

MÉTODOS DE TITULAÇÃO REDOX

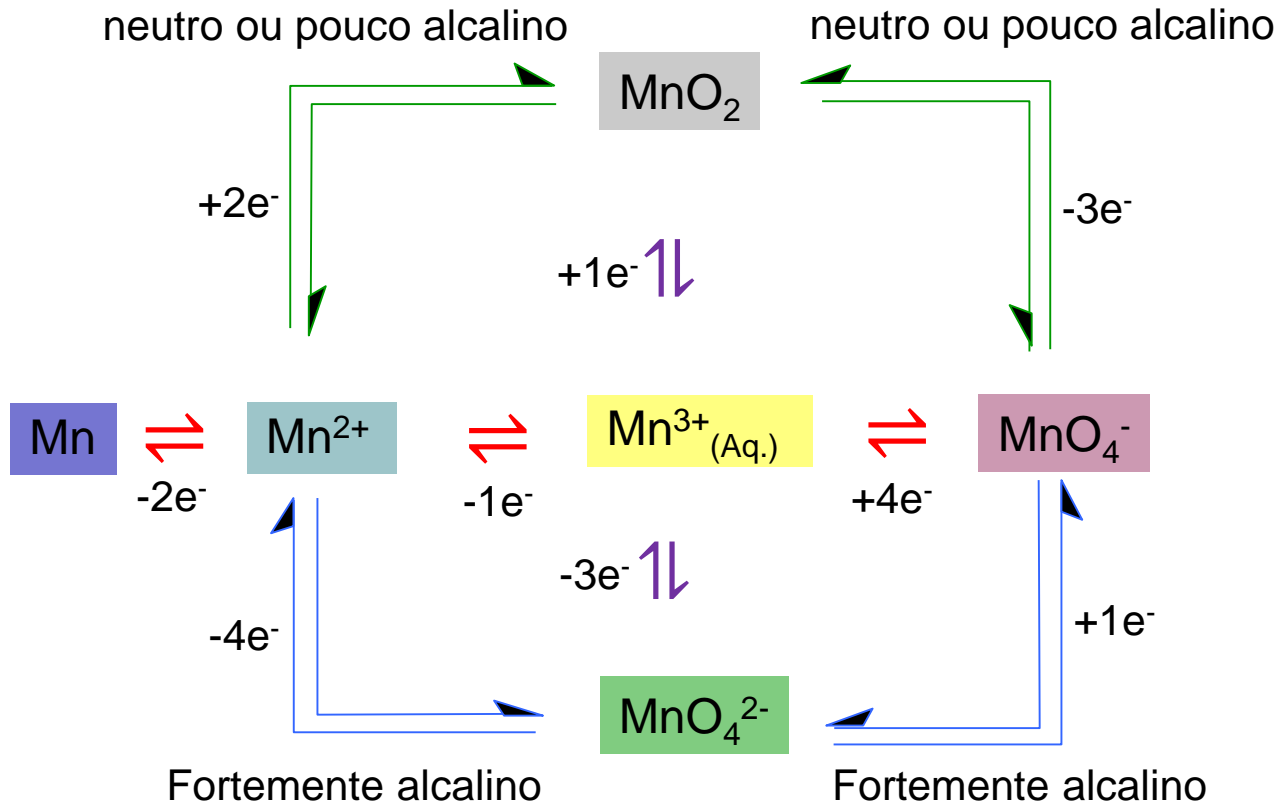
PERMANGANOMETRIA

Este nome é dado ao conjunto de técnicas titulométricas empregando o íon **permanganato** como agente oxidante, tendo como reação fundamental, três processos REDOX clássicos:

SEMI - REAÇÃO	MEIO IÔNICO CONDICIONANTE	POTENCIAL PADRÃO (V)
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Fortemente ácido	1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	Neutro ou ligeiramente alcalino	1,68
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	Fortemente alcalino	0,56

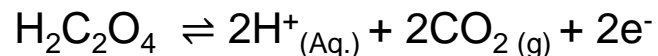
Essa diversidade de comportamento REDOX, dependente do meio iônico pode ser explicada por meio do diagrama a seguir:

