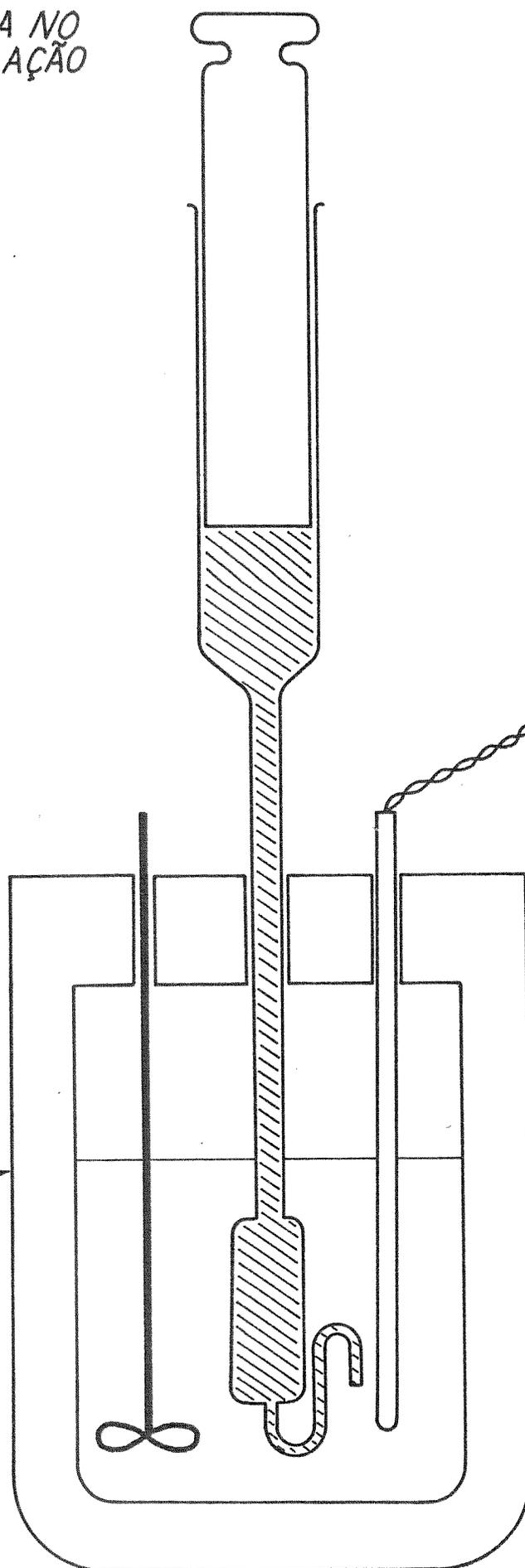
onde: Q = quantidade total de calor liberado ou absorvido.

n_p = número de moles do produto formado.

ΔH = entalpia molar da reação.

BURETA IMERSA NO VASO DE TITULAÇÃO PARA DIE

DEWAR



a - HCl + excesso de NaOH

b - H_3BO_3 + excesso de NaOH

c - Mg^{++} + excesso de EDTA (endotérmico)

d - Pb^{++} + excesso de EDTA

① 0,1M

② 0,01 — 0,001M

REAGENTE EM EXCESSO ①
AMOSTRAS ②

FIGURA 1.3

Além disso, a variação da temperatura, Δt , observada na célula adiabática, pode ser explicada como na equação

$$\Delta t = \frac{Q}{K} \quad (1-29)$$

onde K é a capacidade efetiva de aquecimento do sistema.

Combinando as duas equações tem-se:

$$\Delta t = \frac{\Delta H \cdot n_p}{K} \quad (1-30)$$

A capacidade de aquecimento do sistema, K , permanecerá constante se a variação no volume da solução for mínima. Além disso, se é aceito que Δt é causada inteiramente pela reação e que $\Delta H = \Delta H^\circ = \text{constante}$, a variação de temperatura observada, Δt , é obviamente, proporcional ao número de moles do produto formado, n_p e, portanto do reagente consumido:

$$\Delta t = \text{constante} \cdot n_p \quad (1.31)$$

1.3.2.- Aplicações da Entalpimetria de Injeção Direta

O método tem sido largamente aplicado em análises clínicas e farmacêuticas. Tem sido usado para determinar vários compostos orgânicos nitrogenados, incluindo aminoácidos e uréia, penicilinas, ácido ascórbico, ácido acetil-salicílico e ácido tioglicólico. O uso da entalpimetria em análises clínicas está fundamentado em propriedades termodinâmicas e sua especificidade foi alcançada pela utilização seletiva de reações enzimo-catalisadas. Há ainda a possibilidade de uso para o soro e, em alguns casos, para o sangue total, principalmente no caso de desproteïnização obviamente, a literatura escassa sugere um crescimento no interesse da utilização de métodos entalpimétricos para estudos fundamentais e analíticos. A versalidade e simplicidade da técnica, combinadas com sua fundamentação em termoquímica, tornam a análise entalpimétrica um atraente campo de pesquisa.

C A P Í T U L O 2

A INFLUÊNCIA DA ACIDEZ NA REAÇÃO DE
PROPANAL COM HIDROXILAMINA

2. A INFLUÊNCIA DA ACIDEZ NA REACÃO DE PROPANAL COM HIDROXILAMINA

A magnitude da variação de temperatura devido a formação da oxima de propanal é grandemente influenciada pela concentração hidrogeniônica do meio. A acidez do meio também possui influência marcante na velocidade da reação¹².

Para propósitos analíticos é muito desejável que a reação seja rápida e forneça um sinal entalpimétrico com a maior grandeza possível. Assim, a investigação das condições experimentais, que permitirão maior sensibilidade analítica é de grande importância. As características e os resultados deste estudo são descritos neste capítulo.

2.1.- Parte Experimental

As experiências consistiram fundamentalmente em medir-se o sinal entalpimétrico produzido pela reação, em função do tempo, fazendo-se a reação ocorrer em soluções com diferentes valores de pH.

2.1.1.- Instrumentação

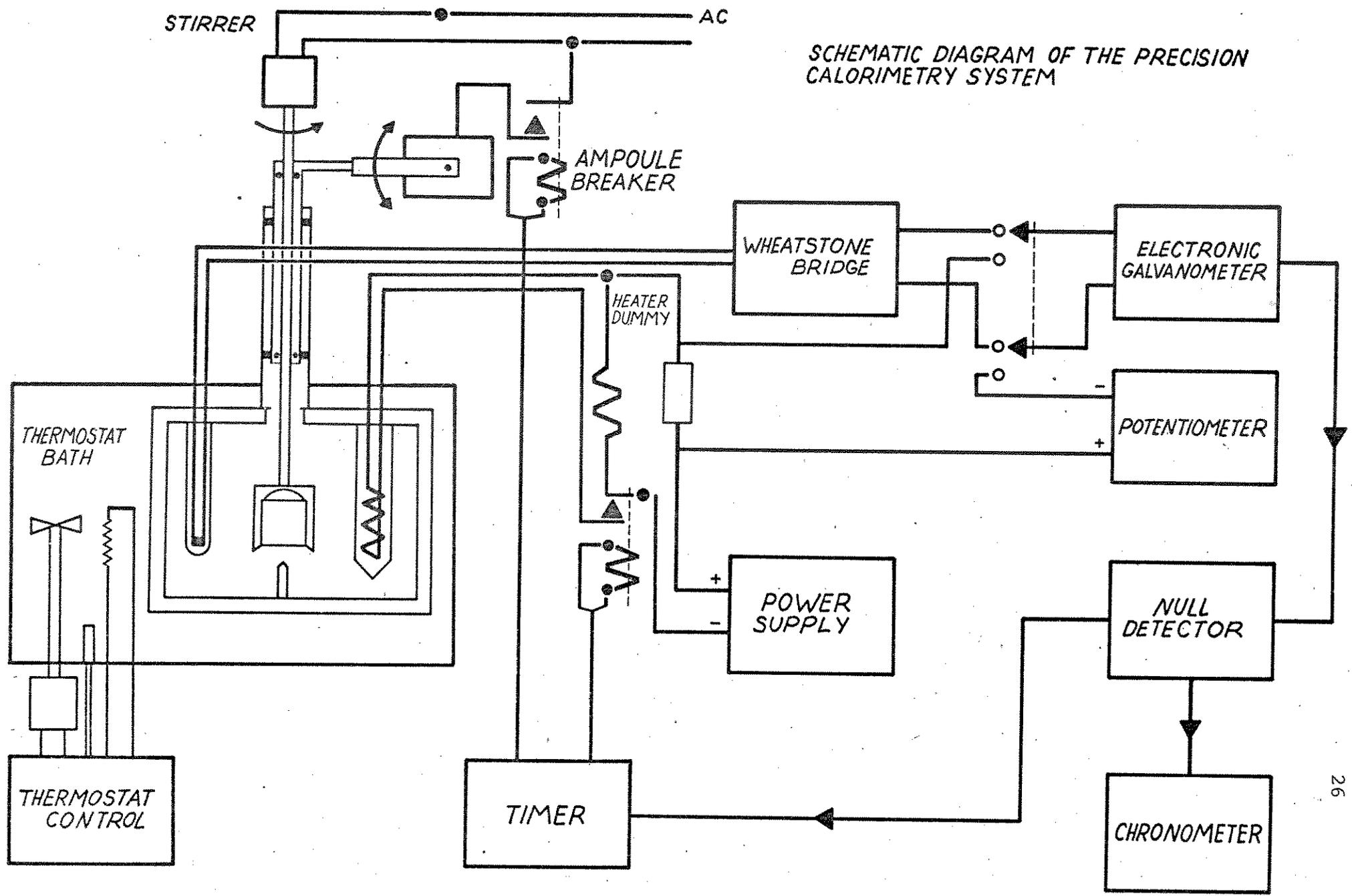
As medidas foram realizadas utilizando-se o sistema calorimétrico de precisão LKB - 8700. Um diagrama esquemáti

co deste sistema está mostrado na figura 2.1.

