

Química Analítica Básica: A Escolha da Titulação Redox

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 15 de outubro de 2021

Aceito em 29 de novembro de 2021

Palavras-chave:

Titulação redox
Escolha do titulante
Ponto final
Detecção visual
Dicromatometria
Curva teórica
Determinação de ferro
Procedimento na prática

Resumo

Em um artigo anterior publicado nesta Revista foram deduzidas as equações que descrevem as curvas teóricas de dois métodos volumétricos redox diferentes que podem ser usados na determinação de ferro em solução, nominalmente a cerimetria e a permanganometria. Mas a literatura descreve que o procedimento padrão adotado para tal fim é a titulação da amostra de ferro com uma solução padrão de dicromato de potássio, usando detecção visual, mesmo sabendo que o dicromato apresenta o menor potencial formal de redução dos três agentes oxidantes considerados. Daí surgem perguntas tais como: qual a razão da preferência pelo dicromato de potássio? Por que utilizar a detecção visual do ponto de equivalência? Quais os indicadores recomendados? Como preparar a amostra e o titulante para uma titulação redox? Para responder essas questões, além de saber como o sistema químico deve se comportar, o que é feito por meio das curvas teóricas de titulação, é preciso também ter bom conhecimento prático da química envolvida nesses procedimentos, determinantes para se aceitar as ações a serem executadas em laboratório. Para isso a experiência prévia do analista é um fator essencial. Neste artigo, serão destacados os pontos essenciais a serem observados, antes de se considerar (ou aceitar) um procedimento como adequado à prática da volumetria redox.



Introdução

Como discutido anteriormente, além de potenciais padrões (ou formais) de redução favoráveis, as titulações redox são métodos volumétricos que dependem de muitos outros fatores para serem utilizados na prática diária em um laboratório de rotina. Os agentes oxidantes e redutores envolvidos devem ser estáveis em solução e a substância a ser determinada deve ser colocada sob um determinado estado da oxidação, definido e estável, antes da titulação ser iniciada [1].

Para se mostrar didaticamente como se procede na prática, suponha que ao leitor tenha sido solicitado o estabelecimento de um procedimento *volumétrico* redox para a determinação de ferro em minérios, em laboratórios de rotina. Dentre os procedimentos possíveis, a literatura indica que a titulação da amostra contendo íons Fe^{2+} com uma solução padrão de dicromato de potássio [2], usando detecção visual, deve ser o método a ser escolhido. Entretanto, vários questionamentos podem ser feitos e as perguntas que surgem só poderão

ser respondidas se os aspectos teóricos inerentes aos métodos volumétricos redox forem avaliados criteriosamente, antes de serem adotadas ações específicas a serem executadas durante o procedimento experimental.

Para que servem as curvas teóricas de titulação?

A construção dessas curvas exige o conhecimento e a aplicação de muitos conceitos básicos e geralmente é trabalhosa, mas, uma vez concluídas, permitem conhecer previamente o comportamento desses sistemas químicos empregados como método de análise. É por meio delas que se pode conhecer a priori o comportamento das titulações redox e, se for o caso, se fazer a escolha do indicador visual mais apropriado para a determinação do Ponto Final em uma titulação.

Mas, não é um procedimento tão simples como os livros didáticos fazem crer. No artigo anterior [1] foram construídas as curvas teóricas para a titulação envolvendo

a determinação de Fe^{2+} com Ce^{4+} em meio sulfúrico (reação simétrica, em que $n_1=n_2$) e de Fe^{2+} com MnO_4^- , também em meio sulfúrico (reação assimétrica, em que $n_1 \neq n_2$), esta última claramente dependente do pH do meio. As equações matemáticas foram deduzidas a partir das semirreações envolvidas em cada titulação e dos seus respectivos potenciais padrão de redução tabelados. Os cálculos foram executados em uma planilha eletrônica e, a partir dos resultados encontrados, foram construídos os gráficos que representam as curvas de titulação (Figuras 1 e 2).

