

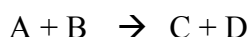
6

Discussão físico química dos resultados

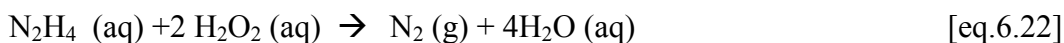
6.1

Cinética da reação

A cinética de reação homogênea da hidrazina com peróxido de hidrogênio, é do tipo irreversível e segue o modelo das reações do tipo:



Onde :



Como se trata de uma reação irreversível, sua equação cinética deve ser do tipo :

$$- d [N_2H_4] / dt = k [H_2O_2]^a \cdot [N_2H_4]^b \quad [eq.6.23]$$

Nas experiências do presente trabalho, não foi possível obter dados suficientes para avaliar a constante cinética (**k**), nem os valores das ordens de reação **a** e **b**. No entanto, a equação de velocidade proposta por Wellman e confirmada por Lim e Zhong, estabelece que :

$$- (d [N_2H_4] / dt) = k [Cu] [H_2O_2], \quad [eq.6.24]$$

independente da concentração de hidrazina.

6.2

Efeito da concentração inicial de hidrazina

Nas experiências executadas, a concentração inicial de hidrazina, figuras 10 e 11, das páginas 45 e 46 mostraram forte influência (aparentemente linear) na velocidade de reação, pois observou-se para 10 mg/L de hidrazina uma velocidade inicial de 1,64 mg/L.min e para concentração de 100 mg/L velocidade

de 18,24 mg/L.min. Poder-se-ia, à primeira vista, com isso concluir que para estas experiências executadas, a concentração inicial de hidrazina é fator determinante na velocidade da reação. No entanto cabe observar que a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, também, é elevada estequiometricamente na mesma proporção da hidrazina. Desta forma os resultados assim interpretados, vão de encontro com os estudos reportados por Wellman e confirmados por Lim e Zhong, onde a velocidade da reação varia linearmente com a concentração do catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio, mas é essencialmente independente da concentração de hidrazina, conforme a equação:

$$- d [N_2H_4] / dt = k [Cu] [H_2O_2] \quad [eq.6.25]$$

Dentre as várias possibilidades de formação de intermediários da reação entre hidrazina e peróxido de hidrogênio, em presença de catalisador Cu^{2+} em meio aquoso pode-se ressaltar alguns complexos hidrazinados com Cu, os quais são bastante estáveis, além da dinamida (Lim e Zhong 1989).

6.3

Efeito do pH

O pH tem forte influência sobre a reação de decomposição da hidrazina com peróxido de hidrogênio em presença do catalisador Cu^{2+} . O diagrama de Pourbaix, mostra que em pH 7 a hidrazina se apresenta protonada na forma de $N_2H_5^+$, que não é capaz de complexar o catalisador Cu^{2+} . Para pH maior que 8, a hidrazina se apresenta em sua forma neutra (básica) e aí sim, capaz de formar complexos com Cu^{2+} , o que deve facilitar a oxidação da mesma pelo peróxido de hidrogênio.

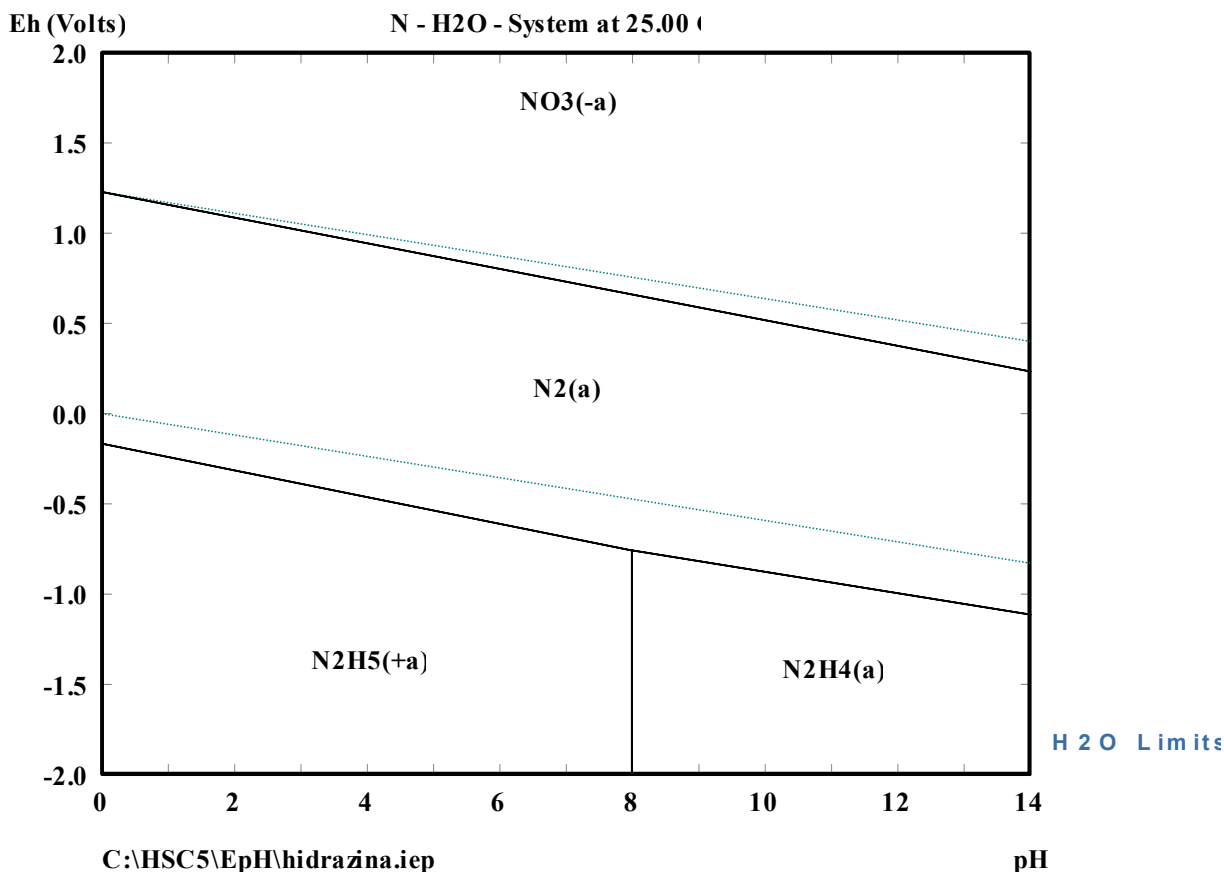


Figura 14 - Gráfico eH x pH do sistema hidrazina-água

6.4

Efeito do catalisador

Sabe-se que alguns íons de metais de transição possuem a capacidade de catalisar as reações de oxiredução em meio aquoso propiciando condições suficientes para ativação do processo, pois estes íons apresentam a capacidade de trocar elétrons, oscilando seu estado de oxidação. No caso do Cu^{2+} , ele pode oscilar entre os estados $2+$ e $1+$, e pode ser complexado pela hidrazina formando complexos do tipo $\text{Cu}^{2+}[\text{N}_2\text{H}_4]_n$, muito estáveis. Acredita-se que o íon $\text{Cu}^{2+/+}$, coordenado pela molécula de hidrazina, funcione como um facilitador para a cessão de elétrons da hidrazina para o peróxido de hidrogênio, durante a reação.