A parte central deste sistema é o vaso calorimétrico mostrado na figura 2.2., que é fabricado de vidro borosilicato, com capacidade de 100ml. Dentro do vaso calorimétrico há uma haste central usada para agitação e para segurar a ampola de vidro que contém o reagente. Ligada ao fundo do vaso está a ponta de safira, usada para quebrar a ampola no momento de iniciar a reação. Dentro do vaso está também um termistor (de $2,0 \text{ K}\Omega$, coeficiente de temperatura de cerca de 80 ohm K^{-1} a 298 K) que acompanha as variações de temperatura da solução contida no vaso.

O termistor é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone (seis decados, $0,01$ a $6111,11\Omega$) ligada a um galvanômetro eletrônico (Hewlett - Packard, 419A), cuja saída está acoplada a um registrador (Gorz Electro, Mod. Servogon S). Ainda dentro do vaso calorimétrico está a resistência de calibração (cerca de 50Ω), usada para calibrar eletricamente o calorímetro, por meio de uma fonte de corrente e um cronômetro eletrônico.

O vaso calorimétrico é ligado ao topo do recipiente do calorímetro, o qual tem a forma cilíndrica e é feito de bronze cromado. Este recipiente é mergulhado em um banho de água termostaticado, cuja temperatura pode ser mantida constante (variação da ordem de 10^{-3}K). Para as experiências descritas neste trabalho a temperatura do banho foi de $298,0 \text{ K}$.



SCHEMATIC DIAGRAM OF THE PRECISION CALORIMETRY SYSTEM

2.1.2.- Reagentes e Soluções

a) Purificação do Propanal

Este reagente foi purificado mediante destilação em corrente de nitrogênio seco. Foram desprezadas as frações iniciais do destilado e aproveitado aquela que se destilou a 47° C na pressão ambiente de 717mm de Hg. O propanal assim obtido foi acondicionado em frascos de vidro sob nitrogênio e mantido em geladeira à temperaturas próximas de -10° C.

b) Preparação de solução 1,0 M de propanal em água.

As soluções de propanal foram preparadas pretendendo-se uma alta concentração para se conseguir um bom sinal no calorímetro. Desde que há limitação na solubilidade do propanal em água, escolhemos a concentração de 1,0 M que é apenas um pouco inferior à concentração máxima que se poderia obter.

c) Preparação das soluções de cloreto de hidroxilamônio.

Foram preparadas soluções de concentração 0,100 M de NH_2OHHCl com força iônica igual 1,0 pelo emprego de NaCl e em alguns casos com o uso de tampão de biftalato de potássio. O pH desejado foi obtido adicionando-se quantidades apropriadas de HCl ou NaOH.

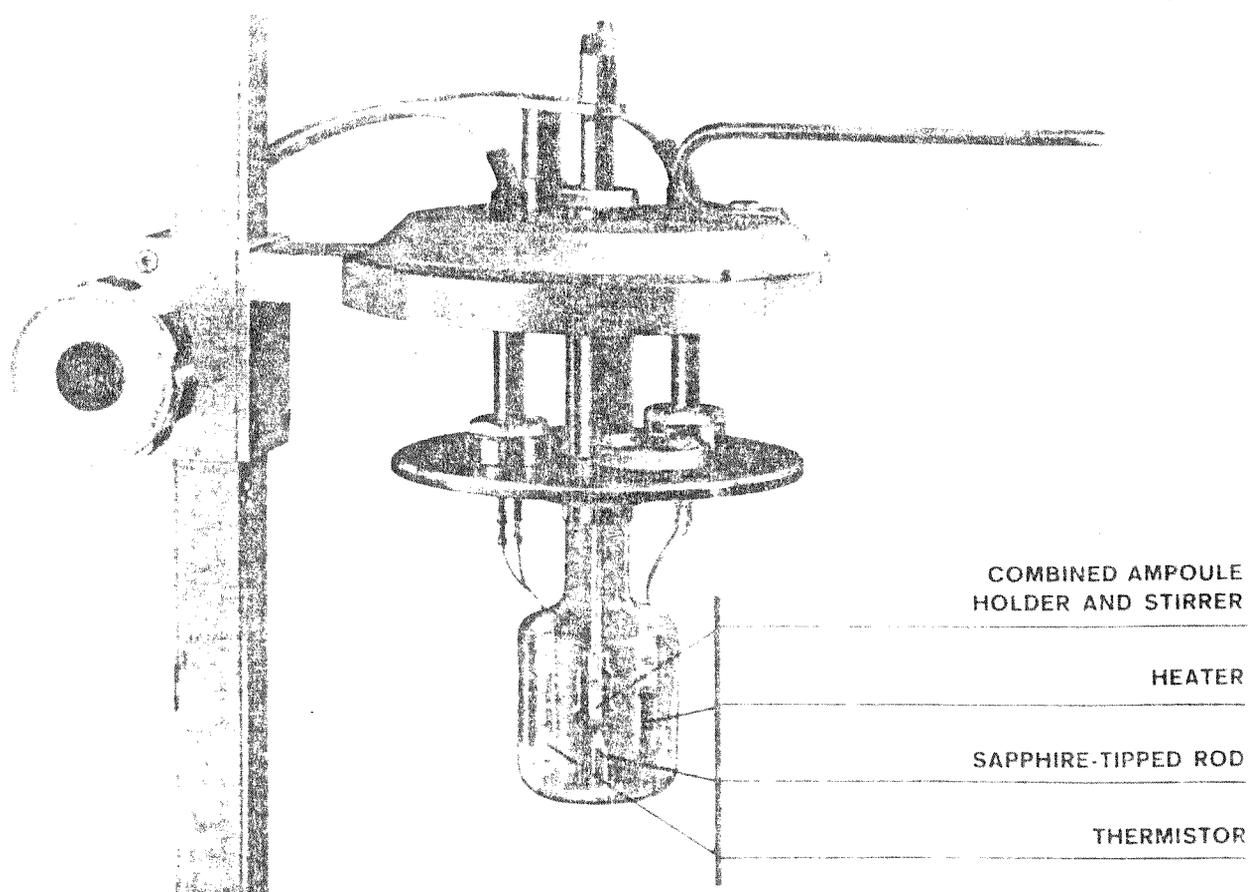


FIGURA 2.2: Vaso calorimétrico utilizado no sistema L.K.B.-8700.

2.1.3.- Procedimento

Ampolas de vidro de paredes delgadas contendo de 0,2 a 0,3g de solução 1,00 M de propanal foram previamente fechadas, tomando-se o cuidado para não aquecer a solução resfriada de propanal. Um equipamento especial foi empregado nesta operação.

Para a realização de uma experiência, o vaso calorimétrico era carregado com 80ml da solução 0,100 M de cloreto de hidroxilamônio com pH desejado, o qual variou desde 0,53 até 10,5. Em seguida a ampola contendo propanal era fixada ao suporte apropriado e o conjunto do calorímetro montado. Após atingir-se equilíbrio de temperatura, indicado por meio de uma linha base estável, a reação era iniciada (no tempo marcado zero) quebrando-se a ampola, através de compressão manual contra a ponta de safira.

As variações de temperatura dentro do vaso calorimétrico eram então registradas, em função do tempo, até atingir-se o término aparente da reação.

Antes e após a obtenção do registro do transcurso da reação procedia-se a calibração do sistema calorimétrico, passando-se uma corrente conhecida através do resistor por um determinado tempo. Isto permitiu converter ou calibrar o sinal do registrador devido a reação diretamente em Joules.

As medidas de pH foram feitas usando-se o pHgâmetro METROHM-HERISON, calibrado com solução padrão de biftalato de potássio. Verificou-se que para experiência de oximação na faixa de pH entre 2,0 a 4,5, ocorriam mudanças drásticas

2.1.3.- Procedimento

Ampolas de vidro de paredes delgadas contendo de 0,2 a 0,3g de solução 1,00 M de propanal foram previamente fechadas, tomando-se o cuidado para não aquecer a solução resfriada de propanal.

Para a realização de uma experiência, o vaso calorimétrico era carregado com 80ml da solução 0,100 M de cloreto de hidroxilamônio com pH desejado, o qual variou desde 0,53 até 10,5. Em seguida a ampola contendo propanal era fixada ao suporte apropriado e o conjunto do calorímetro montado. Após atingir-se equilíbrio de temperatura, indicado por meio de uma linha base estável, a reação era iniciada (no tempo marcado zero) quebrando-se a ampola, através de compressão manual contra a ponta de safira.

As variações de temperatura dentro do vaso calorimétrico eram então registradas, em função do tempo, até atingir-se o término aparente da reação.

Antes e após a obtenção do registro do transcurso da reação procedia-se a calibração do sistema calorimétrico, passando-se uma corrente conhecida através do resistor por um determinado tempo. Isto permitiu ^{com a técnica de calibração} interpretar o sinal do registrador devido a reação diretamente em ~~termos de~~ Joules.

As medidas de pH foram feitas usando-se o pHgâmetro METROHM-HERISON, calibrado com solução padrão de biftalato de potássio. Verificou-se que para experiência de oximação na faixa de pH entre 2,0 a 4,5. ocorriam mudanças drásticas

de pH durante a oximação, o que levou-nos a adicionar tampão de biftalato de potássio à solução de cloreto de hidroxilamônio. Fora desta faixa, as variações de pH durante a reação foram insignificantes, o que dispensou o uso de tampão.

