

Volumetria de Oxido-Redução

Como determinação o ponto final da titulação de oxido-redução?

Quais são os métodos usados em volumetria de oxido-redução?

DETECÇÃO DO PONTO FINAL

1. Visualmente sem adição de indicadores (indicador interno)

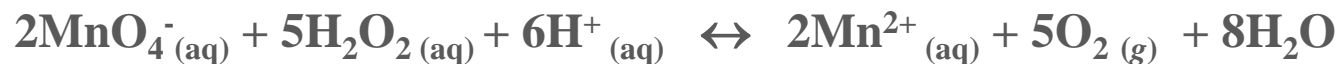
1.1) Próprio reagente titulante (P.F. excesso de titulante = cor violeta)



violeta

incolor

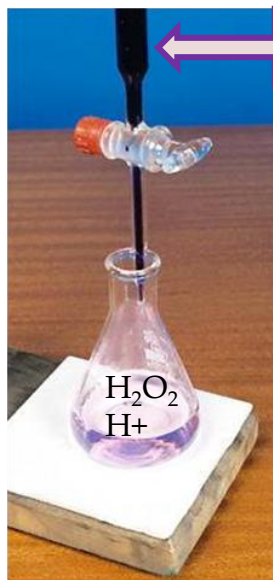
Ex. Titulação do H_2O_2 com KMnO_4 em meio ácido:



Ex.: Titulação de H_2O_2
com KMnO_4



solução KMnO_4



KMnO_4

Antes do P.E. = Mn^{2+}

Durante

Após P.E. = MnO_4^-

Antes



Titulação



Ponto final



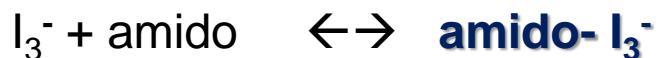
Adição de indicadores:

1.2) Indicadores específicos (externos)

- ✓ São substâncias que reagem especificamente com uma das espécies participantes da reação (reagentes ou produtos).

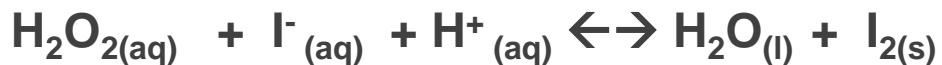
Ex. **Amido**, usado nas titulações redox envolvendo o par I_2 / I_3^-

amido forma um **complexo azul intenso** com os íons I_3^- e indica o ponto final de titulações onde o iodo é produzido ou consumido:



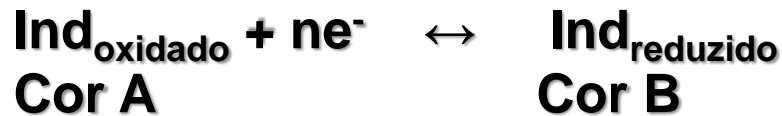
complexo azul

Exemplo de uso: identificação do P.F. na reação de H_2O_2 com I^- em meio ácido



1.3) Indicadores Verdadeiros ou de Oxidação-redução

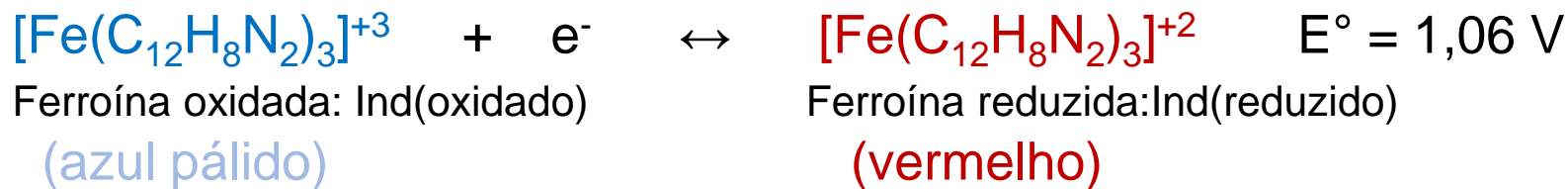
- ✓ São particularmente importantes nos métodos titulométricos.
- ✓ Sua aplicação é mais ampla do que os indicadores específicos.
- ✓ Quando se adiciona este tipo de indicador, este deve ter uma variação do potencial de oxidação nas vizinhanças do ponto de equivalência. Uma vez variado este potencial, uma nova espécie seria gerada e com coloração diferente.



