

ÁCIDO SULFÚRICO (CAS No. 7664-93-9)

por Vinícius Rangel Campos

Data de publicação na Web: 20 de Junho de 2011

Recebido em 10 de Maio de 2011

Aceito para publicação em 08 de Junho de 2011

DOI: [10.5935/1984-6835.20110024](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110024)

Desde o século X, já se conhecia o ácido sulfúrico, e uma das primeiras metodologias relatadas na literatura^{1,2} para a sua produção envolvia a destilação seca do sulfato de ferro (II) heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) ou do sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO₄.5H₂O). Hoje sabemos que a decomposição térmica destes sais leva à formação dos correspondentes óxidos de ferro (II) e de cobre (II), além da liberação de água e do gás trióxido de enxofre, que posteriormente reagem entre si produzindo uma solução diluída de ácido sulfúrico. Este ácido era comumente conhecido como óleo de vitriolo, palavra que advém do latim "vitrum", referindo-se a aparência dos cristais dos sais inorgânicos

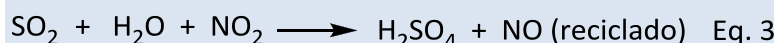
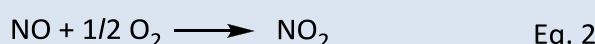
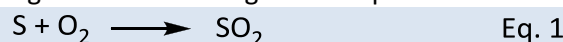
mencionados.^{1,2} No século XV, Basilius Valentinus² usou a

queima do nitrato de potássio (salitre) com enxofre para a preparação do ácido sulfúrico. A industrialização efetiva da produção deste ácido, porém, na concentração de apenas 35-40%, tornou-se possível através do método de Ward em câmaras recobertas por chumbo. Estas câmaras foram introduzidas por John Roebuck, em 1746, e são resistentes ao ácido sulfúrico, sendo capazes de ganhar grande escala, pela sua resistência mecânica.^{3,4} A síntese do ácido sulfúrico através deste processo utiliza como catalisadores óxidos de nitrogênio, tais como óxido

nitrico e dióxido de nitrogênio, e envolve alguns aspectos da química verde, quanto a utilização dos átomos, uma vez que os átomos dos reagentes e do catalisador são incorporados no produto final (economia atômica de 100%), conforme mostrado nas equações a seguir 1-3.⁵

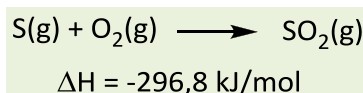
A otimização deste processo industrial pelos químicos Joseph-Louis Gay-Lussac e John Glover aumentou a concentração da solução de ácido sulfúrico para 78%.⁶ Entretanto, este processo caiu em desuso, devido principalmente à limitação de não permitir a produção do ácido em concentração superior à 78% em peso.

Em 1831, o comerciante de vinagre britânico Peregrine Phillips

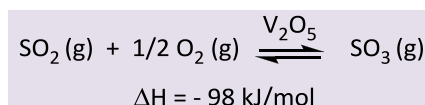


patenteou um processo bem mais econômico de produção de trióxido de enxofre e ácido sulfúrico concentrado, conhecido como processo de contato.²⁻⁶ Praticamente toda a produção mundial atual de ácido sulfúrico utiliza este método que envolve as seguintes etapas:

1) Obtenção do dióxido de enxofre (SO₂) a partir da reação de combustão do enxofre, conforme mostrado na reação.^{3,7}



2) Conversão catalítica do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre (SO₃).^{2,4,8-10}

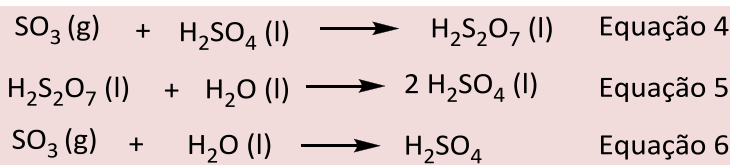


A reação de obtenção do SO₃ é reversível, sendo o equilíbrio e a velocidade influenciados pela temperatura, a pressão e a concentração de SO₃. De acordo com o princípio de Le Chatelier, quando alguma ação é realizada sobre um sistema em equilíbrio, ocorre uma reação na direção que tende a diminuir a ação realizada. Por exemplo, o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda (reação endotérmica), de modo a consumir parte do calor adicionado ao sistema, favorecendo assim a produção dos gases SO₂ e O₂. Assim,

por consequência, a constante de equilíbrio diminui quando cai a concentração de SO₃. Ao contrário, a diminuição da temperatura desloca o equilíbrio para direita (reação exotérmica), favorecendo a formação do SO₃.^{2,4}