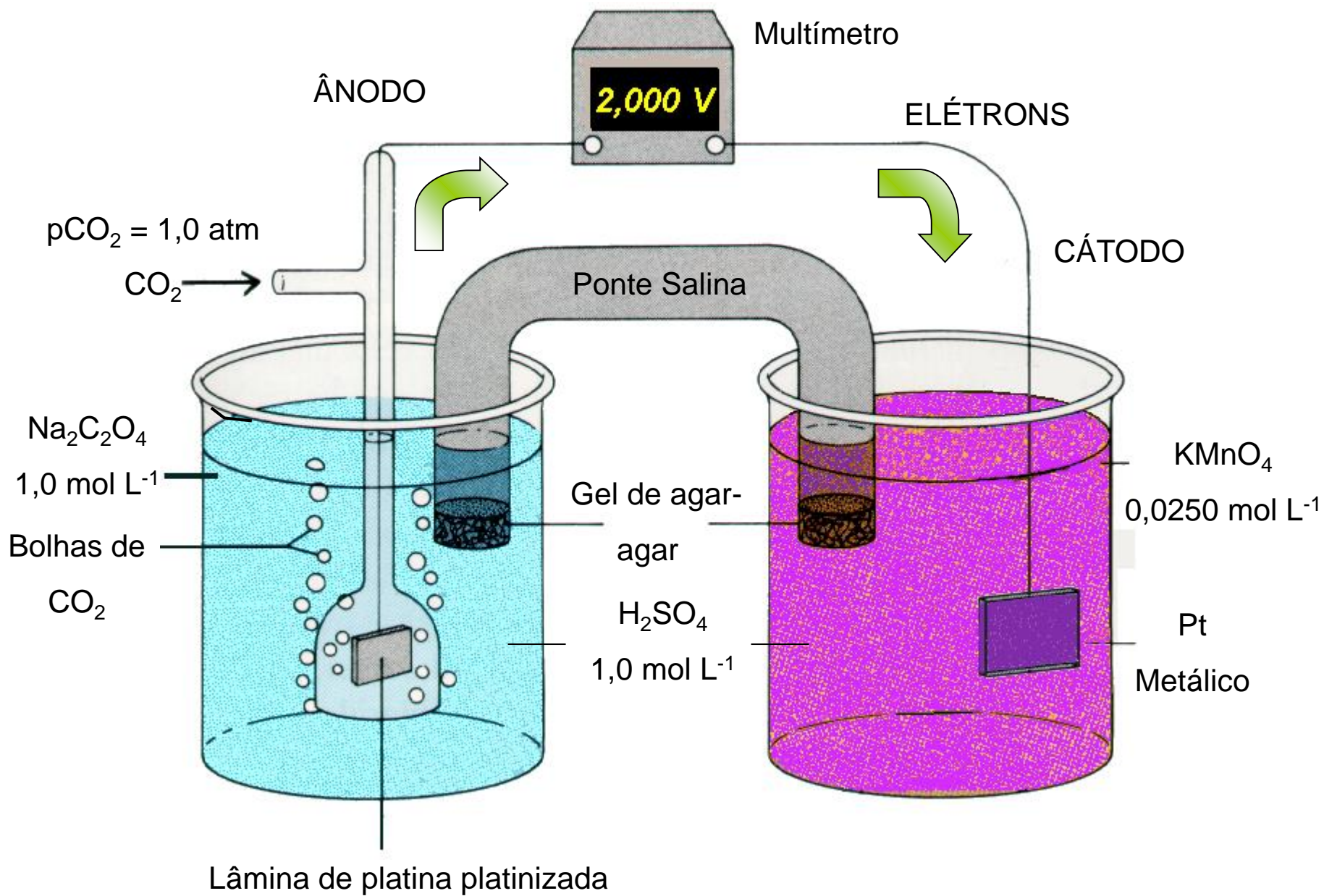
Diagrama para as formas reduzidas e oxidadas do manganês