- ✓ A mudança de coloração se dá como consequência da oxidação ou redução do próprio indicador.
- ✓ O potencial é dado pela Equação de Nernst

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ind (oxidado)}]}{[\text{Ind (reduzido)}]}$$

- ✓ Um dos melhores indicadores redox é o complexo de Fe^{+3} com 1,10-fenantrolina (ferroína) cuja cor muda de azul claro (quase incolor) para o **vermelho**:



- ✓ Outros exemplos de indicadores redox:
Azul de metileno, difenilamina, ácido de difenilamina sulfônico, ácido difenilbenzidina sulfônico, 1,10-fenantrolina-ferro (II) (nitroferroína) etc.

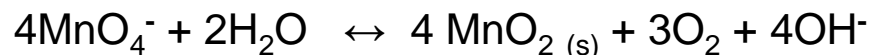
MÉTODOS DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

- a) Permanganimetria
- b) Dicromatometria
- c) Iodometria

O nome da técnica está baseado no reagente usado na reação, o titulante.

a) Permanganimetria (MnO_4^-)

- ✓ Consiste na titulação com soluções padrões de KMnO_4
- ✓ Características:
 - Forte agente oxidante com uma cor violeta intensa.
 - KMnO_4 não é um padrão primário. É difícil de se obter essa substância com grau de pureza elevado e completamente livre de MnO_2 .
 - A água destilada contém provavelmente substâncias redutoras (traços de matéria orgânica etc) que reagem com KMnO_4 para formar MnO_2 , o qual catalisa a auto decomposição da solução de KMnO_4 armazenada:



- A decomposição é também catalisada por: luz, calor, ácidos, bases e Mn^{+2} .
- KMnO_4 pode atuar em meio ácido, básico e neutro.

✓ **Meio ácido (mais usado):**

- **Semi-reação envolvida:** soluções fortemente ácidas ($\text{pH} \leq 1$), permanganato (MnO_4^-), violeta, é reduzido a Mn^{+2} incolor.

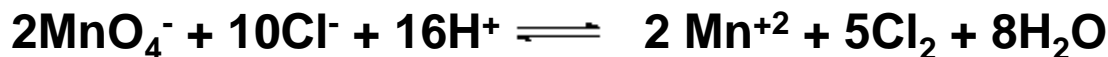


- **Ácido mais usado:** H_2SO_4 , pois SO_4^{-2} não tem ação sobre o MnO_4^- .

- **Ácidos que não podem ser usados:**

$\text{HNO}_3 \rightarrow$ é um agente oxidante forte e pode oxidar o KMnO_4 .

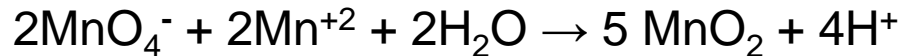
$\text{HCl} \rightarrow$ o MnO_4^- pode oxidar o íon cloreto segundo a reação:



ocorrendo consumo elevado de permanganato.

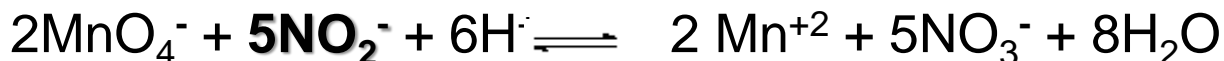
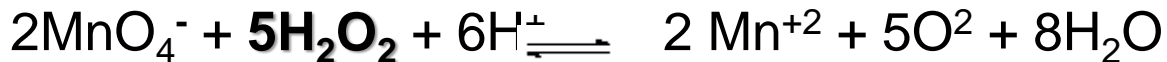
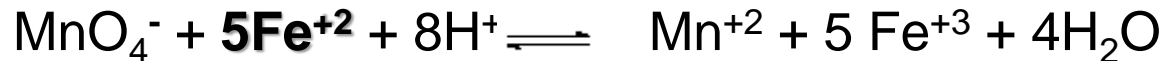
✓ Identificação do ponto final em permanganimetria:

- Em soluções incolores ou levemente coradas, o KMnO_4 serve ele próprio como indicador.
- P.F. dado pelo excesso de MnO_4^- , em solução ácida não é permanente; a cor rósea enfraquece gradualmente, segundo a reação:

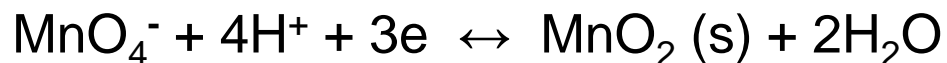


✓ Aplicações da técnica de permanganimetria:

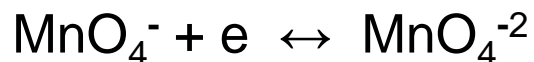
- Várias substâncias redutoras podem ser diretamente tituladas, em solução ácida, com solução padrão de KMnO_4 . Exemplos:



- ✓ **Meio neutro, levemente ácido (pH > 4) ou fracamente alcalino:**



- ✓ **Meio fortemente alcalino (NaOH 2 M):**



❖ **Cuidados com a Solução de KMnO_4 :**

- Preparar a solução imediatamente antes do uso, aquecê-la até a ebulição, deixá-la esfriar e filtrar, através de meio não redutor (lã de vidro, vidro sinterizado), para remover o MnO_2 precipitado. Alternativamente, a solução é deixada em repouso por 2 a 3 dias, antes da filtração.
- Padronizar com solução de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ou trióxido de arsênio (As_2O_3).
- Estocar em frasco escuro.

b) Dicromatometria ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

- ✓ Baseia-se no uso de soluções padrões de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

O íon dicromato atua como oxidante, de acordo com a reação:



✓ Vantagens:

- É um padrão primário. A solução é estável indefinidamente, quando convenientemente conservada.
- As titulações com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ podem ser realizadas em presença de HCl , H_2SO_4 ou HClO_4 .

✓ Desvantagens:

- É um oxidante não tão forte quanto o KMnO_4 .
- ▪ A sua aplicação é mais limitada do que a permanganimetria. •

✓ Identificação do ponto final de dicromatometria:

- usam-se indicadores redox.

✓ Aplicação da dicromatometria:

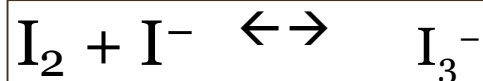
- A principal aplicação é a determinação de **ferro** em minérios ou outras amostras, normalmente dissolvido em **HCl** (vantagem sobre o método permanganométrico).

c) Iodometria (iodeto-iodo)

- consiste na dosagem de espécies oxidante pela adição de um excesso de iodeto (I⁻). O iodeto é oxidado a iodo e posteriormente este é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. **Método indireto**



Titulação indireta de Ox por iodometria



Detecção do P.E. com amido
(desaparecimento da **cor azul**)

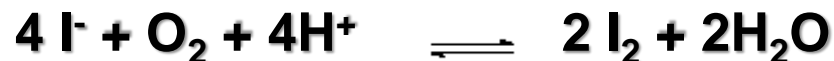
- Necessário ajustar o pH, o tiosulfato pode ser oxidado sulfato muito alcalino. Concentração elevada da hidroxila acelera a hidrólise do iodo.
- O I₂ **volátil**, adicionado ao erlenmeyer no momento de iniciar a titulação.

Causas de erro na iodometria

✓ **Volatilização do iodo**

- o iodo volatiliza-se facilmente de suas soluções aquosas.
- Na presença de KI, a volatilidade é diminuída em virtude da formação de I_3^- , menos volátil.

✓ **Oxidação de iodeto pelo ar:**



Em meio neutro a reação é lenta e é catalisada pela luz.

✓ **Hidrólise do iodo**

- O iodo pode sofrer hidrólise, principalmente em meio alcalino, originando I^- e ácido hipoidoso:



✓ **Identificação do ponto final:**

- Soluções incolores → usa-se o próprio iodo (soluções amareladas a marrom).
- Soluções muito diluídas ou coloridas → usa-se amido como indicador ou azul de metileno que é descorado pelo iodo.

✓ **Solução Padrão de tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:**

- As soluções de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ são instáveis. Pode ser decompostas em meio ácido e presença de CO_2 , oxidação pelo ar e microrganismos.
- A padronização é feita com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- Cuidados com solução de tiosulfato de sódio:
 - Titulação deve ser realizada em luz solar indireta
 - Conservar em frasco escuro.