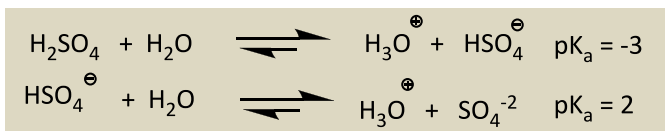
A síntese do SO₃ também é influenciada pelo catalisador pentóxido de vanádio (V₂O₅), que aumenta a velocidade da reação pela redução da energia de ativação. Numa situação de equilíbrio, a diminuição da energia de ativação produzida pelo catalisador tem o mesmo valor para as reações direta e inversa. Por outro lado, sabe-se que a

eficiência de um catalisador aumenta com a elevação da temperatura. Entretanto, cuidados devem ser tomados durante o processo industrial do gás SO₃, uma vez que o aumento da temperatura de uma reação exotérmica desloca o equilíbrio para a esquerda (princípio de Le Chatelier). Resumindo, uma operação que visa à maximização da produção de SO₃ requer um balanço apropriado entre os efeitos opostos da velocidade da reação e



do equilíbrio químico. No processo industrial, uma mistura de ar-e SO₂ em uma temperatura de cerca de 665°C é resfriada em trocadores de calor para 435°C, e flui para torre de conversão de SO₂/SO₃ que possui quatro leitos catalíticos de V₂O₅. A mistura ar-SO₂ entra em contato com o primeiro leito de catalisador à aproximadamente 400°C. Esta temperatura deve ser mantida ao longo dos leitos, uma vez que a faixa entre 400 e 450°C é a temperatura ótima para a atividade do catalisador. Como a reação de oxidação do SO₂ a SO₃ é exotérmica, a cada passagem de um leito para outro há um trocador de calor para manter a temperatura dentro da faixa pré-estabelecida. Com isso a passagem da mistura ar-SO₂ pelos quatro leitos catalíticos permite atingir uma taxa de conversão do SO₂ a SO₃ da ordem de 98,5 a 99,5%.^{2,4,10,11}

3) A última etapa do processo envolve a absorção do trióxido de enxofre pelo ácido sulfúrico, gerando o *oleum* (H₂S₂O₇), também conhecido como ácido sulfúrico fumegante (Equação 4), que posteriormente

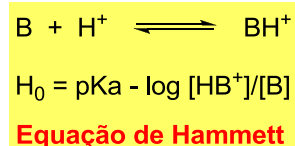


é diluído levando à formação de ácido sulfúrico (Equação 5). Outra forma de obtenção do ácido sulfúrico é pela dissolução direta do trióxido de enxofre em água (Equação 6), porém essa reação não é viável como processo industrial pois é tão exotérmica que acaba gerando vapores de ácido sulfúrico. Além de ser difícil condensar os vapores deste ácido, este método é pouco atraente por ser de custo elevado.^{2,4,12}

Propriedades Físico-Químicas

O ácido sulfúrico, H₂SO₄, é um ácido mineral diprótico forte, incolor e inodoro, e nas condições normais apresenta-se na forma líquida (P.F. = 10°C, P.E. = 337°C, *d* = 1,84 g/mL). A molécula de ácido sulfúrico pertence ao grupo de simetria C_{2v} e tem os seguintes elementos de simetria: eixo próprio de rotação e planos de simetria vertical. O H₂SO₄ tem, em determinadas concentrações de água, viscosidade próxima a de um óleo vegetal, sendo por isso, descrito normalmente como oleoso. O ácido sulfúrico ao ser dissolvido em água sofre ionização. Este processo é altamente exotérmico e ocorre em duas etapas com a formação do íon hidrônio (H₃O⁺) ou hidroxônio, conforme mostrado a seguir. A primeira etapa de ionização exibe caráter ácido tipicamente forte ao passo que a segunda etapa tem caráter ácido mais fraco. Este fato deve-se a menor carga líquida a ser distribuída no íon HSO₄⁻ em relação ao (SO₄)⁻².¹³⁻¹⁶