APLICAÇÕES DA PERMANGANOMETRIA

As soluções de permanganato empregadas para dosagem oxidimétrica, devem ser padronizadas. O agente redutor mais empregado como padrão primário permanganométrico é o oxalato de sódio: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

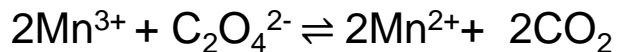
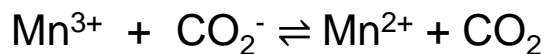
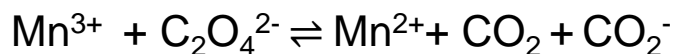




Há um aspecto de ordem cinética nesta reação. O permanganato reage lentamente com o oxalato.

Na primeira gota adicionada, forma-se lentamente o Mn^{2+} . O mesmo vale para outras espécies redutoras frente ao permanganato em meio ácido.

O íon Mn^{2+} age como “promotor” do sistema, em uma reação complexa envolvendo o íon Mn^{3+} que é instável, mas que pode formar um íon complexo com o oxalato, que por sua vez se desproporciona formando o CO_2^- , que é um redutor fortíssimo.



Assim, ocorre a indução de oxidação do oxalato, por meio dessa reação cíclica, em cadeia.

A titulação de padronização do permanganato **deve** ser conduzida sob ação da temperatura, aquecendo-se o agente redutor e o meio ácido mas sem deixar acumular o oxidante.

Um aspecto muito importante, considerando-se soluções de permanganato em meio ácido, é sobre a estabilidade deste íon, que tende a oxidar a água.

Esta reação, embora viável energeticamente, **é lenta** em condições normais, sendo catalisada pela luz, presença de Mn^{2+} e MnO_2 . O MnO_2 aparece em soluções recém preparadas, devido a presença de compostos orgânicos na água. Uma alternativa muito boa é filtrar a solução para eliminar o MnO_2 , o que assegura maior estabilidade, mantendo-se a solução em frasco protegido da luz. A solução assim armazenada, cuidadosamente, sem sólidos, deve ser retitulada periodicamente, a cada 7 dias, no máximo.

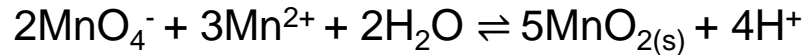
A detecção do ponto final em titulações permanganométricas é feita por meio do próprio agente oxidante, intensamente colorido de púrpura.

Cerca de 0,01 a 0,02 mL de solução 0,0200 mol L⁻¹ de KMnO₄, dissolvidos em 100,0 mL de solução ácida, dá uma cor perceptível o suficiente para indicar o ponto final da grande maioria das titulações empregando permanganato.

É, portanto, um reagente auto-indicativo do ponto final, sendo desnecessário na maioria das vezes, empregar indicadores.

Outra coisa importante é a necessidade de se empregar um teste “em branco”. A exatidão do ponto final depende muito do “branco”, em que se corrige eventuais falhas de percepção do ponto final.

Há um outro aspecto ligado ao ponto final, ligado ao fato de ele não se estabelecer de modo “permanente”. No ponto final, existe uma elevada concentração de íons Mn^{2+} . Este excesso de íons Mn^{2+} pode provocar a seguinte reação:



Termodinamicamente esta é uma reação viável. A Constante de Equilíbrio mostra um valor de 10^{47} . Este elevado valor evidencia que poderá ser muito pequena a concentração de permanganato, no ponto final. Felizmente, o que se observa, é uma queda na visualização do ponto final (desaparecimento da cor do íon MnO_4^- , gradualmente), apenas 30 segundos após se atingir o ponto final.

O meio ácido que condiciona a reação de redução do permanganato, deve também ser cuidadosamente escolhido.

