

## DETERMINAÇÃO PERMANGANIMÉTRICA DE ÍONS $\text{Fe}^{3+}$ 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

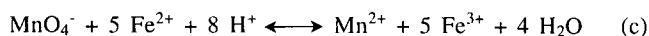
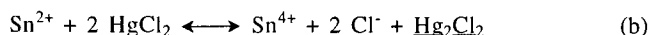
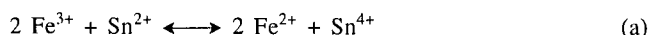
Recebido em 12/2/97; aceito em 26/3/98

**PERMANGANIMETRIC TITRATION OF  $\text{Fe}^{3+}$  WITH THE USE OF METTALIC ZINC AS REDUCING AGENT - A CONTRIBUTION TO UNDERGRADUATE COURSES.** The classical volumetric titration of  $\text{Fe}^{2+}$  with  $\text{MnO}_4^-$ , used in some routine analysis as well as in undergraduate courses was improved.  $\text{SnCl}_2$  (to reduce  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$ ) and  $\text{HgCl}_2$  (to oxidize excess  $\text{SnCl}_2$ ) were substituted by metallic zinc in boiling solutions, thus avoiding the toxic  $\text{HgCl}_2$  and  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; 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  $\text{Fe}^{2+}$  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-redução<sup>1-5</sup>. Na metodologia, íons  $\text{Fe}^{3+}$  são reduzidos a íons  $\text{Fe}^{2+}$ , em meio ácido a quente, pela adição de solução de  $\text{SnCl}_2$  gota-a-gota até desaparecimento da coloração amarela da solução; em seguida, solução de  $\text{HgCl}_2$  em excesso é adicionada com a finalidade de oxidar  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$  e um volume de solução contendo mistura de  $\text{MnSO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zimmermann-Reinhardt) é adicionada objetivando evitar a oxidação de íons  $\text{Cl}^-$  por íons  $\text{MnO}_4^-$  e formar um complexo incolor com o  $\text{Fe}^{3+}$ . A seguir, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são titulados com solução de íons permanganato<sup>1-5</sup>. 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  $\text{MnO}_4^-$ , é instável e também pode sofrer mascaramento devido à suspensão de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; e, o que é muito importante, as soluções tituladas não podem ser jogadas em esgoto porque contém os poluentes  $\text{HgCl}_2$  e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . 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  $\text{NO}_3^-$ , o que não consta nos livros-texto.

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

### HISTÓRICO

A reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{MnO}_4^-$  foi primeiramente estudada em 1846 por Marguerite<sup>6</sup>, sendo logo notada a possibilidade de determinação volumétrica de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Contudo, como, em

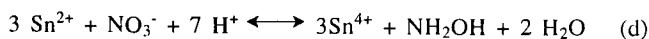
geral, tem-se íons  $\text{Fe}^{3+}$  nas matrizes, os estudos se direcionaram à redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Jones<sup>7</sup> estudou a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  usando uma coluna contendo zinco metálico e, mais tarde, amálgama de zinco, revisados mais tarde por Shimer<sup>8</sup>. No mesmo período, Meineke<sup>9</sup> apresentou uma opção na redução de  $\text{Fe}^{3+}$  usando  $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ . Skrabal<sup>10</sup> usou zinco metálico a frio na redução.

Concomitantemente, os pesquisadores estavam preocupados com a interferência de íons cloreto na determinação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{MnO}_4^-$ . Zimmermann<sup>11</sup> baseando-se nas observações de Fresenius<sup>12</sup> concluiu que uma elevada concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  adicionada à solução de  $\text{Fe}^{2+}$  contendo  $\text{Cl}^-$  evitava a oxidação de  $\text{Cl}^-$  por íons  $\text{MnO}_4^-$ . Porém, permanecia o problema visual na determinação do ponto final da titulação pois, à medida em que íons  $\text{Fe}^{2+}$  eram oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  a cor amarela da solução se intensificava, perturbando a visualização do ponto final da titulação. Reinhardt<sup>13</sup> resolveu o problema, adicionando uma solução concentrada de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o qual forma um complexo incolor com  $\text{Fe}^{3+}$ . Assim, a solução de Zimmermann-Reinhardt passou a ser usada nas titulações de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{MnO}_4^-$ . Quanto aos redutores, os reagentes  $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$  passaram a ser adotados desde então nas titulações pois a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  podia ser efetuada a frio, de maneira simples, sendo que, o zinco metálico à temperatura ambiente, apesar de reduzir quantitativamente  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , o seu excesso em solução ocasionava erros positivos nas determinações.

O presente estudo mostra a possibilidade de substituição de  $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$  com vantagens, abrangendo o uso de zinco metálico a quente, o que não havia sido efetuado ainda, incluindo a eliminação da interferência de íons  $\text{NO}_3^-$ .

