

DETERMINAÇÃO PERMANGANIMÉTRICA DE ÍONS Fe^{3+} COM O USO DE ZINCO METÁLICO COMO REDUTOR - UMA CONTRIBUIÇÃO AO ENSINO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Jaim Lichtig*, Marcos Rocha, Regina G. Z. Táboas e Sacha Röpke
Instituto de Química - USP - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

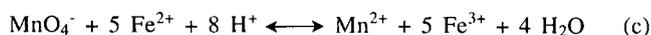
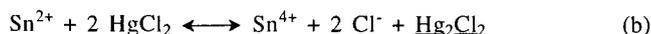
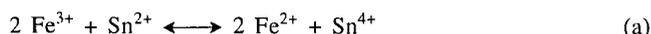
Recebido em 12/2/97; aceito em 26/3/98

PERMANGANIMETRIC TITRATION OF Fe^{3+} WITH THE USE OF METTALIC ZINC AS REDUCING AGENT - A CONTRIBUTION TO UNDERGRADUATE COURSES. The classical volumetric titration of Fe^{2+} with MnO_4^- , used in some routine analysis as well as in undergraduate courses was improved. $SnCl_2$ (to reduce Fe^{3+} to Fe^{2+}) and $HgCl_2$ (to oxidize excess $SnCl_2$) were substituted by metallic zinc in boiling solutions, thus avoiding the toxic $HgCl_2$ and Hg_2Cl_2 ; nitrate ions do not interfere in the improved methodology (it is an interference in the classical one) and the reproducibility of the determinations is increased by using metallic zinc. Determinations by students of undergraduate courses are discussed.

Keywords: permanganimetric titration; metallic zinc as reductor; undergraduate experiments.

INTRODUÇÃO

A titulação volumétrica de íons Fe^{2+} com íons permanganato é realizada há décadas e consta de tratados como método de rotina, sendo essa titulação rápida, simples e didaticamente explorada pois envolve uma série de reações de óxido-redução¹⁻⁵. Na metodologia, íons Fe^{3+} são reduzidos a íons Fe^{2+} , em meio ácido a quente, pela adição de solução de $SnCl_2$ gota-a-gota até desaparecimento da coloração amarela da solução; em seguida, solução de $HgCl_2$ em excesso é adicionada com a finalidade de oxidar Sn^{2+} a Sn^{4+} e um volume de solução contendo mistura de $MnSO_4$ e H_3PO_4 (Zimmermann-Reinhardt) é adicionada objetivando evitar a oxidação de íons Cl^- por íons MnO_4^- e formar um complexo incolor com o Fe^{3+} . A seguir, os íons Fe^{2+} são titulados com solução de íons permanganato¹⁻⁵. As reações abaixo, (a), (b) e (c), evidenciam a metodologia.



Esta titulação clássica apresenta muitos problemas: a visualização do ponto final não é tão simples porque a coloração rosa, devido ao excesso de íons MnO_4^- , é instável e também pode sofrer mascaramento devido à suspensão de Hg_2Cl_2 ; e, o que é muito importante, as soluções tituladas não podem ser jogadas em esgoto porque contém os poluentes $HgCl_2$ e Hg_2Cl_2 . Essas soluções, antes de serem descartadas, têm que sofrer tratamento e o mercúrio precisa ser recuperado, o que não é tarefa simples.

O procedimento analítico acima também não está livre de interferências de alguns íons comuns, como NO_3^- , o que não consta nos livros-texto.

Com a finalidade de superar estes problemas, reestudou-se o uso de zinco metálico como reductor de Fe^{3+} .

HISTÓRICO

A reação entre Fe^{2+} e MnO_4^- foi primeiramente estudada em 1846 por Marguerite⁶, sendo logo notada a possibilidade de determinação volumétrica de íons Fe^{2+} . Contudo, como, em

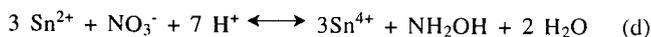
geral, tem-se íons Fe^{3+} nas matrizes, os estudos se direcionaram à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Jones⁷ estudou a redução de Fe^{3+} usando uma coluna contendo zinco metálico e, mais tarde, amálgama de zinco, revisados mais tarde por Shimer⁸. No mesmo período, Meineke⁹ apresentou uma opção na redução de Fe^{3+} usando $SnCl_2/HgCl_2$. Skrabal¹⁰ usou zinco metálico a frio na redução.