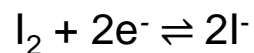
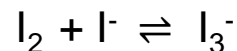
- O ácido clorídrico, preferencialmente deve ser evitado.
- O uso de HCl resulta em formação de Cl_2 ou OCl^- , pela ação do oxidante permanganato em meio ácido. Isto ocorre sob condições de temperatura, superiores a 70°C . Pode ser evitada essa oxidação (se por acaso houver necessidade de se utilizar tal ácido), pela adição de íons Mn^{2+} .
- O meio ácido fosfórico é especialmente recomendado, para melhor definição da cor do permanganato, especialmente em titulações envolvendo íons Fe^{2+} em que o fosfato complexa o ferro(II), tornando mais nítida a cor que passa a ser incolor-púrpura e não amarelo-púrpura.

IODOMETRIA E IODIMETRIA

Entende-se por **iodimetria** o conjunto de técnicas titulométricas empregando o iodo como agente oxidante em titulações diretas.

Iodometria é o conjunto de técnicas titulométricas empregando outras espécies como agentes oxidantes, adicionadas em excesso e que pela adição do NaI (Iodeto de sódio), o iodo gerado é titulado no retorno com o agente redutor tiosulfato de sódio.

O iodo é um agente oxidante moderado, sendo empregado em meio aquoso como íons triiodeto ou I_3^- , a forma mais solúvel do oxidante.



DICROMATOMETRIA

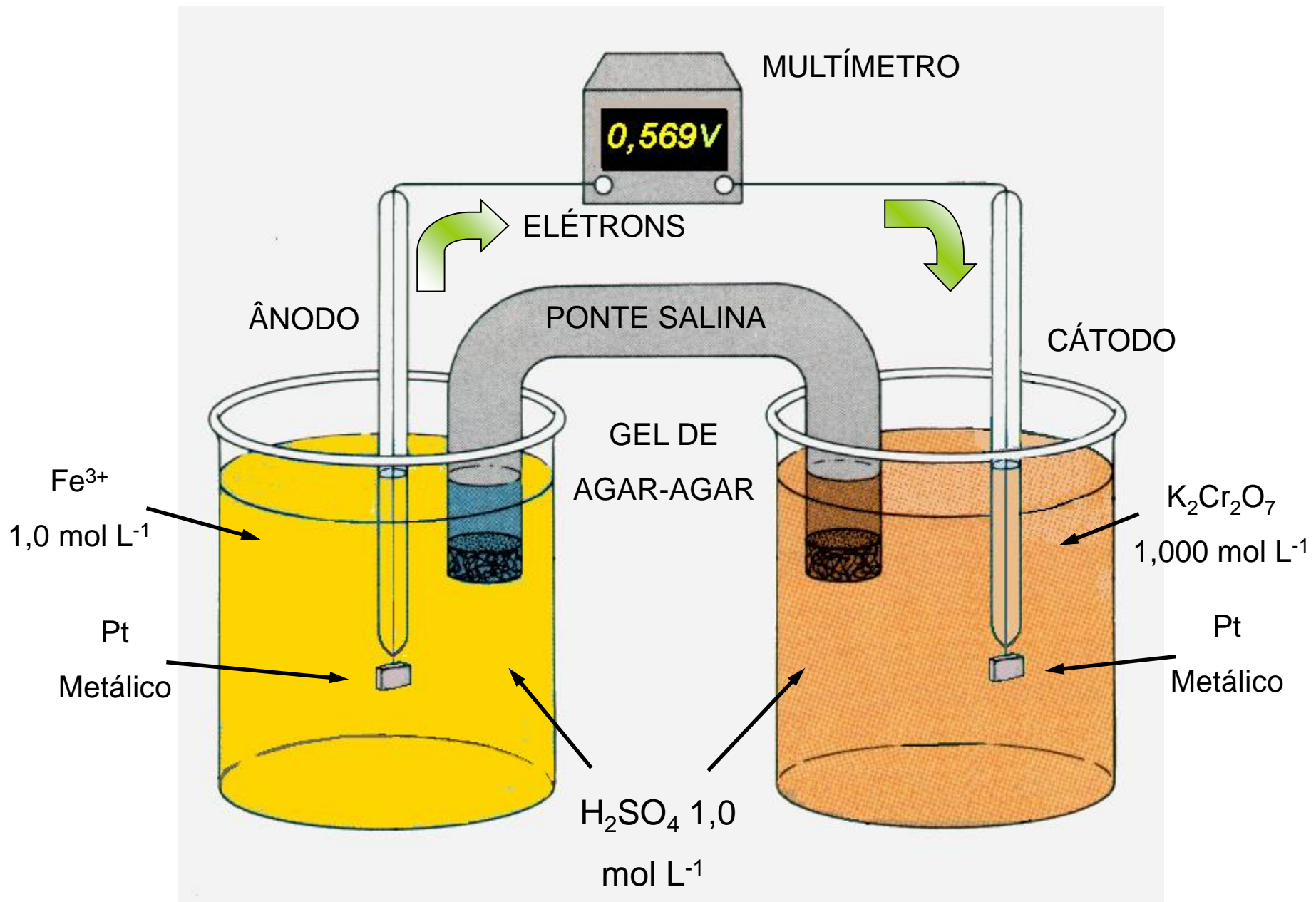
Entende-se como **DICROMATOMETRIA**, a técnica clássica de titulação empregando o íon dicromato como agente oxidante, tendo este reagente, características especiais em oxidimetria REDOX.