Experiências em branco, usando-se condições experimentais idênticas, porém sem a presença do aldeído foram também realizadas com o propósito de avaliar a magnitude do calor de diluição, agitação, evaporação, etc., os quais poderão estar presentes pelo fato de não se usar sistema calorimétrico geminado. Os resultados revelaram efeitos desprezíveis, por estarem dentro do erro experimental.

Todas as experiências foram realizadas usando-se uma concentração de cloreto de hidroxilamônio grandemente em excesso em relação à concentração de propanal de modo que a cinética de pseudoprimeira ordem pudesse ser obtida.

2.2.- Método de Cálculo

O calorímetro usado possui ambiente externo com temperatura constante representado pelo banho de água termostabilizado no qual o vaso calorimétrico é mergulhado. Assim, quando a temperatura da solução do vaso calorimétrico aumenta, em decorrência do calor liberado pela reação, resulta troca de calor, no sentido do estabelecimento do equilíbrio de temperatura. Por esta razão, o sinal do termistor indicando a elevação da temperatura da solução do vaso calorimé

trio precisa ser corrigido para compensar a troca de calor.

2.2.1.- Correção do Sinal Devido a Troca de Calor

No calorímetro utilizado, as trocas de calor obedecem a equação newtoniana de troca de calor. Assim, as variações na temperatura da solução do vaso calorimétrico, ΔT , em função do tempo, t , podem ser expressas por:

$$\frac{-d(\Delta T)}{dt} = \epsilon (\Delta T) \quad (2-1)$$

onde ϵ é a constante newtoniana de troca de calor. Estabelecendo-se arbitrariamente um tempo t^* , no qual se considera que a reação já se completou; é possível integrar a equação (2-1) como segue:

$$\int_{\Delta T^*}^{\Delta T} \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = -\epsilon \int_{t^*}^t dt \quad (2-2)$$

e

$$\ln \frac{\Delta T}{\Delta T^*} = -\epsilon (t - t^*) \quad (2-3)$$

ou

$$\Delta T = \Delta T^* e^{-\varepsilon(t - t^*)} \quad (2-4)$$

onde ΔT^* é a elevação de temperatura no tempo t^* .

Para a determinação da constante newtoniana de troca de calor procedeu-se da seguinte forma: usando-se a parte da curva após o tempo t^* obteve-se dados de ΔT vs. t ; estes dados ajustados à equação (2-4) com o auxílio de um programa¹⁴ multiparamétrico de ajuste de curvas obtendo-se valores de dois parâmetros ΔT^* e ε . Os valores da constante ε obtidos resultaram em média igual a $2 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

Com base no valor da constante ε obtida em cada experiência, as elevações de temperatura durante o intervalo de reação foram corrigidos usando-se a equação:

$$\Delta T_{n, \text{cor}} = \Delta T_{\text{nobs}} + \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i=1}^n (\Delta T_i + \Delta T_{i-1}) (t_i - t_{i-1}) \quad (2-5)$$

onde $\Delta T_{n, \text{cor}}$ é o valor da elevação de temperatura já corrigido e ΔT_{nobs} é o valor lido diretamente do papel do registrador. Os dados corrigidos de ΔT versus tempo foram usados no cálculo dos demais parâmetros de interesse.

2.2.2.- Cálculo da Velocidade da Reação

A reação foi realizada experimentalmente, usando-se um excesso de reagente amínico. Será possível, portanto, considerar-se a reação como de pseudoprimeira ordem. Considerando uma reação do tipo.



donde,

$$\frac{-d[R]}{dt} = K_{obs} [R] \quad \text{ou} \quad \frac{d[C_{oxima}]}{dt} = K_{obs} [C = O] \quad (2-7)$$

Integrando

$$\int_{[R]_0}^{[R]} \frac{d[R]}{[R]} = \int_0^t K_{obs} dt \quad (2-8)$$

$$[R] = [R]_0 e^{-K_{obs} t} \quad (2-9)$$

onde: $[R]$ = Concentração do reagente R no tempo t.

$[R]_0$ = Concentração inicial do reagente R.

A quantidade de R que reagiu no tempo t, $[R]_r$ é igual a:

$$[R]_r = [R]_0 - [R] \quad (2-10)$$

ou

$$[R] = [R]_0 - [R]_r \quad (2-11)$$

esta definição equivale a dizer $[R]_r = [P]$.

Substituindo a equação (2-11) em (2-9) dá:

$$[R]_r = [R]_0 - [R]_0 e^{-K_{\text{obs}} \cdot t} \quad (2-12)$$

ou

$$[R]_r = [R]_0 (1 - e^{-K_{\text{obs}} \cdot t}) \quad (2-13)$$

Tendo em vista experiência anterior¹⁵ é razoável esperar-se que sejam manifestadas duas etapas da reação com a primeira reação (ΔT_1) representando o estabelecimento do

equilíbrio para a formação de $\begin{matrix} \text{O-H} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{NHOH} \end{matrix}$ e a reação len-

ta (ΔT_2) representando a desidratação do composto intermediário. Assumindo que o acréscimo na temperatura ΔT , devido à reação é proporcional à concentração do reagente consumido, pode-se escrever:

$$[R]_r = K' (\Delta T - \Delta T_1) \quad (2-14)$$

$$[R]_0 = K' (\Delta T_2) \quad (2-15)$$

onde K' é simplesmente uma constante de proporcionalidade. As proporcionalidades expressas pelas equações (2-14) e (2-15), tendo-se em vista o conjunto de reação que se processam. Estas proporções são válidas, dentro do contexto de reação de pseudoprimeira ordem expresso pela reação (2-6).

Substituindo-se as equações (2-14) e (2-15) em (2-13) dá:

$$K' (\Delta T - \Delta T_1) = K' \Delta T_2 (1 - e^{-K_{obs}.t}) \quad (2-16)$$

ou finalmente

$$\Delta T = \Delta T_2 (1 - e^{-K_{obs}.t}) + \Delta T_1 \quad (2-17)$$

Esta equação possui três parâmetros: ΔT_2 , ΔT_1 e K_{obs} . Os valores destes parâmetros poderão ser calculados usando-se o programa¹⁶ "Multiparametric Curve - Fitting Program CFT3", juntamente com os dados experimentais de ΔT versus t .

2.3.- Resultados

As figuras 2.3, 2.4 e 2.5 mostram curvas correspondentes à variação de temperatura X tempo em experiências de oximação realizadas em alguns valores determinados de pH. Nestas experiências a linha base experimental mostra uma brusca troca de temperatura que é denotada por ΔT_1 , que com exceção de soluções muito ácidas, ocorreram em um tempo tão curto quanto ao tempo requerido como resposta do termistor. Posteriormente, há um mais baixo aumento da temperatura que descontado o calor trocado, alcançaria o valor ΔT_2 , quando a reação então teria sido completada. Observa-se que mais no final, a linha torna-se ligeiramente arredondada devido unicamente a perda de calor.

Na figura 2.3, temos uma curva obtida quando a ampola de solução de propanal foi quebrada em uma solução de cloreto de hidroxilamônio a um pH de 0,73. A figura 2.4 mostra o registro da curva obtida a um pH = 1,95, enquanto que na figura 2.5 tem-se a curva obtida em pH = 5,80.

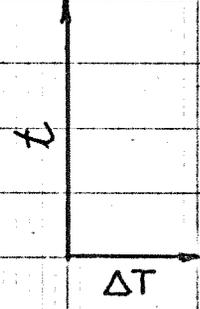
A análise comparativa das três curvas mostradas nas figuras 2.3, 2.4 e 2.5 leva a concluir facilmente que a velocidade da reação a um pH = 1,95 é bem superior às velocidades obtidas em pH = 0,73 ou 5,80 como revela a figura 2.6, onde o gráfico k_{obs} X pH adquire a tão bem conhecida curva em forma de sino.

FIG = 2.3

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

%

CZ Nr. 50 47 88



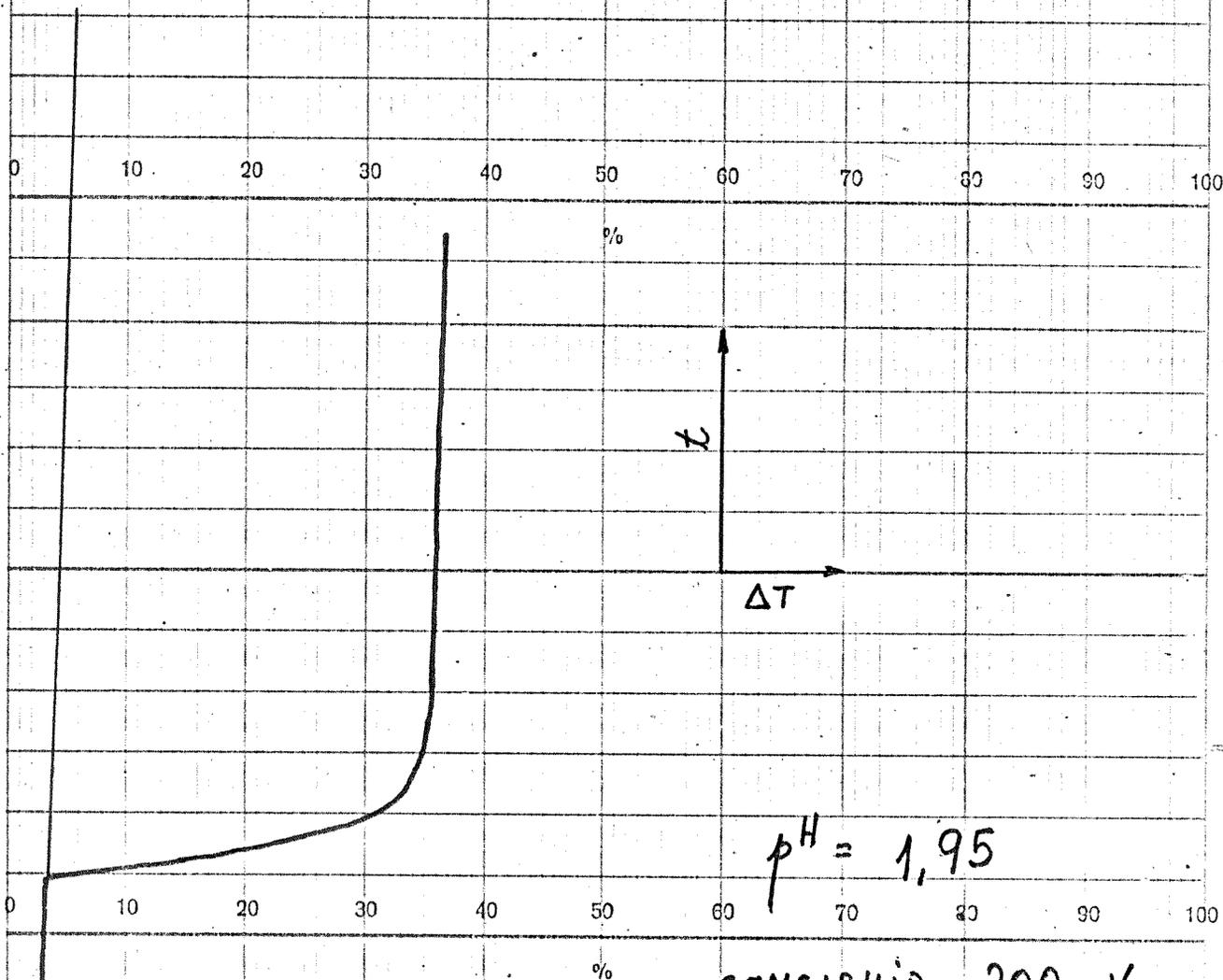
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