A força deste ácido foi usada pelos pesquisadores Hammett e Deyrup, em 1932, que desenvolveram um método para medir a sua acidez, através do grau de protonação de bases muito fracas. A primeira aplicação da equação de Hammett permitiu avaliar o H₀ (acidez de Hammett) de um sistema H₂SO₄/H₂O até o limite de 100% de H₂SO₄, com bases bastante fracas (nitroanilinas) sendo utilizada como indicadores. A Equação de Hammett correlaciona as concentrações das formas ionizada e não ionizada com o pK_a do ácido e H₀ do meio. A seguir, estão mostrados o equilíbrio entre uma base fraca e o seu ácido conjugado, em meio ácido, e a Equação de Hammett.^{16,17}



Portanto, a Equação de Hammett surge como uma alternativa para fornecer medidas quantitativas da acidez de soluções muito ácidas concentradas em meio aquoso ou não. A Tabela 1¹⁶ ilustra alguns exemplos de ácidos inorgânicos e seus respectivos valores de acidez de Hammett (H₀), onde se verifica que quanto menor o valor de H₀ mais ácido é o sistema em questão.^{16,17}

Até o início do século XX acreditava-se que o ácido sulfúrico era um dos ácidos minerais mais fortes. Atualmente, já se conhecem ácidos muito mais fortes, conhecidos como superácidos. Alguns exemplos de superácidos são listados na Tabela 1.¹⁶

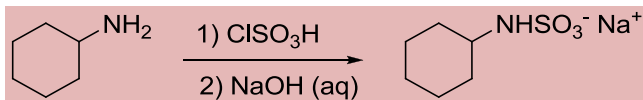
Aplicações Industriais

A ação desidratante deste ácido é importante na absorção de água formada em determinadas reações

Sistema ácido	H ₀ (acidez de Hammett)
H ₂ SO ₄ 60%	- 4,46
H ₂ SO ₄ 90%	- 8,92
H ₂ SO ₄ 98%	- 10,44
H ₂ SO ₄ 100%	- 11,93
HClO ₄ 100%	- - 13,0
HSO ₃ Cl	-13,8
H ₂ SO ₄ - SO ₃ "oleum" (75% SO ₃)	- 14,9
HSO ₃ F	-15,1
HF-BF ₃ (7 mol% BF ₃)	-16,6
HSO ₃ F-SbF ₅ (10 mol% SbF ₅)	-18,9
HF-SbF ₅ (10 mol% SbF ₅)	- -22
H ⁺ (próton isolado, estimado)	-60 < H ₀ < -50

químicas, como a esterificação e a sulfonação, além de ter o poder de protonar o ácido nítrico para a formação do íon nitrônio, o agente de nitração de anéis aromáticos. Este agente eletrofílico é usado para a produção de corantes e de explosivos nitrados, como nitrocelulose (utilizada em algumas pólvoras), TNT (trinitrotolueno) e nitroglicerina (utilizada no tratamento de angina, e quando misturada às terras diatomáceas, um tipo de sílica, origina a dinamite).^{16,18}