Esse reagente tem uma característica REDOX, também dependente do meio iônico.

Seu poder oxidante é dependente da acidez do meio reacional, bem como diferentes espécies com estado de oxidação +6 do cromo, podem existir em equilíbrio, desde que se condicione o meio em um determinado valor de concentração hidrogeniônica adequado para um dado processo REDOX.



O dicromato, como **K₂Cr₂O₇** é um excelente agente oxidante, com elevado potencial REDOX e, adicionalmente, tem características de padrão primário.



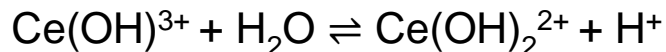
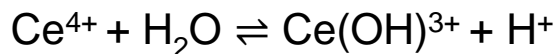
REPRESENTAÇÃO ????

CERIMETRIA

Entende-se como CERIMETRIA, a técnica clássica de titulação empregando o íon Ce(IV) como agente oxidante.



O cério, tem comportamento químico característico como íon com estado de oxidação +4. As reações paralelas, podem ocorrer com o íon Ce(IV), devido ao seu estado de oxidação máximo, com hidrólises típicas, tais como:



O meio ácido serve para desfavorecer essas reações de hidrólise, devendo ser mantido bastante elevado para o deslocamento de equilíbrio no sentido da manutenção do estado Ce⁴⁺.

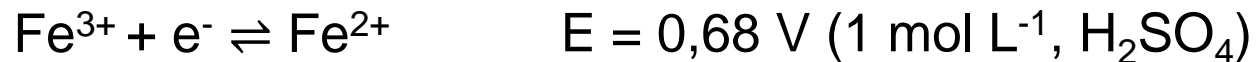
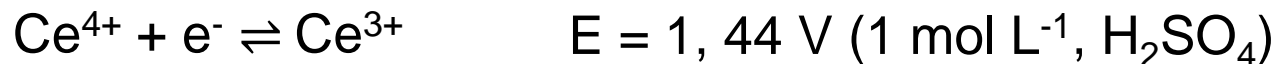
OUTROS SISTEMAS

- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (redutor do permanganato em meio fortemente alcalino)
- Iodato em meio ácido (a análise de índices, tais como de insaturação em compostos orgânicos, especialmente de óleos)
- Bromato em meio ácido (determinação de hidrazina, N_2H_4 , um redutor que tem importantes aplicações tecnológicas)
- Hipoclorito de cálcio (análise de amônia)
- Persulfato de potássio em meio ácido
- Peróxido de hidrogênio em meio ácido
- Ácido perclórico
- Água de cloro e água de bromo como reagentes pré-oxidantes
- Fe(II)
- Tiosulfato de sódio
- Oxalato de sódio
- Entre outros

CURVAS DE TITULAÇÃO REDOX

Variação do potencial do eletrodo em função do volume gasto do titulante.