Concomitantemente, os pesquisadores estavam preocupados com a interferência de íons cloreto na determinação de Fe^{2+} com MnO_4^- . Zimmermann¹¹ baseando-se nas observações de Fresenius¹² concluiu que uma elevada concentração de Mn^{2+} adicionada à solução de Fe^{2+} contendo Cl^- evitava a oxidação de Cl^- por íons MnO_4^- . Porém, permanecia o problema visual na determinação do ponto final da titulação pois, à medida em que íons Fe^{2+} eram oxidados a Fe^{3+} a cor amarela da solução se intensificava, perturbando a visualização do ponto final da titulação. Reinhardt¹³ resolveu o problema, adicionando uma solução concentrada de H_3PO_4 , o qual forma um complexo incolor com Fe^{3+} . Assim, a solução de Zimmermann-Reinhardt passou a ser usada nas titulações de Fe^{2+} com MnO_4^- . Quanto aos redutores, os reagentes $SnCl_2/HgCl_2$ passaram a ser adotados desde então nas titulações pois a redução de Fe^{3+} podia ser efetuada a frio, de maneira simples, sendo que, o zinco metálico à temperatura ambiente, apesar de reduzir quantitativamente Fe^{3+} a Fe^{2+} , o seu excesso em solução ocasionava erros positivos nas determinações.

O presente estudo mostra a possibilidade de substituição de $SnCl_2/HgCl_2$ com vantagens, abrangendo o uso de zinco metálico a quente, o que não havia sido efetuado ainda, incluindo a eliminação da interferência de íons NO_3^- .

O Uso de Zn Metálico a Quente e a Interferência de Íons NO_3^-

Quando presentes, íons NO_3^- são reduzidos, não quantitativamente, pela solução de $SnCl_2$ a hidroxilamina¹⁴ e esta é oxidada por íons MnO_4^- , resultando em elevado erro positivo na titulação. A reação (d) abaixo, mostra a redução de NO_3^- a NH_2OH .

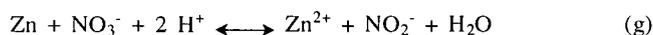
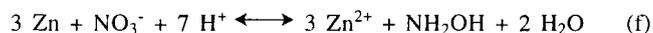


A fim de se evitar os problemas mencionados acima, as soluções de $SnCl_2$ e $HgCl_2$ foram substituídas por zinco metálico, a quente, o qual solucionou os problemas e inconvenientes

apontados. O zinco metálico reduz quantitativamente íons Fe^{3+} a Fe^{2+} a frio^{1,5}, como representado na equação (e). A reação deve ser também quantitativa se a solução de íons Fe^{3+} for passada através de coluna contendo redutor de Jones (amalgama de zinco).



A redução de íons NO_3^- por Zn metálico em meio ácido a frio (temperatura ambiente) ou passando a solução contendo íons NO_3^- através de redutor de Jones (amalgama de zinco) produz uma mistura não estequiométrica de íons NO_2^- , NH_2OH e íons amônio^{1,5,15,16}. Assim, se a solução de íons Fe^{3+} em meio ácido contiver íons NO_3^- , ao ser tratada por Zn metálico a frio ou passada através de coluna contendo amalgama de zinco, a titulação da solução resultante com íons MnO_4^- resultará em erro positivo, pois íons NO_2^- e NH_2OH serão também oxidados. As reações (f), (g) e (h) representam a redução de íons NO_3^- por Zn metálico na mistura mencionada.