Teoricamente, quanto maior for a variação de potencial na região do Ponto de Equivalência, mais bem-sucedida será a titulação. De fato, se a titulação redox for simétrica ($n_1=n_2$), então o Ponto de Equivalência deverá ocorrer ao redor do ponto central da parte ascendente da curva, perpendicular ao eixo dos Volumes. É o que mostra a Figura 1 para a titulação de Fe(II) com Ce(IV) . Mas, se a titulação for assimétrica ($n_1 \neq n_2$), o Ponto de Equivalência será observado mais perto do topo ou da base da parte ascendente da curva de titulação, dependendo da espécie que estiver sendo tomada como titulante. Caso o titulante seja o agente oxidante, então o Ponto de Equivalência estará localizado mais perto do topo da curva. É o que ocorre na titulação dos íons Fe(II) com íons Permanganato (Figura 2), onde o Ponto de Equivalência está visivelmente deslocado para cima, muito mais próximo do potencial formal da semirreação do titulante.

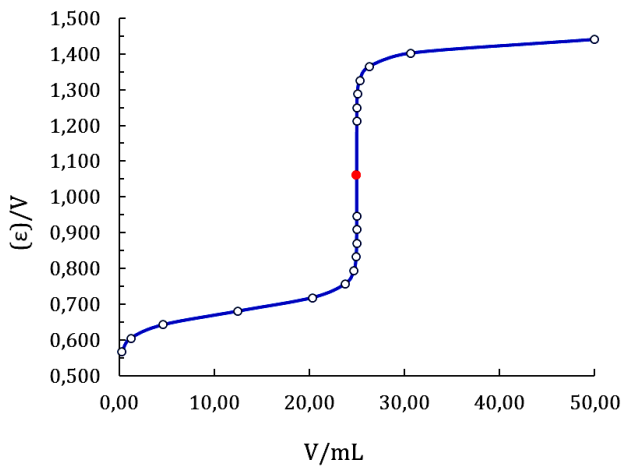


Figura 1: Exemplo de uma reação simétrica. Curva de titulação de 25,00 ml de uma solução de Fe(II) 0,1000 mol L^{-1} (amostra) com uma solução 0,1000 mol L^{-1} de $\text{Ce(SO}_4)_2$ (titulante) em meio sulfúrico de concentração 1 mol L^{-1} . Temperatura: $T = 303 \text{ K}$ (30° C). O Ponto de Equivalência (PE) teórico está destacado em vermelho.

Mas, no caso da titulação de Fe(II) com dicromato de potássio em meio sulfúrico a situação se torna ainda bem mais complexa e interessante. A reação de titulação é assimétrica, altamente dependente do pH do meio, o titulante é uma espécie dímera e sua semirreação possui um potencial formal de redução relativamente mais baixo do que os dois outros já mencionados. Além disso, os potenciais no Ponto de Equivalência e acima dele dependem diretamente da concentração de Cr^{3+} . A sua curva teórica de titulação, mostrada na Figura 3, foi obtida a partir das equações e dos cálculos efetuados a partir das equações deduzidas e apresentadas no Apêndice deste artigo.