Considere a titulação de 50,00 mL de Fe(II) 0,0500 mol L⁻¹ com Ce(IV) 0,1000 mol L⁻¹ em um meio de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ constante durante toda a titulação.



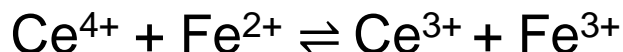
Potencial Inicial:

A solução não contém espécies de Ce antes de adicionarmos o titulante. É provável que exista uma quantidade muito pequena, porém desconhecida de Fe(III) presente em virtude da oxidação do Fe(II) provocada pelo ar.

Antes do P.E. ($V_{Ce^{4+}} \text{ adic.} = 5,00 \text{ mL}$)

Quando o oxidante é adicionado, Ce^{3+} e Fe^{3+} são formados e a solução contém concentrações apreciáveis e facilmente calculáveis de três dos participantes.

A quantidade de Ce^{4+} é muito pequena.



$$[Fe^{3+}] = \frac{V_{Ce^{4+} \text{ adicionado}} x [Ce^{4+}]}{V_T} - [Ce^{4+}]_{\text{n\~{a}o reagiu}}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{(V_{Fe^{2+}} x [Fe^{2+}]) - (V_{Ce^{4+} \text{ adicionado}} x [Ce^{4+}])}{V_T} + [Ce^{4+}]_{\text{n\~{a}o reagiu}}$$

$$E_{\text{sistema}} = +0,68 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0,64V$$

No P.E. ($V_{Ce^{4+}} \text{ adic.} = 25,00 \text{ mL}$)

As concentrações de Ce(IV) e Fe(II) são diminutas e não podem ser obtidas a partir da estequiometria da reação. O potencial do sistema é dado por:

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

+

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

e

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \text{ e } [Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2} = 1,06V$$

Após o P.E. ($V_{Ce^{4+}} \text{ adic.} = 25,10 \text{ mL}$)

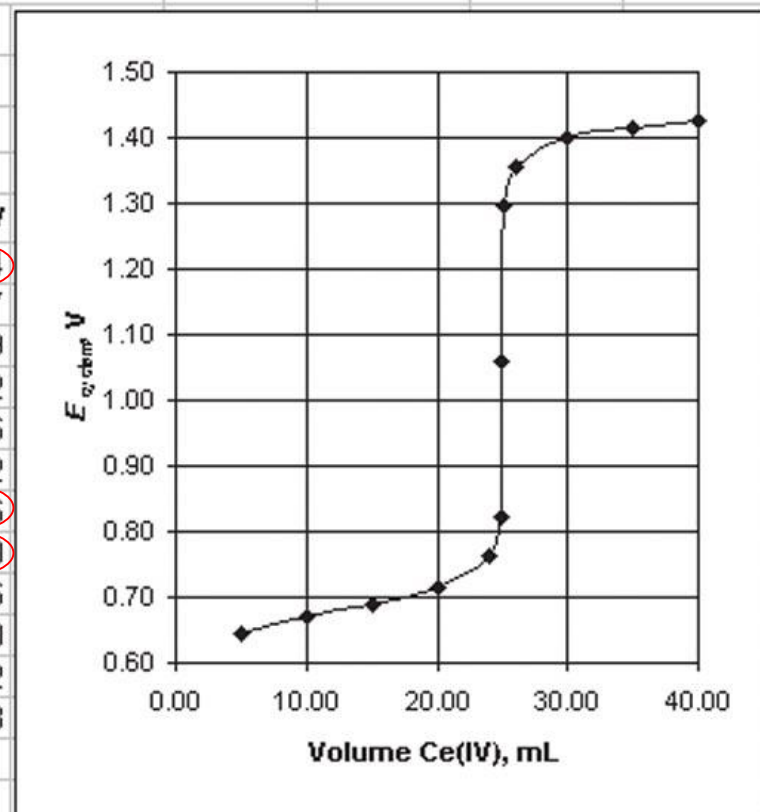
As concentrações de Ce(III), Ce(IV) e Fe(III) são facilmente calculadas neste ponto, mas a do Fe(II) não é.