O ácido sulfúrico é, também, um excelente agente de sulfonação. As reações de sulfonação, envolvendo principalmente compostos aromáticos, têm inúmeras aplicações na indústria química e em síntese orgânica. Como exemplo de aplicação industrial, temos a produção de detergentes sintéticos, bactericidas sulfonados (antibióticos conhecidos como sulfas), pesticidas, adoçantes artificiais, corantes e pigmentos, etc. Outro agente de sulfonação bastante conhecido derivado do ácido sulfúrico é o ácido clorossulfônico (ClSO₃H), também conhecido como ácido clorossulfúrico. Este pode ser preparado pela reação do pentacloreto de fósforo (PCl₅) com ácido sulfúrico concentrado ou pela ação direta do ácido clorídrico com trióxido de enxofre. Na química orgânica este ácido pode ser usado na reação de sulfonação de alcoóis, aminas, além da



da produção mundial) engloba a fabricação de fertilizantes fosfatados, a partir da produção de ácido fosfórico (Equação 7). Tais fertilizantes têm como matéria-prima rochas fosfáticas, cujo principal componente é o mineral fluoroapatita, que ao reagir com o ácido sulfúrico produz ácido fosfórico e outras substâncias. A síntese de fertilizantes denominados sulfatados, como sulfato de amônio, também utiliza o ácido sulfúrico como matéria-prima (Equação 8).^{2,3,18}

Além disso, o ácido sulfúrico reage com a maioria dos metais, formando hidrogênio gasoso e o sulfato do metal em questão. O chumbo e o tungstênio são exemplos de metais inertes ao ácido sulfúrico.^{3,14}

O ácido sulfúrico é usado na produção de ácido clorídrico, no processamento de minérios, no

sulfonação e clorossulfonação de compostos aromáticos. A reação a seguir, mostra a síntese do ciclamato de sódio, um edulcorante

artificial (adoçante), a partir da *N*-sulfonação da ciclo-hexilamina.^{19,20}

A importância do ácido sulfúrico é tão significativa que, o consumo *per capita* deste produto químico, é um dos indicadores para medir o desenvolvimento industrial de um país. Este ácido é um dos produtos químicos mais fabricados e utilizados no mundo, e sua produção mundial gira em torno de 200 milhões de toneladas por ano.^{21,22}

Seu principal uso (cerca de 60%

refino do petróleo e na síntese de sulfato de alumínio, uma matéria-prima usada na fabricação de papel, além de ser um agente coagulante utilizado no tratamento da água na etapa de floculação. Em especial, a utilização deste ácido no processo de fabricação do Nylon-6 está na síntese do monômero da caprolactama, via rearranjo de Beckmann da oxima da ciclo-hexanona (Equação 9).²³ O ácido sulfúrico é empregado na síntese do laurilsulfato de sódio (dodecilsulfato de sódio), detergente que atua na remoção de sujeira e gordura, muito utilizado em formulações de produtos de higiene e beleza (Equação 10). No refino do petróleo, é usado na síntese do iso-octano ou 2,2,4-trimetilpentano, uma substância que aumenta a octanagem da gasolina, melhorando a qualidade de combustão do combustível.^{2,18} A síntese do iso-octano consiste na reação de alquilação do íon carbênio, gerado a partir da protonação do isobutileno (Equações 11-13).¹⁷

Outras Informações

Como a reação de hidratação do ácido sulfúrico é termodinamicamente favorável ($\Delta H = -880$ kJ/mol), este é um poderoso agente desidratante, sendo capaz de reagir com açúcares, amido e celulose, removendo água e levando à formação de carbono elementar (carvão, Equação 14).¹⁵ O ácido sulfúrico causa significativos problemas ambientais, pois é um dos constituintes da chamada "chuva ácida", que polui rios e lagos, causando danos à flora e fauna aquáticas e à vegetação. Grandes quantidades de dióxido de enxofre são lançadas na atmosfera. As

principais fontes de emissão deste gás são a queima de combustíveis fósseis e atividades industriais (refino de petróleo, metalurgia), enquanto a atividade vulcânica é a principal fonte associada a emissões naturais de SO₂. Uma vez formado ou emitido para a atmosfera, o SO₂ é oxidado a trióxido de enxofre, que após ser formado reage rapidamente com a água produzindo ácido sulfúrico.^{24,25}

A exposição crônica ao ácido sulfúrico pode gerar alguns sintomas graves como: irritação nos olhos, nariz e garganta, edema pulmonar, bronquite, enfisema, conjuntivite, estomatite, erosão dentária, etc. Deve-se manuseá-lo com cuidado e evitar o contato com a pele e olhos, pois causa queimaduras severas.¹³

transformações químicas aqui mencionadas. Por exemplo, foram apresentadas reações em que a substância em questão é usada na fabricação de fertilizantes fosfatados e sulfatados. Assim, as inúmeras aplicações do ácido sulfúrico são tão significativas que, o consumo *per capita* deste produto químico, é um dos indicadores usados para medir o desenvolvimento industrial de um país.