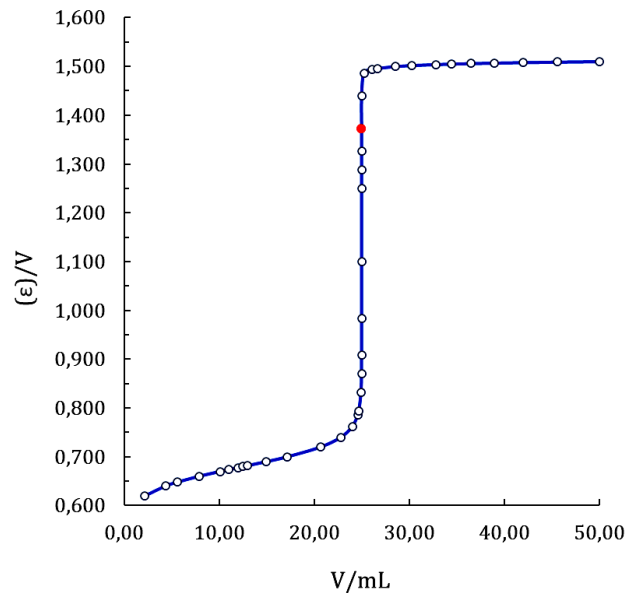


Figura 2: Exemplo de uma reação assimétrica. Curva de titulação de 25,00 ml de uma solução de Fe^{2+} 0,1000 mol L^{-1} com uma solução de permanganato de potássio (padronizada) 0,0200 mol L^{-1} , em meio sulfúrico de concentração 1 mol L^{-1} . Temperatura: $T=298 \text{ K}$ (25° C). O Ponto de Equivalência (PE) teórico está destacado em vermelho. Em função da estequiometria da reação, note que a concentração do titulante foi fixada como sendo ($\frac{1}{5}$) da concentração da amostra.

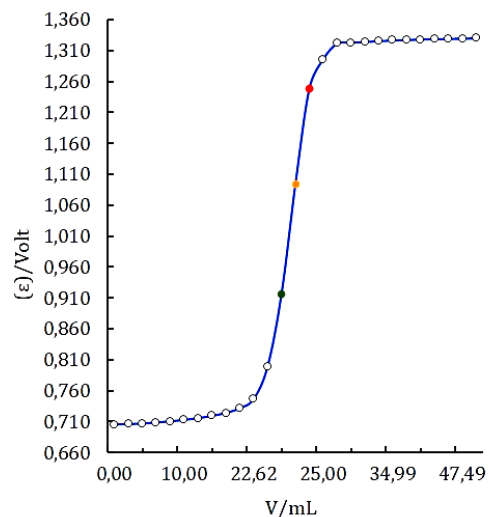


Figura 3: Curva de titulação de 25,00 ml de uma solução de Fe^{2+} 0,1000 mol L^{-1} com uma solução de dicromato de potássio padrão 0,01667 mol L^{-1} , em meio sulfúrico de concentração 1 mol L^{-1} . Temperatura: $T=298 \text{ K}$ (25° C). O Ponto de Equivalência (PE) teórico está destacado em vermelho. Em função da estequiometria da reação, note que a concentração do titulante foi fixada como sendo ($\frac{1}{6}$) da concentração da amostra. Veja o Apêndice.

Note que o Ponto de Equivalência desta titulação também está visivelmente deslocado para o topo da curva, bem próximo do potencial formal da semirreação do titulante. Mas há um outro fator a ser observado: comparativamente aos dos outros exemplos citados, a curva de titulação na região do ponto de inflexão é mais inclinada que as apresentadas nas Figuras 1 e 2. Este comportamento, que pode ser atribuído ao menor poder de oxidação desse titulante,

não interfere severamente no intervalo de viragem do indicador (veja o Apêndice). A variação do Potencial em função dos volumes adicionados é o destaque da Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos Potenciais ao redor do Ponto de Equivalência, em função dos volumes de titulante (dicromato de potássio) adicionados. Os cálculos foram efetuados a partir das equações deduzidas no Apêndice deste artigo.

Φ	V(titulante)/mL	ϵ (calculado)/V
1,000	24,99	0,917
1,000	24,99	1,094
1,000	25,00	1,249
1,000	25,00	1,296