$$[Ce^{3+}] = \frac{n_{Ce^{3+}}}{V_T} - [Fe^{2+}]_{\text{não reagiu}}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{(V_{Ce^{4+} \text{ adicionado}} \times [Ce^{4+}]) - (V_{Fe^{2+}} \times [Fe^{2+}])}{V_T} + [Fe^{2+}]_{\text{não reagiu}}$$

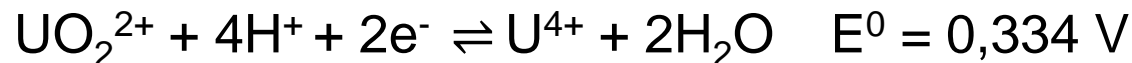
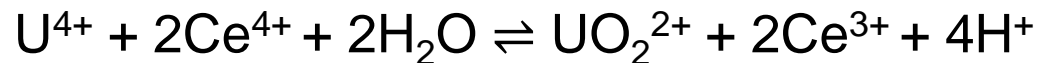
$$E_{\text{sistema}} = +1,44 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 1,30V$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Spreadsheet for titration of 50.00 mL of 0.0500 M Fe²⁺ with 0.1000 M Ce⁴⁺										
2	Initial Conc. Fe ²⁺ , M	0.0500	$E^{\circ}_{Fe, V}$	0.68							
3	Vol. Fe ²⁺ , mL	50.00	$E^{\circ}_{Ce, V}$	1.44							
4	Conc. Ce ⁴⁺ , M	0.1000									
5											
6	Volume Ce⁴⁺, mL	[Fe³⁺]	[Fe²⁺]	[Ce³⁺]	[Ce⁴⁺]	$E_{system, V}$					
7	5.00	0.009091	0.036364			0.64					
8	10.00	0.016667	0.025000			0.67					
9	15.00	0.023077	0.015385			0.69					
10	20.00	0.028571	0.007143			0.72					
11	24.00	0.032432	0.001351			0.76					
12	24.90	0.033244	0.000134			0.82					
13	25.00					1.06					
14	25.10			0.033289	0.000133	1.30					
15	26.00			0.032895	0.001316	1.36					
16	30.00			0.031250	0.006250	1.40					
17	35.00			0.029412	0.011765	1.42					
18	40.00			0.027778	0.016667	1.43					
19											
20	Spreadsheet Documentation										
21	Cell B7=A7*\$B\$4/(\$B\$3+A7)			Cell D14=\$B\$2*\$B\$3/(\$B\$3+A14)							
22	Cell C7=(\$B\$2*\$B\$3-\$B\$4*A7)/(\$B\$3+A7)			Cell E14=(A14*\$B\$4-\$B\$2*\$B\$3)/(\$B\$3+A14)							
23	Cell F7=\$D\$2-0.0592*LOG10(C7/B7)			Cell F14=\$D\$3-0.0592*LOG10(D14/E14)							
24	Cell F13=(\$D\$2+\$D\$3)/2										