%

$p^{\#} = 0,73$
 SENS = 200 mV
 RANGE = 1,0 mV
 100 mW
 $\eta = 291,16 \text{ mg}$
 CALIB = 0,99375
 VELOC. = 2 DIV/min.

FIG. 2.4

CZ Nr. 504786



pH = 1,95

SENSIBILID. = 200 mV

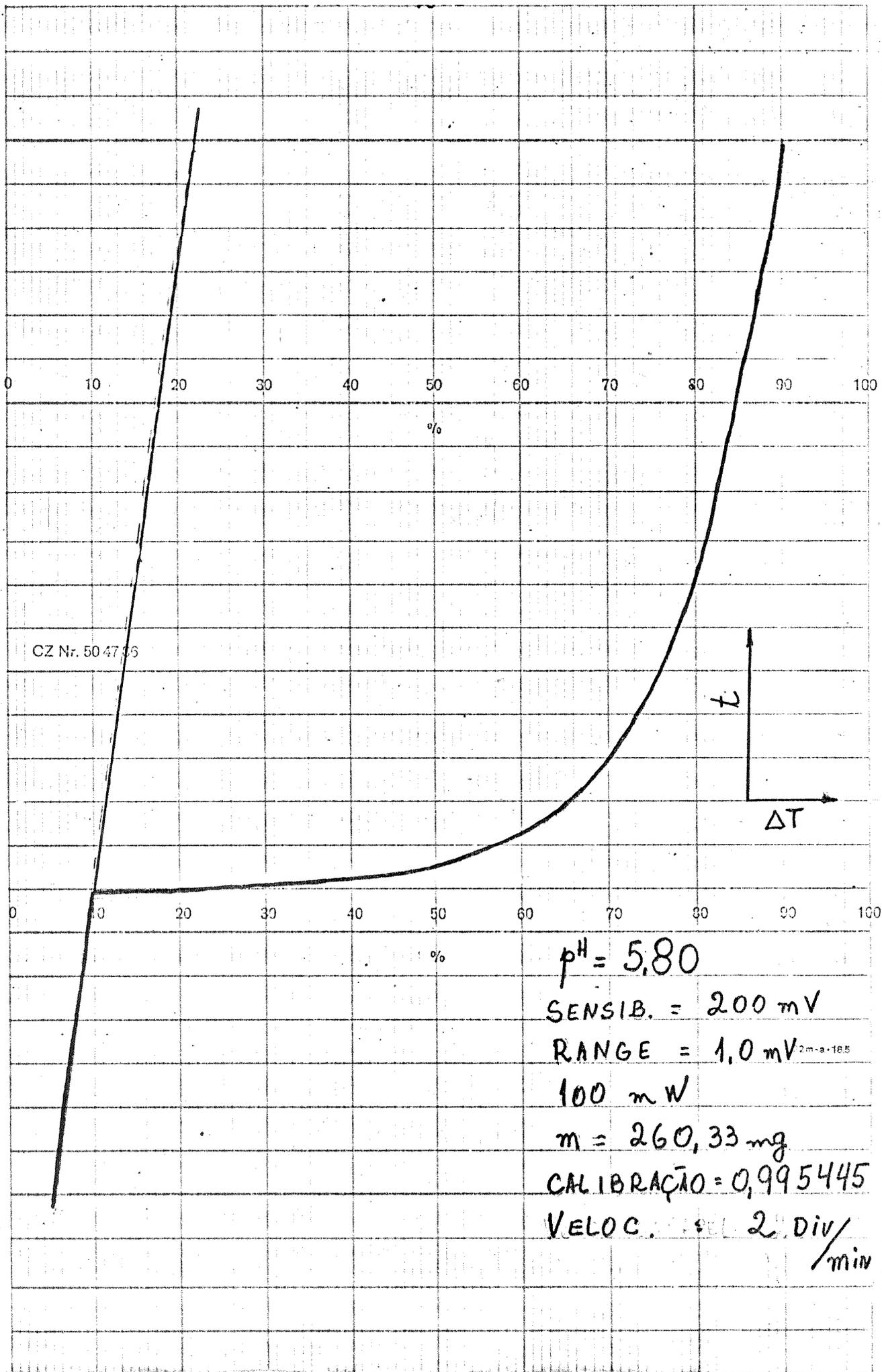
RANGE = 1,0 mV

100 mW

m = 262,90 mg

VELOC = 2 Div/min.

CZ Nr. 504786

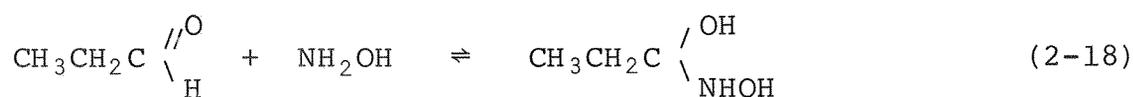


2.4.- Discussão

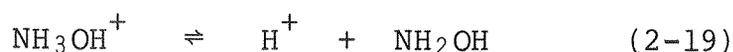
Os resultados obtidos (tabela 2.1) apresentaram-se, em linhas gerais, com as características previstas com base nas informações contidas na literatura^{15 e 17 - 26}. O sinal calorimétrico global foi exotérmico, de razoável magnitude permitindo sua medida com precisão. A reação apresentou-se relativamente rápida de modo que o efeito das trocas de calor com o ambiente foi muito pequeno, resultando na necessidade de aplicação de pequenas correções nos sinais do registrador.

2.4.1.- *Variações da Velocidade da Reação*

A figura 2.6 mostra-nos a influência da acidez e basicidade do meio na constante de velocidade observada. Na faixa de pH compreendendo soluções ácidas, observa-se uma curva em forma de sino, como predito na literatura. Um comportamento deste tipo retrata uma reação que ocorre em duas etapas sendo que a fase determinante da velocidade da reação varia com as condições experimentais. Em soluções fortemente ácidas, (pH < 2,5) a adição do reagente amínico para formar o intermediário carbinolamina, deve ser a etapa que determina a velocidade da reação, ou seja:



Para que ocorra o ataque do reagente nucleofílico ao grupo carbonílico, é preciso que o reagente amínico esteja na forma básica para que o par de elétrons livre, possa efetivar o ataque. À medida que o meio torna-se mais ácido, vai-se diminuindo a concentração da base NH_2OH , a qual torna-se protonada, e a velocidade da reação diminui.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{NH}_3\text{OH}^+]} = 1,05 \cdot 10^{-6} \quad (2-20)$$

Tem sido também indicado que em meio fortemente ácido as reações deste tipo atingem uma velocidade pequena, finita e constante, o que levaram os pesquisadores a admitirem a existência de um caminho com catálise ácida, porém de menor intensidade. A observação da curva da figura 2.6 revela diminuição constante de Kobs com o decréscimo de pH (na faixa 2-0). Portanto, nossos resultados experimentais não nos permite concluir catálise ácida, nesta região da curva.