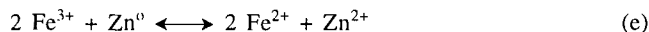
### O Uso de Zn Metálico a Quente e a Interferência de Íons $\text{NO}_3^-$

Quando presentes, íons  $\text{NO}_3^-$  são reduzidos, não quantitativamente, pela solução de  $\text{SnCl}_2$  a hidroxilamina<sup>14</sup> e esta é oxidada por íons  $\text{MnO}_4^-$ , resultando em elevado erro positivo na titulação. A reação (d) abaixo, mostra a redução de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

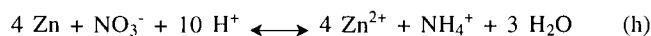
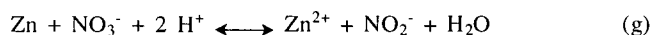
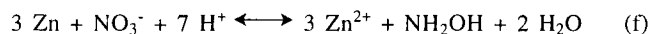


A fim de se evitar os problemas mencionados acima, as soluções de  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{HgCl}_2$  foram substituídas por zinco metálico, a quente, o qual solucionou os problemas e inconvenientes

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



A redução de íons  $\text{NO}_3^-$  por Zn metálico em meio ácido a frio (temperatura ambiente) ou passando a solução contendo íons  $\text{NO}_3^-$  através de redutor de Jones (amalgama de zinco) produz uma mistura não estequiométrica de íons  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  e íons amônio<sup>1,5,15,16</sup>. Assim, se a solução de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em meio ácido contiver íons  $\text{NO}_3^-$ , ao ser tratada por Zn metálico a frio ou passada através de coluna contendo amalgama de zinco, a titulação da solução resultante com íons  $\text{MnO}_4^-$  resultará em erro positivo, pois íons  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NH}_2\text{OH}$  serão também oxidados. As reações (f), (g) e (h) representam a redução de íons  $\text{NO}_3^-$  por Zn metálico na mistura mencionada.



Diversos livros-texto<sup>1,5,15,16</sup> nada mencionam acerca da reação entre íons  $\text{NO}_3^-$  e Zn metálico a quente. Enfatizam apenas o uso do redutor de Jones em determinações volumétricas de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e salientam que quando houver íons  $\text{NO}_3^-$  presentes, a solução deve ser aquecida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado até eliminação total de  $\text{HNO}_3$  antes da passagem da solução resultante, após diluição, pelo amalgama de zinco<sup>1,5</sup>. 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  $\text{NO}_3^-$  em meio ácido a quente a  $\text{NH}_4^+$  e, através de posterior destilação de  $\text{NH}_3$  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  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{NO}_3^-$ , ao ser tratada com Zn metálico, a quente, resulta quantitativamente íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ , 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  $\text{L}^{-1}$   $\text{Fe}^{3+}$  (pH entre 1 e 2, contendo HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$ ) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,0 mol  $\text{L}^{-1}$  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<sup>1,5</sup>, 25 mL de água destilada e titule com a solução padronizada de íons  $\text{MnO}_4^-$  0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  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  $\text{FeCl}_3$  (0,1141  $\pm$  0,0034) mol  $\text{L}^{-1}$  padronizada gravimetricamente.

**Tabela 1.** Comparação da titulação de  $\text{Fe}^{3+}$  0,1141 mol  $\text{L}^{-1}$  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
$\text{Fe}^{3+}$ (mol $\text{L}^{-1}$ ), 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  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$  na titulação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (0,1141  $\pm$  0,0034) mol  $\text{L}^{-1}$  pelo método clássico com  $\text{SnCl}_2/\text{HgCl}_2$ .

	Ausência de íons $\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ em mistura na solução
$\text{Fe}^{3+}$ (mol $\text{L}^{-1}$ ), 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  $\text{NO}_3^-$  é evitada, como se pode ver na tabela 3.

**Tabela 3.** Titulação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (0,1141  $\pm$  0,0034) mol  $\text{L}^{-1}$  usando-se o procedimento com zinco metálico à quente na ausência e na presença de íons  $\text{NO}_3^-$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

	$\text{NO}_3^-$ ausente	$\text{NO}_3^-$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ em solução
$\text{Fe}^{3+}$ (mol $\text{L}^{-1}$ ), 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  $\text{Fe}^{3+}$ , 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  $\text{Fe}^{3+}$  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
$\text{Fe}^{3+}$ (mol $\text{L}^{-1}$ ), 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  $\text{Fe}^{3+}$  com íons  $\text{MnO}_4^-$ , 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*, 2<sup>nd</sup> ed., The MacMillan Co., New York, 1967.
2. Skook, D. A., West, D. M.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6<sup>th</sup> 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<sup>a</sup> 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.