Referências bibliográficas

- ¹ Karpenko, V.; Norris, J. A. *Chem. Listy*, **2002**, *96*, 997. [Link]
- ² Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A.; *Indústrias de Processos Químicos*, 4^a. Ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 1997.
- ³ Sítio do Knol. Disponível em:

<<http://www.quimicalizando.com/quimica-geral/quimica-inorganica/acido-sulfurico>>.

Acesso em: 20 junho 2011.

⁷ Pearce, G. N.; *Sulphuric Acid: Physico-Chemical Aspects of manufacture in Inorganic Sulphur Chemistry*, Elsevier: New York, 1968.

⁸ Lugovskoi, A. I.; Linov, N. V. *Chem. Technol. Fuels Oils* **2000**, *36*, 5, 359. [CrossRef]

⁹ Kuznetsova, S. M.; Dobkina, E. I.; Nefedova, L. A.; Lavrishcheva, S. A. *Russ. J. App. Chem.* **2002**, *75*, 1816. [CrossRef]

¹⁰ Sítio da MB Consultores. Disponível em: <<http://www.h2so4.com.br/h2so4/download/arquivos/manualdeacidossulfurico%20.pdf>>. Acesso em: 20 junho 2011.

¹¹ Sítio da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP). Disponível em: <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/PlantaBallestra.pdf>>.

Acesso em: 20 junho 2011.

¹² Davenport, W. G.; King, M. J.; *Sulfuric acid manufacture: analysis, control and optimization*, Elsevier, 2006.

¹³ O'Neil, M. J.; *Merck Index*, 14a. ed., Merck: New Jersey, 2006.

¹⁴ Louie, D. K.; *Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing*, DKL Engineering, 2005.

¹⁵ Russel, J. B.; *Química Geral*, McGraw-Hill, 1981.

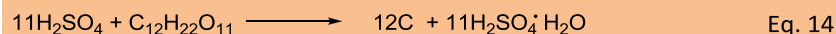
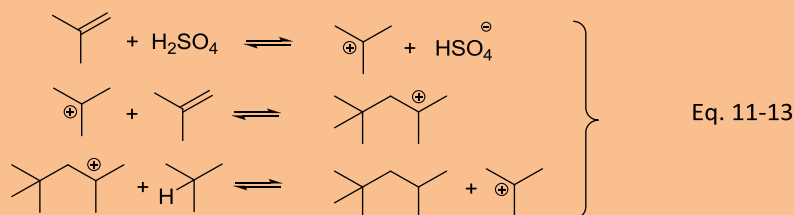
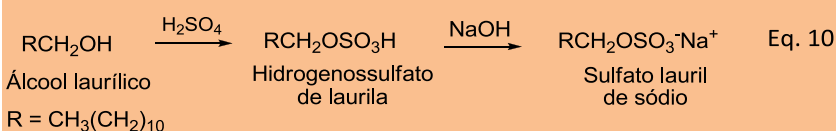
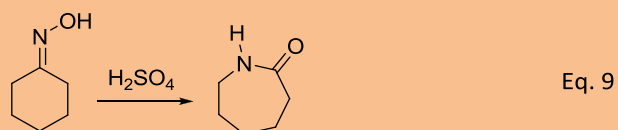
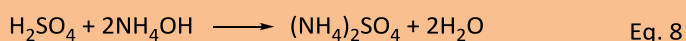
¹⁶ Costa, P. R. R.; Ferreira, V. F.; Esteves, P. M.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *Ácidos e Bases em Química Orgânica*, Bookman: Porto Alegre, 2005.

¹⁷ Noda, L. K. *Quim. Nova* **1996**, *19*, 135. [Link]

¹⁸ Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. ed., Wiley-Interscience: New York, 1983.