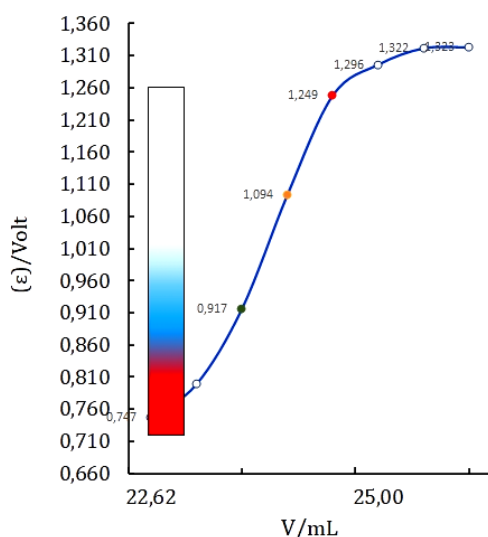


Figura 4: Detalhe da curva de titulação de Fe^{2+} $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de dicromato de potássio padrão $0,01667 \text{ mol L}^{-1}$, em meio sulfúrico de concentração 1 mol L^{-1} (Figura 3). Em destaque, as cores aproximadas e a região de potencial onde a viragem do indicador redox difenilaminossulfonato de sódio (ver Tabela 2) deve ser observada. Os números associados aos pontos são os potenciais calculados. Uma discussão sobre esse assunto será apresentada mais adiante no texto.

A partir destas informações é possível estabelecer quais indicadores visuais seriam os mais adequados em cada caso, o que será abordado em seguida.

A detecção visual do ponto final

Enquanto o pH de uma solução aquosa mede a concentração de “prótons” solvatados presentes no meio reacional, o seu potencial formal de redução (ϵ/V) mede a sua capacidade de agir como um agente oxidante ou redutor. Estas medidas podem ser efetuadas usando métodos instrumentais, mas, da mesma forma que há indicadores ácido-base [3], há também indicadores redox que podem ser empregados para indicar visualmente a variação do potencial redox de uma solução. Estes indicadores redox são compostos orgânicos (ou complexos de quelato de metal)

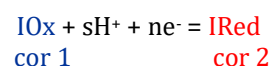
e podem ser classificados em específicos ou verdadeiros.

Os indicadores específicos são substâncias que formam um composto colorido com a forma oxidada (ou reduzida) do titulante (ou da amostra), produzindo uma mudança de cor no meio reagente. É o caso da solução de amido, usado em titulações iodométricas [4], nas quais o par redox I_2/I_3^- está envolvido. O amido forma um complexo azul escuro com os íons triiodeto (I_3^-) e serve como indicador do Ponto Final de titulações onde o iodo é produzido ou consumido.

Por outro lado, *os indicadores redox verdadeiros* são substâncias que apresentam diferentes cores para suas formas oxidada e reduzida. Estes indicadores não participam diretamente da reação de titulação, mas à medida que o potencial da solução se modifica pela adição do titulante, ocorre simultaneamente mudanças no seu estado de oxidação e da sua cor, sinalizando o final da titulação. Note que os indicadores verdadeiros são sistemas de oxidação-redução reais, cujo comportamento depende apenas da mudança do potencial do sistema reacional e não da mudança da concentração dos reagentes ^(a). Eles têm uma aplicação mais ampla que a dos indicadores específicos.

Observe ainda que, em algumas titulações redox, o próprio titulante ou um produto da reação pode agir como indicador do ponto final da titulação, bastando para isto que tal espécie química provoque uma mudança rápida e perceptível na cor da solução titulada no ponto de equivalência do sistema redox. É o caso da titulação de amostras de ácido oxálico em solução aquosa, com solução de permanganato de potássio, em meio ácido, usadas na padronização das soluções de KMnO_4 . Os íons permanganato conferem uma coloração púrpura intensa à solução, mas sua forma reduzida (íons Mn^{2+}) são incolores. Assim, quando um pequeno excesso da solução de permanganato for adicionado ao meio reagente a cor da solução titulada mudará de incolor para violeta bem claro, indicando que o Ponto Final dessa titulação foi atingido.