O ponto máximo da curva da figura 2.6 ocorreu em pH igual a 2,60. Este pH é bem mais ácido do que os valores máximos obtidos para a reação de formação de oximas de furfural, xilose, acetona e ciclohexanona (valores de pH no máximo da curva, iguais a 3,7; 4,3; 4,5 e 4,6, respectiva

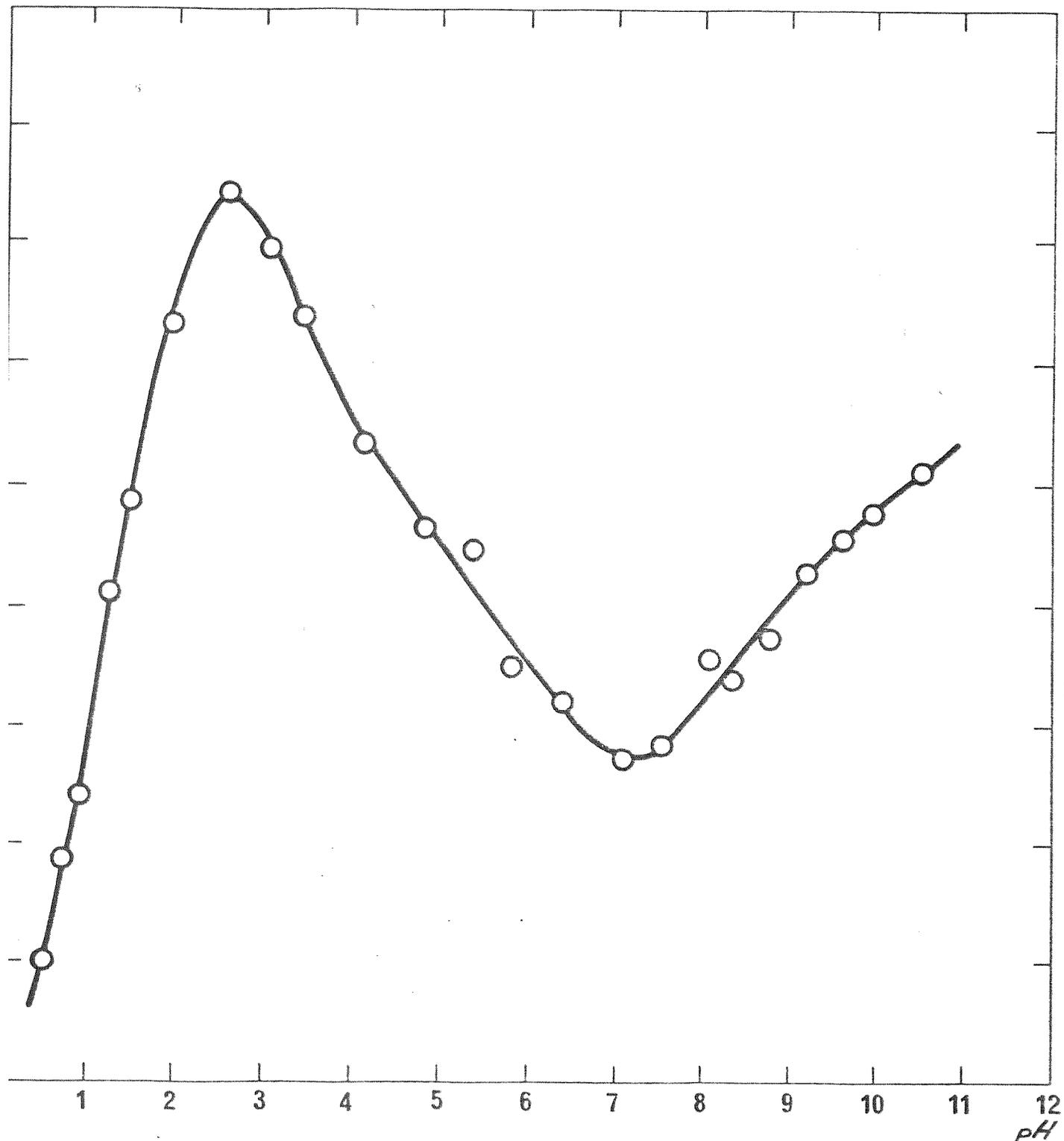
$k_{obs} \cdot 10^2$ 

FIGURA 2.6: Variação da constante de velocidade, k_{obs} em função do pH do meio.

TABELA 2.1:

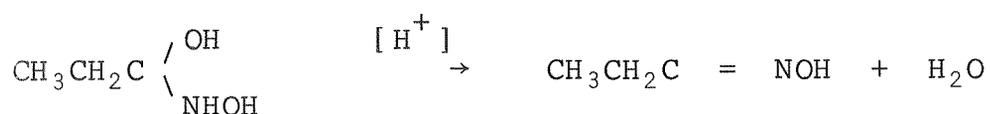
Valores da constante de velocidade k_{obs} e variações de temperatura em função da acidez do meio.

Número Exp.	pH	ΔT_1^* (KJ.mol ⁻¹)	ΔT_2^{**} (KJ.mol ⁻¹)	$k_{obs} \cdot 10^2$ (s ⁻¹)
1	0,53	0,0	11	1,02
2	0,73	-0,7	14	1,88
3	0,90	-0,3	11	2,43
4	1,25	-0,5	14	4,10
5	1,50	-1,1	14	4,86
6	1,95	-0,2	11	6,31
7	2,60	0,0	10	7,46
8	3,05	-0,3	9	6,96
9	3,46	-0,4	13	6,39
10	4,13	1,0	10	5,35
11	4,80	0,8	20	4,64
12	5,34	1,4	19	4,49
13	5,80	2,6	37	3,52
14	6,40	2,4	41	3,20
15	7,06	2,9	44	2,73
16	7,45	2,1	46	2,85
17	8,03	3,1	43	3,60
18	8,33	2,0	40	3,40
19	8,75	2,8	42	3,75
20	9,16	1,7	45	4,30
21	9,61	1,9	42	4,53
22	9,95	2,8	47	4,75
23	10,53	2,0	43	5,10

ΔT_1^* e ΔT_2^{**} calibrados em Joule.

mente. Este resultado provavelmente está ligado à estrutura desses compostos carbonílicos.

À medida que diminui a acidez do meio (na parte da curva da figura 2.6 de pH 2,6 a 7,0) a concentração da base NH_2OH aumenta, e conseqüentemente a primeira etapa da reação torna-se mais rápida. Porém, a segunda etapa da reação é catalisada por ácido



e como a concentração hidrogeniônica diminui, esta etapa passa a ser mais lenta e a determinante da velocidade da reação global.

A curva da velocidade em função da acidez do meio (figura 2.6) alcança um ponto mínimo ao redor de pH 7,0, após o que a velocidade da reação aumenta à medida que o pH se torna cada vez maior. Este aumento de Kobs nesta faixa da curva está coerente com resultado de outros trabalhos com outros compostos carbonílicos e deve resultar da influência da catálise básica da reação de desidratação do intermediário carbinolamina para formar oxima.

2.4.2.- *Variações da Entalpia da Reação*

O sinal obtido no registrador, indicando a elevação de temperatura da solução contida no vaso calorimétrico reflete o desprendimento ou absorção de calor devido a ocorrência das reações que acontecem na solução. Em virtude do caráter não específico do sinal termométrico não é possível relacioná-lo direta e isoladamente com uma etapa ou passo da reação, porém procuramos interpretá-lo levando-se em conta todas as possíveis contribuições do sistema.

A figura 2.7 mostra a influência da acidez do meio sobre a variação instantânea da temperatura ΔT_1 , a qual ocorre no momento em que se adiciona propanal à solução de cloreto de hidroxilamônio. As reações que dão origem ao ΔT_1 são muito rápidas em relação ao processo de medida de tempo do registrador e são consideradas, sob o ponto de vista prático, como ocorrendo instantaneamente.

A magnitude de ΔT_1 provavelmente representa a soma-tória das variações de entalpia de todas as reações e deslocamento de equilíbrio que ocorrem rapidamente no início da reação de formação de oxima. Além do equilíbrio ácido-base da hidroxilamina (equação 2-19), a hidratação do propanal e a sua aldolização podem também contribuir para ΔT_1 . Por exemplo de acordo com Pocker e Dickerson, a constante de equilíbrio para a hidratação do propanal é igual a 0,89 a 298 K e a reação é exotérmica, com ΔH da ordem de 23 KJ.mol⁻¹.

Para as experiências realizadas com soluções muito

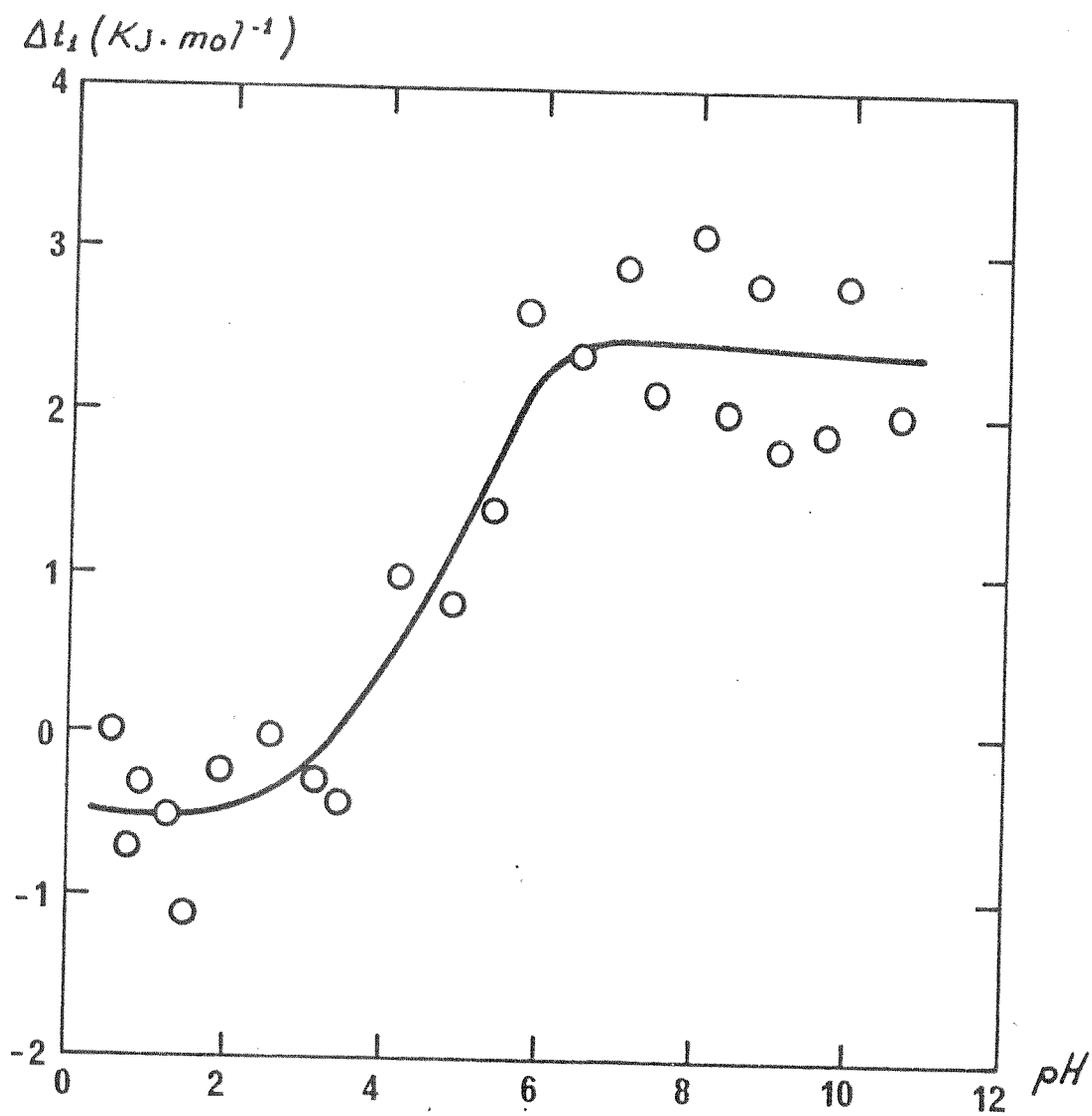
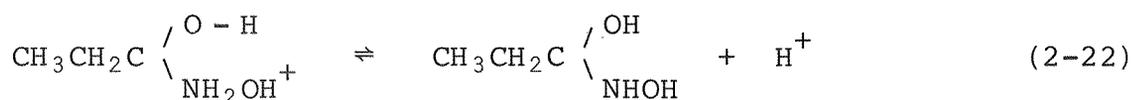