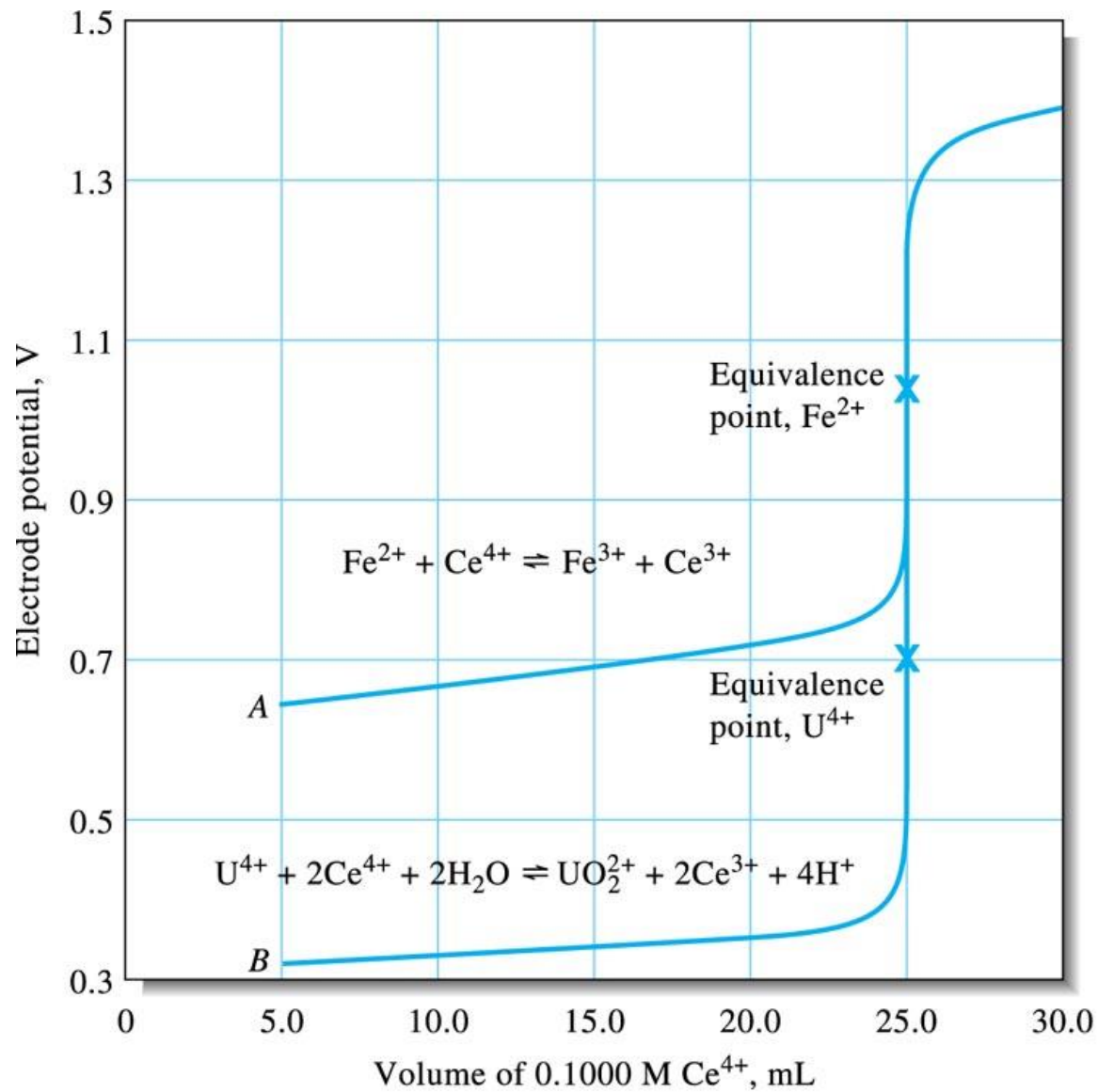


EXERCÍCIO

Calcule os dados e construa uma curva de titulação para a reação de 50,00 mL de U^{4+} 0,02500 mol L⁻¹ com Ce^{4+} 0,1000 mol L⁻¹. A solução é 1,0 mol L⁻¹ em H_2SO_4 durante toda titulação. (Para efeito de simplificação, considere que $[H^+]$ para essa solução também é cerca de 1,0 mol L⁻¹). A reação analítica é:

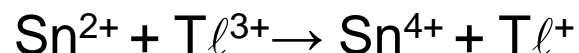


Volumes: 5,00 / P.E. / 25,10 mL



PARA CASA

Calcule a curva de titulação de 50,0 mL de 0,0500 mol L⁻¹ de Sn²⁺ com 0,100 mol L⁻¹ de Tl³⁺. Ambas as soluções estão em HCl 1,0 mol L⁻¹. A reação de titulação é:



V = 10,0 mL; V = V_{P.E.} ; V = 40,0 mL