Para compreender a relação entre o potencial da solução e a cor de um indicador redox, considere sua semirreação de redução:



em que IOx é o indicador na sua forma oxidada e IRed a sua forma reduzida, para qual é válida a expressão:

$$\epsilon_{\text{Ind}} = \epsilon_{\text{Ind}}^0 - \frac{2,303RT}{n} \log \left(\frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}][\text{H}^+]^s} \right)$$

Se $T=298 \text{ K}$ ($t=25^\circ\text{C}$):

^(a) Observe a razão $[\text{Red}]/[\text{Ox}]$ nas equações de Nernst. Ela é independente das concentrações individuais, porque a variação da concentração de um deles está associada à variação do outro. Veja o Apêndice.

$$\varepsilon_{\text{Ind}} = \varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ} - \frac{0,05914}{n} \log \left(\frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}][\text{H}^+]^s} \right)$$

De modo análogo ao observado para os indicadores ácido-base, pode-se escrever que a predominância da cor da espécie na forma oxidada (cor 1) indicadores redox, ocorre quando

$$\frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}]} \leq \frac{1}{10} = 0,1$$

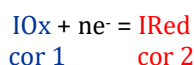
e que a cor da espécie na forma reduzida (cor 2) ocorre quando:

$$\frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}]} \geq 10$$

e os limites de percepção de cor na viragem seriam:

$$\frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}]} = 10 \quad \text{e} \quad \frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}]} = 0,1$$

Caso a titulação seja realizada em pH zero, então o potencial real do sistema indicador toma uma forma matemática idêntica àquela onde os íons H^+ não participam da semirreação de redução do indicador, ou seja:



$$\varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ}$$

$$\varepsilon_{\text{Ind}} = \varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ} \pm \frac{0,05914}{n}$$

Note que tanto $\varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ}$ como $\varepsilon'_{\text{Ind}}$ podem ser chamados de Potencial de Transição do indicador (em Volts). Se o Ponto de Equivalência da titulação estiver situado na região do Potencial de Transição do indicador ($\varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ}$ ou $\varepsilon'_{\text{Ind}}$), dependendo do envolvimento ou não de íons H^+ na semirreação do indicador), então a mudança de cor ocorrerá, aproximadamente, no intervalo de $(\pm 0,05914/n)$ Volts, centrado no valor do Potencial de Transição ($\varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ}$ ou $\varepsilon'_{\text{Ind}}$), sendo este o critério de escolha de um indicador redox. Mais informações a respeito dos indicadores redox podem ser encontradas na literatura [5-7].

Tabela 2- Alguns indicadores redox mais comuns [5-9]

Indicador	Cor		$\varepsilon_{\text{Ind}}^{\circ} / \text{V}$ em pH = 0
	forma oxidada	forma reduzida	
Nitroferroína(*)	azul claro	vermelho	+ 1,25
Ferroína(**)	azul claro	vermelho	+ 1,11
difenilaminossulfonato de sódio	púrpura	incolor	+ 0,85
Difenilamina	violeta	incolor	+ 0,76
Difenilbenzidina	violeta	incolor	+ 0,76
Azul de metileno	azul	incolor	+ 0,53

(*) Complexo de Fe (II) com 5-nitro-1,10-fenantrolina.

(**) Complexo de Fe (II) com 1,10-fenantrolina

Como proceder na prática?

Ao término da pesquisa bibliográfica, o leitor verificou que a determinação volumétrica de ferro total em minérios, concentrados e aglomerados deve ser realizada na prática titulando-se a amostra, depois de preparada (aberta), com uma solução padrão de dicromato de potássio [2], usando detecção visual. Mas, baseada em que esta escolha foi feita?

A Norma Técnica ASTM [2], mais completa e detalhada, sugere três métodos diferentes para a abertura da amostra. São eles:

Método A – Titulação com Dicromato, após reduzir o ferro em solução a Fe(II) com H_2S – adequado para amostras com concentração de ferro no intervalo 30% e 75% m/m.

Método B – Titulação com Dicromato, após reduzir o ferro em solução a Fe(II) com cloreto estano – adequado para amostras com concentração de ferro no intervalo 30% e 95% m/m.

Método C – Titulação com Dicromato, após reduzir o ferro em solução a Fe(II) com prata – adequado para amostras com concentração de ferro no intervalo 30% e 95% m/m.