¹⁹ Cremlyn, R. J.; *Chlorosulfonic Acid – A Versatile Reagent*, The Royal Society of Chemistry, 2002.

²⁰ Porfírio, D. M.; de Oliveira, E., Conselho Regional de Química – IV Região. Disponível em:



Conclusão

Neste trabalho descrevemos o ácido sulfúrico sua importância em diferentes setores da química, bem como algumas de suas utilizações. O destaque desta substância no campo da síntese orgânica pôde ser visualizado através das diversas

<<http://knol.google.com/k/ácido-sulfurico-propriedades-químicas>>. Acesso em: 20 junho 2011.

⁴ Duecker, W. W.; West, J. R.; *The Manufacture of Sulfuric Acid*, Reinhold: New York, 1959.

⁵ Machado, A. A. S. C., *Quim. Nova* **2011**, *34*, 535. [CrossRef]

⁶ Sítio "Quimicalizando-tudo sobre química". Disponível em:

<[www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica viva a quimica dos adocantes](http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica_viva_a_quimica_dos_adocantes)>. Acesso em: 20 junho 2011.

²¹ Boyd, F., ICIS. Disponível em: <<http://www.icis.com/Articles/2010/09/06/9390780/sulfuric-acid-market-seeks-balance.html>>. Acesso em: 8 Agosto 2011.

²² Sulphuric Acid on the web. Disponível em: <<http://www.sulphuric-acid.com/sulphuric-acid-on-the-web/Market-Info.htm>>. Acesso em: 17 Agosto 2011.

²³ Fuchs, H.; Ritz, J.; Kieczka, H.; Moran, W.C., Caprolactam. In: *Ullmann's Encyclopedia of*

Industrial Chemistry, v. A5, 31-50, 1992.

²² Martins, C. R.; Pereira, P. A. P.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B. *Quim. Nova na Escola* **2003**, 5, 28. [Link]

²³ Cardoso, A. A.; Franco, A. *Quim. Nova na Escola* **2002**, 15, 39. [Link]

Sulfuric Acid (CAS No. 7664-93-9)

Abstract: This paper shows the importance of sulfuric acid in different areas of the industry. Sulfuric acid is one of the most important chemicals worldwide. Sulfuric acid has many applications, in the manufacture of dyestuff, explosives and lead-acid batteries for vehicles. Additionally, it is used in the petroleum refining industry and its derivatives, and in the synthesis of mineral acids such as hydrochloric acid. The major application is the production of fertilizers, including ammonium superphosphate (acid phosphate) and sulphate.

Keywords: sulfuric acid; industrial synthesis; applications.

Resumo: Este trabalho faz um breve resumo da importância do ácido sulfúrico em diferentes setores da química. Este ácido é um dos produtos químicos mais fabricados e utilizados no mundo. Algumas das inúmeras aplicações do ácido sulfúrico referem-se às fabricações de corantes, explosivos e baterias de automóveis. Além disso, é empregado no refino de petróleo e de seus derivados e na síntese de ácidos minerais, como o ácido clorídrico. O maior consumo deste ácido é na fabricação de fertilizantes como o superfosfato (fosfato ácido) e sulfato de amônio.

palavras-chave: ácido sulfúrico; síntese industrial; aplicações.



Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/n^o, Niterói 24020-141, Rio de Janeiro, Brasil.

Vinícius Rangel Campos é bolsista de Doutorado do programa de pós graduação em química da UFF. Possui graduação em Química pela Universidade Federal Fluminense (2009). Obteve seu título de mestre em Química pela Universidade Federal Fluminense em 2011. Tem experiência na área de síntese orgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: 1,2,3-triazóis, carboidratos, aminonaftoquinonas, antiofídicos e agentes citotóxicos. Teve ingresso no curso de doutorado em química pelo Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, onde desenvolve sua tese na área de Síntese e Caracterização de Compostos Orgânicos no Laboratório de Compostos Bioativos (LaCBio) sob orientação dos professores Dra. Anna Claudia Cunha e Dr. Vítor Francisco Ferreira.

✉ viniciusquimicauff@hotmail.com