Diversos livros-texto^{1,5,15,16} nada mencionam acerca da reação entre íons NO_3^- e Zn metálico a quente. Enfatizam apenas o uso do redutor de Jones em determinações volumétricas de íons Fe^{3+} e salientam que quando houver íons NO_3^- presentes, a solução deve ser aquecida com H_2SO_4 concentrado até eliminação total de HNO_3 antes da passagem da solução resultante, após diluição, pelo amalgama de zinco^{1,5}. O processo com o uso de redutor de Jones é moroso e conduz a diluições excessivas da solução final pelas lavagens inevitáveis da coluna.

No presente trabalho comprovou-se que Zn metálico reduz quantitativamente íons NO_3^- em meio ácido a quente a NH_4^+ e, através de posterior destilação de NH_3 em meio alcalino, recolhido em HCl padronizado e titulação do excesso de ácido, comprovou-se recuperação de 100%.

Portanto, uma solução aquosa ácida que contém íons Fe^{3+} e NO_3^- , ao ser tratada com Zn metálico, a quente, resulta quantitativamente íons Fe^{2+} e NH_4^+ , sendo o excesso de Zn metálico consumido pelo excesso de ácido. Com esse procedimento, a solução torna-se transparente, sem nenhuma suspensão e o ponto final pode ser facilmente identificado. A solução titulada não apresenta nenhum poluente tóxico, como os compostos de mercúrio e pode ser jogada no sistema de esgoto após simples acerto conveniente de pH e diluição. Em adição, o uso de zinco metálico a quente aumenta significativamente a reprodutibilidade das determinações.

PROCEDIMENTO

Uma alíquota de 25,00 mL de solução contendo cerca de 0,1 mol L^{-1} Fe^{3+} (pH entre 1 e 2, contendo HCl, H_2SO_4 ou HNO_3) é transferida a um Erlenmeyer e cerca de 1,5 g de zinco metálico em pó, grau analítico, são adicionados. A solução é agitada e aquecida até início de ebulição. Se a solução apresentar turvação (zinco metálico remanescente ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ iniciando a precipitação), adicione 5,0 mL de solução de H_2SO_4 3,0 mol L^{-1} e aqueça novamente a solução; ao iniciar a ebulição, a solução deverá estar transparente. Resfrie o Erlenmeyer à temperatura ambiente, cobrindo-o com vidro de relógio; a seguir, adicione 15 mL da solução de Zimmermann-Reinhardt^{1,5}, 25 mL de água destilada e titule com a solução padronizada de íons MnO_4^- 0,02 mol L^{-1} até que uma coloração rósea nítida se mantenha em solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O procedimento usando-se zinco metálico a quente apresenta melhor reprodutibilidade que o procedimento clássico $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$, como se pode ver na tabela 1. Utilizou-se uma solução de FeCl_3 (0,1141 \pm 0,0034) mol L^{-1} padronizada gravimetricamente.

Tabela 1. Comparação da titulação de Fe^{3+} 0,1141 mol L^{-1} com o uso de $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ e com zinco metálico a quente.

| | $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ | Zinco metálico a quente |
|--|-------------------------------|-------------------------|
| Fe^{3+} (mol L^{-1}), média | 0,1139 | 0,1142 |
| Desvio padrão | 0,0013 | 0,0004 |
| Desvio padrão relativo (%) | 1,1 | 0,4 |
| Número de determinações | 19 | 23 |

A interferência de íons NO_3^- é evidente, com erro positivo de 5,8%, quando se usa o procedimento com $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$, como se pode ver na tabela 2.

Tabela 2. Estudo da interferência de íons NO_3^- na titulação de íons Fe^{3+} (0,1141 \pm 0,0034) mol L^{-1} pelo método clássico com $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$.

| | Ausência de íons NO_3^- | NO_3^- 0,1 mol L^{-1} em mistura na solução |
|--|----------------------------------|---|
| Fe^{3+} (mol L^{-1}), média | 0,1139 | 0,1207 |
| Desvio padrão | 0,0013 | 0,0062 |
| Desvio padrão relativo (%) | 1,1 | 5,1 |
| Número de determinações | 19 | 20 |

Usando-se o procedimento com zinco metálico a quente, a interferência de íons NO_3^- é evitada, como se pode ver na tabela 3.