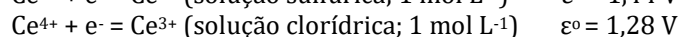
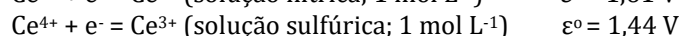
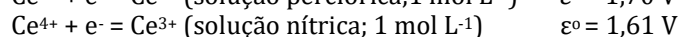
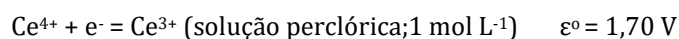
O método B foi escolhido para discussões neste artigo porque o tratamento da amostra é similar aos descritos em roteiros experimentais usados em experimentos didáticos [8,9] e também porque as curvas teóricas de titulação de íons Fe^{2+} com Ce(IV) e com KMnO_4 já foram deduzidas anteriormente [1]. Os tópicos que se seguem mostram comparações entre as diferentes técnicas volumétricas possíveis, buscando justificar a escolha feita pela literatura.

Os titulantes

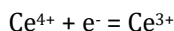
Em volumetria de óxido-redução é imprescindível conhecer as características dos agentes oxidantes a serem usados como titulantes. Para a determinação de ferro em minérios os titulantes a serem considerados são:

O Sulfato de Ce(IV):

As soluções de Ce(IV) possuem uma cor amarela intensa. É um agente oxidante forte, que só pode ser usado em meio ácido. Caso haja elevação do pH do meio, ocorrerá a formação de hidróxido-complexos, podendo inclusive provocar a precipitação do seu hidróxido. Além dos hidróxido-complexos, outros complexos de Ce(IV) e de Ce(III) podem ocorrer em solução, por interação com os ânions existentes no meio reacional, dentre outros o sulfato e o nitrato [7]. Em vista disso fica evidente que seus potenciais *formais* de redução (em relação ao E.P.H.) dependem do ácido em que foi preparada a solução.



Apesar disso, admite-se que *em meio ácido* o processo de redução do Ce(IV) ocorra por meio da reação simples



As vantagens no uso do Ce(IV) como agente de oxidação em titulações redox são:

1- *Se preparada com água de boa qualidade, sua solução é estável por longos períodos, mesmo se aquecida por pequenos intervalos de tempo.*

2- *Não precisa de proteção contra a incidência de luz.*

3- *Pode ser empregada em titulações de amostras contendo concentrações relativamente altas de íons cloreto, à temperatura ambiente.*

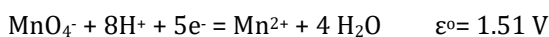
4- *Soluções de Ce(IV) com concentrações menores que 0,1000 mol L⁻¹ permitem a leitura convencional do menisco na bureta.*

A despeito do seu potencial padrão de redução relativamente alto, da sua disponibilidade como padrão primário e da facilidade de preparação da solução, o Ce(IV) é menos empregado em titulações redox. A principal desvantagem do uso desse reagente em rotina é o seu alto custo. A preparação de uma solução de Ce(IV), sua padronização e possíveis aplicações podem ser encontradas em livros de referência [8].

O Ponto Final visual da titulação deve ser, *preferencialmente*, acompanhado com o emprego de indicadores redox verdadeiros. O mais recomendado neste caso é a Ferroína (1,10-fenantrolina de ferro-II) cujo potencial formal de redução em HCl 1 mol L⁻¹ é $\epsilon^{\circ} = 1,11$ V, quase coincidente com o valor calculado para o potencial de redução do sistema no Ponto de Equivalência [8]. A sua transição de cor varia do azul claro (forma oxidada) para o vermelho (forma reduzida).