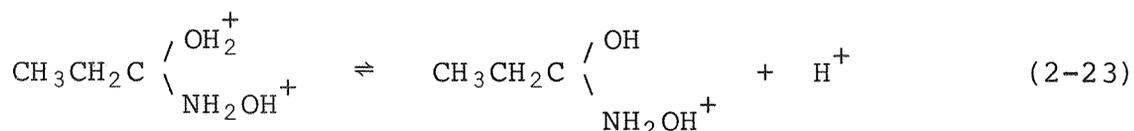
FIGURA 2.7: Efeito da acidez do meio na magnitude de ΔT_1 .

ácidas o valor de ΔT_1 (figura 2.7) foi levemente endotérmico, porém bem próximo de zero. Neste meio fortemente ácido a primeira etapa da reação equação (2-18) é lenta e, portanto, o valor de ΔT_1 não envolve a variação de entalpia da reação de formação de oxima, mas representa os efeitos de outros equilíbrios presentes.

A variação instantânea da temperatura, ΔT_1 , observada em solução com pH próximo ao meio neutro ou básico foi exotérmica, porém com magnitude diminuta, especialmente quando se compara com a variação total de entalpia observada. nesta faixa de pH a primeira etapa da reação é rápida, e o valor de ΔT_1 deve refletir a variação de entalpia desta etapa, bem como de outros equilíbrios que podem ocorrer. Pode ocorrer, por exemplo, o próprio equilíbrio ácido-base do composto intermediário formado.



e



O efeito da acidez ou basicidade do meio sobre a variação da temperatura observada durante o transcurso da

reação é mostrado na figura 2.8. Observa-se que ΔT_2 foi sempre exotérmico e de grande magnitude.

O valor de ΔT_2 deve incluir não só a variação de entalpia da etapa da reação que limita a velocidade, mas também contribuição de reações que podem ocorrer após a formação da oxima e os deslocamentos de equilíbrios devido ao consumo do aldeído e da hidroxilamina. Neste último caso se encontram as reações já mencionadas anteriormente. Quanto às contribuições após a formação da oxima pode-se citar, por exemplo, a sua protonação em meio fortemente ácido.



A figura 2.9 apresenta um esquema geral das várias reações que podem ter contribuído para o sinal termométrico obtido. Em virtude da complexidade das reações e equilíbrios embutidos no sinal observado no registrador (tanto ΔT_1 como ΔT_2) e da necessidade de investigações adicionais para a identificação inequívoca das várias contribuições, não se tentou calcular as variações da entalpia de cada etapa da reação. Por estas mesmas razões, juntamente com os propósitos do trabalho, não foram feitos os cálculos das velocidades específicas de cada etapa da reação global.

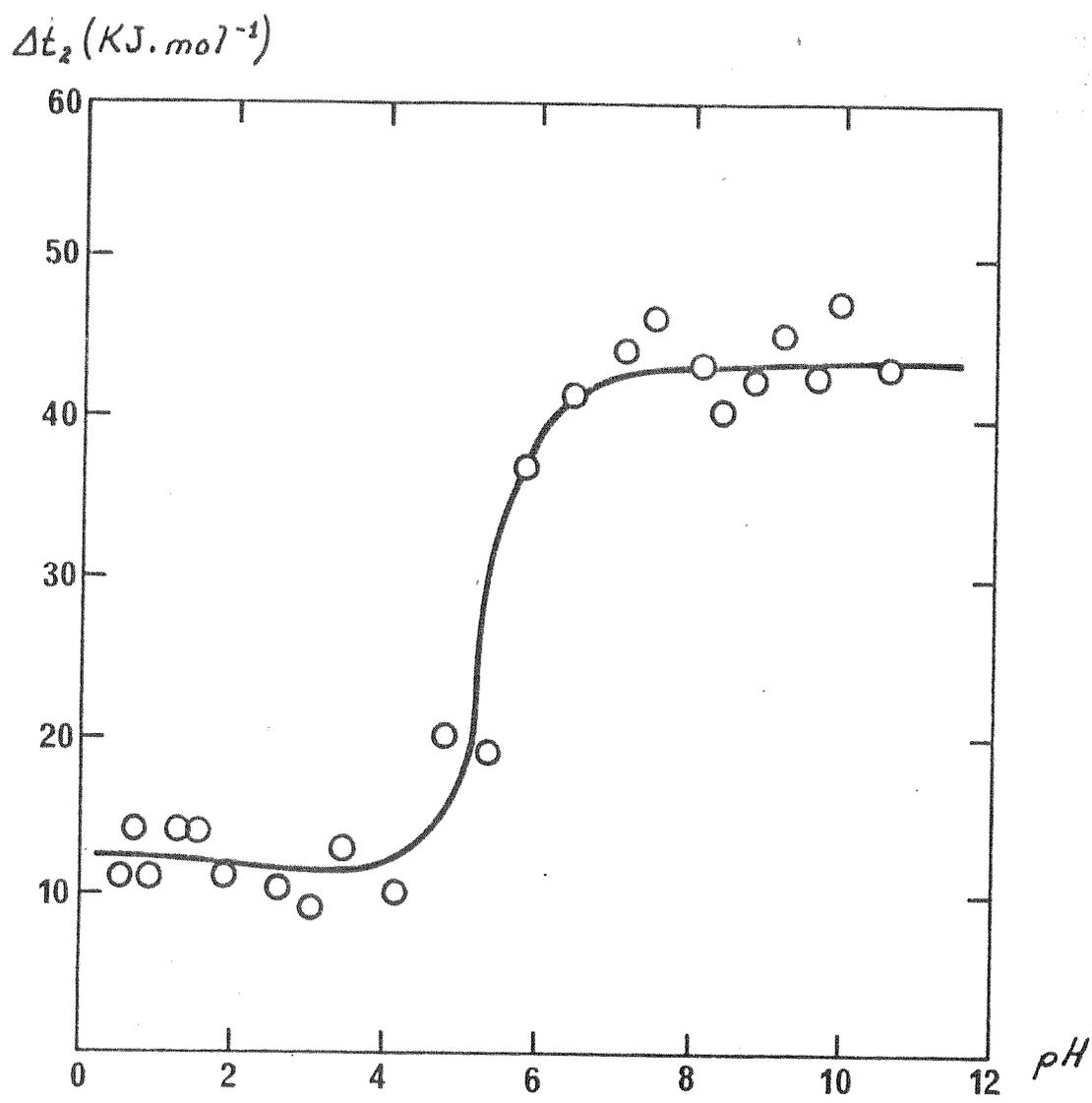


FIGURA 2.8: Efeito da acidez do meio na magnitude do ΔT_2 .