Tabela 3. Titulação de íons Fe^{3+} (0,1141 \pm 0,0034) mol L^{-1} usando-se o procedimento com zinco metálico à quente na ausência e na presença de íons NO_3^- 0,1 mol L^{-1} .

| | NO_3^- ausente | NO_3^- 0,1 mol L^{-1} em solução |
|--|-------------------------|--|
| Fe^{3+} (mol L^{-1}), média | 0,1142 | 0,1143 |
| Desvio padrão | 0,0004 | 0,0006 |
| Desvio padrão relativo (%) | 0,4 | 0,5 |
| Número de determinações | 19 | 20 |

Pedagogicamente, o procedimento com o uso de zinco metálico atinge também o objetivo, pela manutenção do uso da solução de Zimmermann-Reinhardt ($\text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$).

Na titulação volumétrica de íons Fe^{3+} , ambas metodologias, usando-se $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ e zinco metálico a quente foram comparadas pelos estudantes do Instituto de Química da Universidade de São Paulo em dois anos sucessivos e os resultados mostraram um desvio padrão menor com o uso de zinco metálico, como previamente mostrado, o que pode ser visto na tabela 4.

Como se percebe na tabela 4, o desvio padrão obtido pelos alunos é similar ao obtido em estudos anteriores (Tabelas 1 e 3) e é muito pequeno (\pm 0,6%) comparado com o

Tabela 4. Titulação de soluções de Fe^{3+} pelos métodos com $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ e zinco metálico a quente, respectivamente, efetuada pelos alunos do curso de graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

| | Método com $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ Ano 1993 | Método com zinco metálico a quente Ano 1994 |
|--|--|--|
| Fe^{3+} (mol L^{-1}), média | 0,1127 | 0,0976 |
| Desvio padrão | 0,0022 | 0,0006 |
| Desvio padrão relativo (%) | 2,0 | 0,6 |
| Número de determinações | 170 | 177 |

desvio padrão obtido pelo método clássico, usando-se $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ ($\pm 2,0\%$).

Considerando-se que o método com zinco metálico é melhor que o clássico $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ sob todos os pontos de vista na titulação de íons Fe^{3+} com íons MnO_4^- , os cursos de graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo adotaram-no a partir de 1994.

AGRADECIMENTOS

Marcos Rocha agradece ao CNPq a Bolsa de Iniciação Científica recebida.

REFERÊNCIAS

1. Kolthoff, I. M., Sandell, E. M., Meehan, E. J., Bruckenstein, S.; *Quantitative Chemical Analysis*, 2nd ed., The MacMillan Co., New York, 1967.
2. Skook, D. A., West, D. M.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th ed., Sanders College Publishing, Philadelphia, 1992.
3. Alexeyev, V. N.; *Quantitative Analysis*, Mir Ed., Moscow, 1975.
4. Baccan, N., Andrade, J. C., Godinho, O. E. S., Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2^a ed., Editora Edgard Blücher Ltda., 1985.
5. Vogel, A.; *Análise Química Quantitativa*, Guanabara & Koogan, Rio de Janeiro, 1992.
6. Marguerite, F.; *Compt. Rend.* **1846**, 22, 587
7. Jones, C.; *Trans. Am. Inst. Mining Engrs.* **1888-1889**, 17, 411.
8. Shimer, P. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1899**, 21, 723.
9. Meineke, C.; *Z. Öffentl. Chem.* **1898**, 4, 433.
10. Skrabal, A.; *Z. Anorg. Chem.* **1903**, 42, 359.
11. Zimmermann, C.; *Ann. Chem. Pharm.* **1882**, 213, 305.
12. Fresenius, R.; *Z. Anal. Chem.* **1862**, 1, 362.
13. Reinhardt, C.; *Chem. Ztg.* **1889**, 13, 323.
14. Murakami, T.; *Japan Analyst* **1958**, 7, 766.
15. Alexeyev, V. N.; *Qualitative Analysis*, Mir Ed., Moscow, 1967.
16. Curtman, L. J.; *Análisis Químico Cualitativo*, Manuel Marin Ed., Barcelona, 1958.