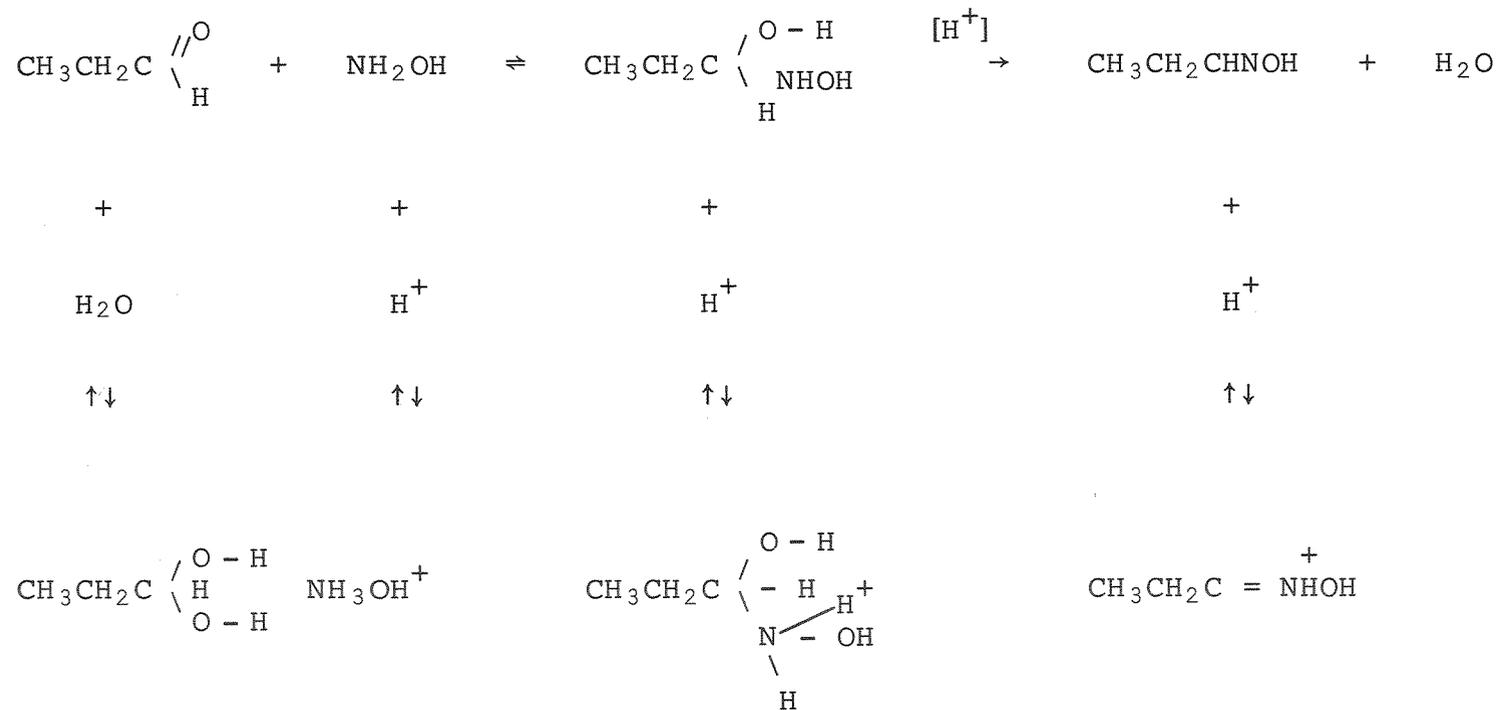


FIGURA 2.9: Esquema geral das reações que podem contribuir para o sinal termométrico.

C A P Í T U L O 3

DETERMINAÇÃO DE PROPANAL POR MEIO DE ENTALPIMETRIA
DE INJEÇÃO DIRETA

3. DETERMINAÇÃO DE PROPANAL POR MEIO DE ENTALPIMETRIA DE INJEÇÃO DIRETA

A determinação de propanal reveste-se de importância em virtude de sua presença em vários produtos industriais. A entalpimetria, por outro lado, oferece a possibilidade de realizar determinações analíticas com grande simplicidade e rapidez.

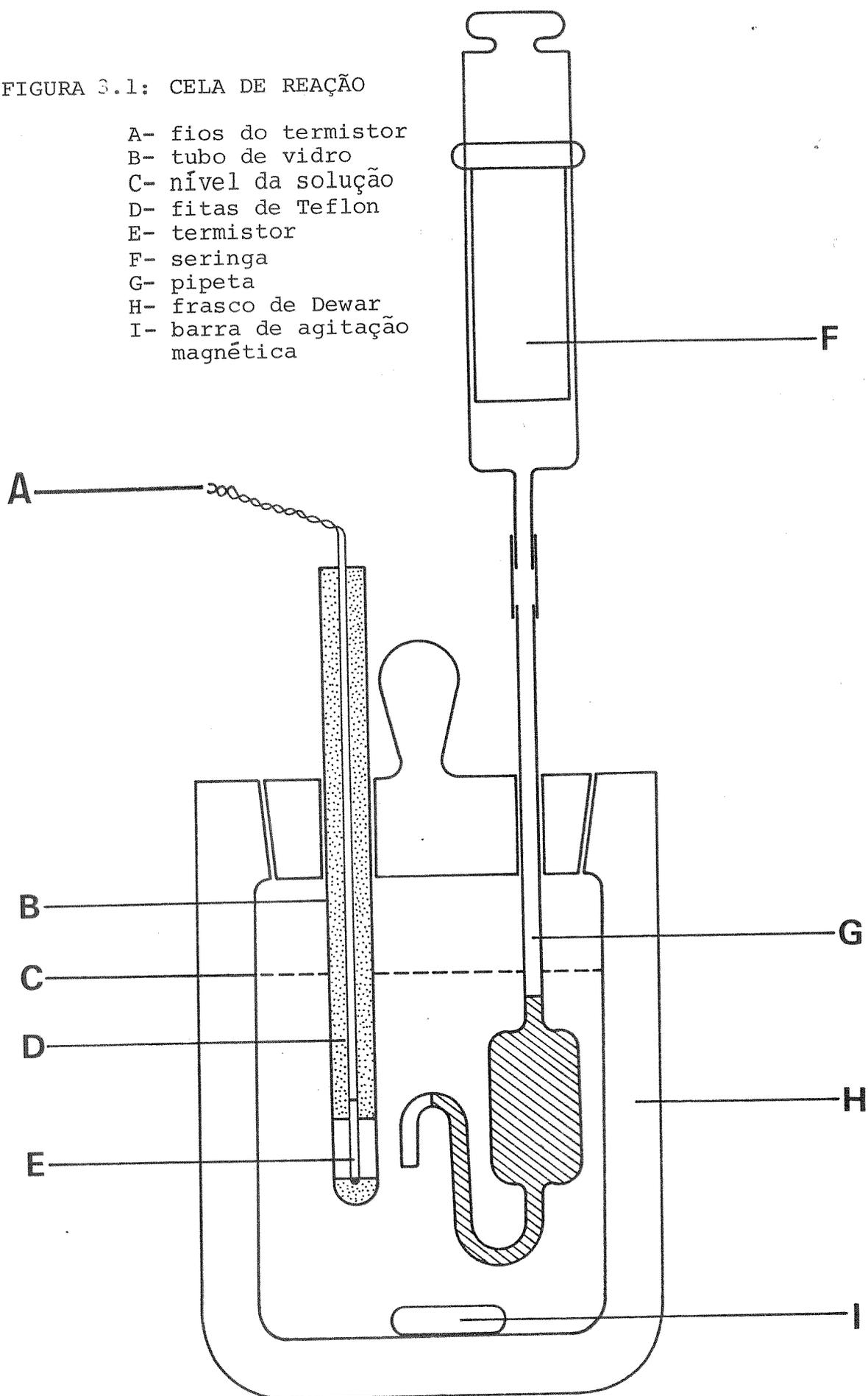
No presente trabalho, procurou-se estudar o uso do calor desprendido na formação da oxima de propanal como parâmetro base para a determinação deste aldeído na amostra, empregando-se equipamentos simples e de fácil construção.

3.1.- Material e Métodos

O aparelho usado para a obtenção das medidas entalpimétricas consiste de uma cela de reação (figura 3.1), uma ponte de Wheatstone (marca Leeds & Northrup, mod. 4760) e um registrador potenciométrico (marca ECB, mod. RB 102). A cela de reação é mostrada na figura é um frasco de Dewar, H, com capacidade para 50ml, o qual contém uma pipeta de bulbo alongado, G, ligada a uma seringa, F. A forma de pipeta e a sua construção com paredes delgadas, permitem um rápido equilíbrio térmico entre as soluções reagentes. A seringa por outro lado, favorece as operações de carga e descarga da pipeta. A solução contida no frasco de Dewar é agitada

FIGURA 3.1: CELA DE REAÇÃO

- A- fios do termistor
- B- tubo de vidro
- C- nível da solução
- D- fitas de Teflon
- E- termistor
- F- seringa
- G- pipeta
- H- frasco de Dewar
- I- barra de agitação magnética



com o auxílio da barra de agitação magnética, I. As variações da temperatura da solução são acompanhadas pelo termistor, E (marca Thermometrics, cat. número P60DA292F) com resistência nominal de 2,2 K Ω . O termistor está contido dentro de um tipo de vidro B, de 6mm de diâmetro externo, com a ponta imersa em mercúrio e a parte superior fixa firmemente com fitas de Teflon, D. Este arranjo do termistor confere maior resistência mecânica e evita flutuações momentâneas de temperatura. Os fios do termistor, A, são ligados à ponte de Wheatstone, a qual é alimentada com uma pilha de mercúrio de 1,348V. O potencial de saída da ponte é acompanhado pelo registrador potenciométrico.

Com base nos resultados do estudo descrito no capítulo anterior, foi elaborado o procedimento para a determinação entalpimétrica de propanal, o qual consiste no seguinte: coloca-se 40ml de solução 0,500 M de cloreto de hidroxilamônio no frasco de Dewar; carrega-se a pipeta com 1,30ml da amostra de propanal, contendo concentração até 1 M, deixando-se um espaço com ar na ponta da pipeta, para evitar o contato entre as duas soluções. Coloca-se a pipeta de bulbo alongado dentro da cela de reação de modo que a amostra de propanal fique totalmente imersa na solução de cloreto de hidroxilamônio. Introduce-se o arranjo do termistor na cela de reação, balanceia-se a ponte de Wheatstone e observa-se o sinal no registrador. Após a obtenção de uma linha base estável, indicando ter-se atingido equilíbrio térmico, comprime-se o êmbolo da seringa para adicionar a amostra à solução de cloreto de hidroxilamônio. Registra-se a eleva-

ção de temperatura correspondente e determina-se a concentração de propanal comparando-se o sinal do registrador com a curva de calibração.

Propanal foi purificado da mesma forma descrita em 2.1.2., ou seja por meios de destilação, sob nitrogênio, tendo sido armazenado com atmosfera de nitrogênio seco. Os demais reagentes usados possuíam grau analítico.

3.2.- Resultados e Discussão

Um sinal entalpimétrico típico é mostrado na figura 3.2.. A inclinação da linha base inicial (AB), reflete a diferença de temperatura entre a solução que está dentro do frasco de Dewar e o ambiente externo: a inclinação será positiva se a temperatura da solução for menor que a do ambiente e negativa em caso contrário. No ponto B o êmbolo da seringa é acionado e a amostra de propanal é colocada em contato com a solução de cloreto de hidroxilamônio. O calor da reação faz aumentar a temperatura da solução contida no frasco de Dewar, o que é prontamente indicado pelo termistor (trecho BE). Após o término na reação uma nova linha base é registrada (EF), cuja inclinação depende também da diferença de temperatura entre a solução e o ambiente externo. Em geral, o calor despreendido durante a reação é suficiente para aquecer a solução a uma temperatura superior à do ambiente e a inclinação da linha base é negativa, indicando a troca de calor que se faz no sentido de se estabelecer o

equilíbrio térmico. A linha tracejada CD indica a leitura tomada como parâmetro analítico.

Experimentos em triplicata realizados com dez soluções padrão, na faixa de concentração de zero a 1,0 M, indicaram a existência de uma relação linear entre o sinal entalpimétrico, S (em mm) e a concentração de propanal, C (em moles por litro). Os dados da calibração podem ser representados pela equação:

$$S = -0,58 + 188,2 C \quad (3-1)$$

com um coeficiente de correlação igual a 0,998. De acordo com a equação 3.1, a reta que descreve os pontos de calibração não passa pela origem ($S = 0,58$ quando $C = 0$). Embora o mecanismo da reação seja complexo, este fato deve refletir mais propriamente a incerteza das medidas e não a indicação de reações endotérmicas.

Com o propósito de avaliar a confiabilidade do método proposto procedeu-se a determinação do propanal em várias amostras com concentração conhecida. Os resultados são mostrados na tabela 3.1. O erro relativo médio é da ordem de 1,4% e deve estar ligado predominantemente à incerteza das medidas da elevação da temperatura, usando-se equipamento bastante simplificado.

3.3.- Conclusão

A precisão não é tão grande, mas suficiente em determinadas aplicações. Comparando-se com outros processos analíticos, verifica-se que o método descrito é rápido, simples com aparelhagem de fácil aquisição e manuseio. Em determinações de produtos industriais, onde muitas vezes a coloração interfere nos resultados obtidos por métodos calorimétricos, a entalpiometria de injeção direta torna-se extremamente vantajosa.

O tempo necessário para a realização de uma análise é de cerca de cinco minutos. Em virtude da rapidez e da simplicidade do procedimento analítico e do baixo custo da instrumentação, o método proposto pode encontrar aplicações nos casos onde a precisão oferecida seja suficiente.

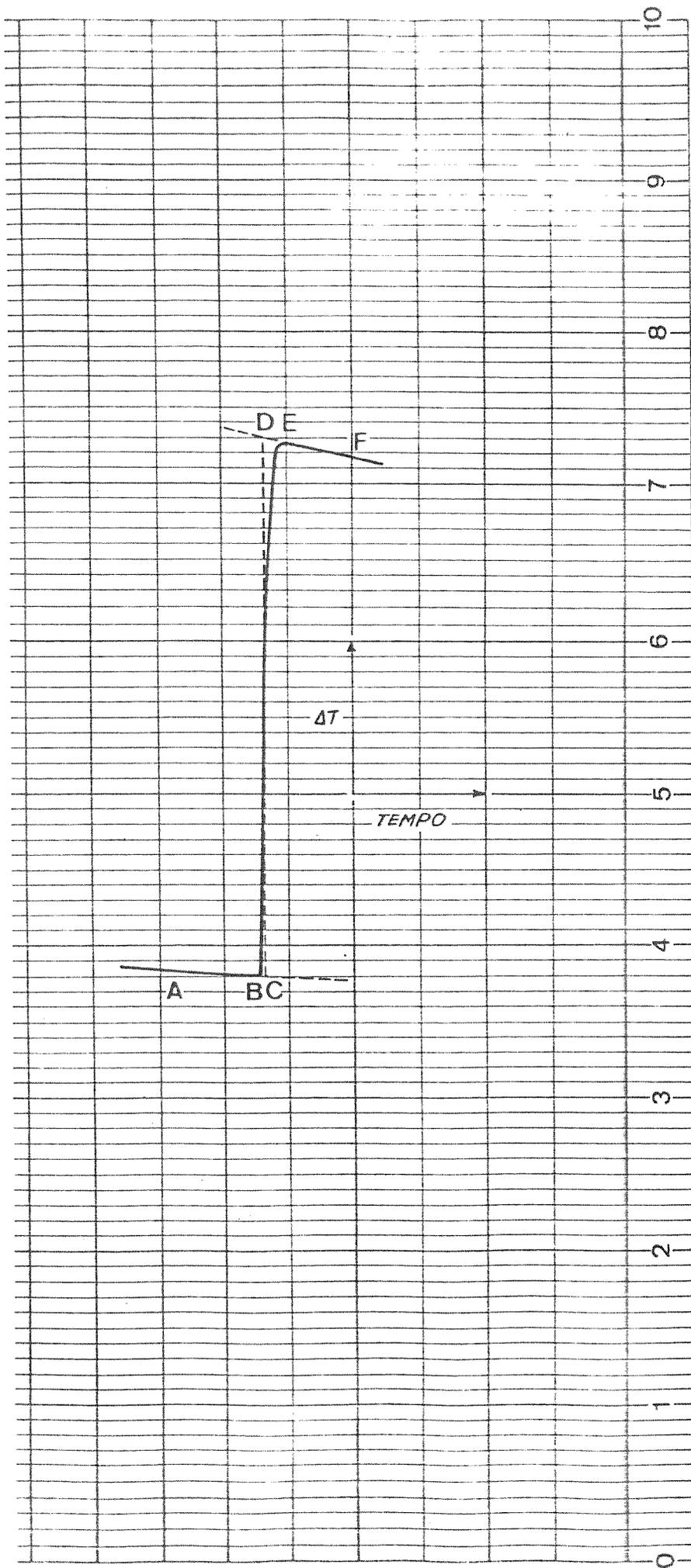


FIGURA: 3.2

TABELA 3.1: Resultados da determinação de propanal em amostras de concentração conhecida.

Concentração Colocada (M)	Sinal Entalpimétrico (mm)	Concentração Encontrada (M)	Erro Relativo (%)
0,1051	19,6	0,107	-1,8
0,2103	39,0	0,210	-0,1
0,3154	57,8	0,310	-1,7
0,4205	78,8	0,422	0,4
0,5257	100	0,534	1,6
0,6308	116	0,619	-1,9
0,7359	140	0,747	1,5
0,8411	159	0,848	0,8
0,9462	181	0,965	2,0
1,051	194	1,03	-2,0

C A P Í T U L O 4

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 83, 995 (1903).
2. E. Barrett and A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 93, 85 (1908).
3. A. Olander, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 129, 1 (1927).
4. W. P. Jencks, *J. Am. Soc.*, 81, 475 (1959).
5. J. W. Haas, Jr., and R. E. Kadunce, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4910 (1962).
6. E. H. Cordes and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2843 (1963).
7. O.E. Hileman, Jr., and L. Gordon, *Talanta*, 12, 451 (1965).
8. P. R. Ellefsen and L. Gordon, *Talanta*, 14, 409, 443 (1967).
9. W. P. Jencks, "Mechanism and Catalysis of Simple Carbonyl Group Reactions", in "Progress in Physical Organic Chemistry", ed by S. G. Cohen. A. Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, Interscience Publishers, New York, vol. 2, pp. 63, 128 (1964).

10. J. B. Conant and P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2881 (1932).
11. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., p. 331 (1940).
12. W. P. Jencks, *J. Am. Soc.*, 81, 476 (1959).
13. S. Boadforss, *Z. Physik Chem.*, 109, 223 (1924).
14. L. Meites, The General Multiparametric Curve - Fitting Program CFT4 Computing Laboratory Department of Potsdam, N. Y. 1973 - Chemistry, Clarkson College of Technology.
15. W. A. Oliveira, L. Meites and T. Meites, *Anal., Chim. Acta* 100, 245 (1978).
16. L. Meites, The General Multiparametric Curve - Fitting Program CFT3, Computing Laboratory, Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., (1973).
17. W. A. de Oliveira, L. Meites, *Anal. Chim. Acta* 70, 383 (1974).
18. R. Breslow, *Mecanismos de Reações Orgânicas*, Edart - São Paulo - Livraria Editora Ltda., (1968).

19. T. Meites, L. Meites and J. N. Jaitly, *J. Phys. Chem.*, 73, 3801 (1969).
20. T. Meites and L. Meites, *J. Am. Chem.*, 33, 896 (1961.).
21. T. Meites and L. Meites, *Talanta*, 19, 1131 (1972).
22. T. C. Bissot, R. W. Parry, and D. H. Capbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 796 (1957).
23. J. K. Wood, *J. Chem. Soc.*, 83, 568 (1903).
24. S. Siggia and J. G. Hanna, *Anal. Chem. Soc.*, 92, 37 (1970).
25. Cf. L. G. Donaruma and W. Z. Heldt, in A.C. Cope et al. (Eds.), *Organic Reactions*, vol. II, J. Wiley, New York, pp. 1, 156 (1960).
26. L. Lampugnani and L. Meites, *Thermochim. Acta*, 5, 351 (1973).