O Permanganato de Potássio:

Nos métodos volumétricos baseados na ação oxidante do KMnO₄, em meio ácido, os íons MnO₄⁻ (de cor violeta) são reduzidos a Mn²⁺ (incolor). Sua semirreação de redução e seu potencial formal de redução em solução sulfúrica são, respectivamente:



As vantagens no uso do permanganato de potássio como agente de oxidação em titulações redox são:

1- *Em soluções incolores ou levemente coloridas não é necessário o uso de indicadores. A própria solução de KMnO₄ atua como indicador e o ponto final é detectado ao primeiro sinal de excesso de permanganato em solução.*

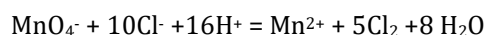
2- *A solução de KMnO₄ é geralmente usada em titulações diretas (a solução de permanganato é o titulante) mas, quando necessário, também pode ser empregada em retro titulação.*

Por outro lado, as desvantagens são:

1- *O permanganato de potássio não é padrão primário e a solução deve ser padronizada. Este sal não pode ser obtido na forma pura e sempre está contaminado com MnO₂. Cuidados especiais devem ser observados na preparação e armazenagem da solução padronizada de permanganato de potássio.*

2- *Seu potencial formal de redução relativamente alto torna esta substância "instável". Se não for preparada com água de alta pureza, quando estocada por longos períodos, reagirá com traços de matéria orgânica presentes na água destilada comum, formando MnO₂ que, por sua vez, irá catalisar a decomposição dos íons MnO₄⁻. A oxidação da matéria orgânica que possa existir na água destilada também é catalisada pela ação da luz e pela temperatura de estocagem.*

3- *Na presença de íons cloreto em meio ácido ocorre a formação de cloro, segundo a reação*



de modo que, nestes casos, é preciso utilizar medidas corretivas no tratamento da amostra de minério de ferro (solução de Zimmermann), como será visto mais adiante. O ácido sulfúrico é o mais apropriado para o ajuste do meio reacional.

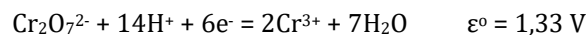
4- *Os íons permanganato são instáveis na presença de íons Mn²⁺, mas esta reação é lenta em meio ácido.*

5- *Soluções padronizadas de KMnO₄ usadas em titulações redox não permitem a leitura convencional do menisco na bureta. O menisco deve ser acertado pela parte superior [10].*

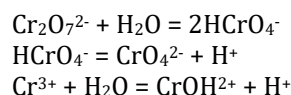
O Ponto Final visual da titulação pode ser observado sem o emprego de indicadores. A variação de coloração varia de incolor para violeta clara (tendendo à rósea), mantida por até cerca de 30 s.

O Dicromato de Potássio:

O K₂Cr₂O₇ (de cor alaranjada) não é um agente oxidante tão forte quanto o Sulfato de Ce(IV) ou o KMnO₄. A sua semirreação e seu potencial formal de redução são:



Aparentemente, o menor poder de oxidação da solução de dicromato de potássio e a necessidade de usá-la somente em meios fortemente ácidos são as suas principais desvantagens em titulações redox. Note que vários outros equilíbrios podem ocorrer se houver aumento de pH, dentre eles:



Isto provocará mudanças potencial formal de redução do

par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ e, conseqüentemente, do potencial formal de redução no Ponto de Equivalência. A literatura indica que a variação de potencial será de 0,12 V por unidade de pH [7].

Mas, por outro lado, algumas das suas vantagens são:

1- *É bastante estável e pode ser obtido com elevado grau de pureza (padrão primário). Sua solução aquosa é estável indefinidamente.*

2- *Reage com menos intensidade com a matéria orgânica que possa estar presente na água destilada, se comparado com os agentes oxidantes mencionados acima.*

3- *É estável à luz.*

4- *Em soluções ácidas, os íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reduzem rapidamente a íons Cr^{3+} (cor verde) na temperatura ambiente.*

5- *Não é reduzido pelo HCl em solução a frio, se $C_{\text{HCl}} \leq 2 \text{ mol L}^{-1}$. Por isso se torna interessante na determinação de ferro em minérios, visto que a dissolução (abertura) da amostra é feita em HCl.*

Se o sal não estiver disponível em Grau Analítico (pureza $\geq 99,9\%$), há duas possibilidades a serem seguidas:

1- *Preparar a solução com o sal disponível e padronizar a solução com uma solução de Fe(II) obtida a partir de uma amostra de fio de ferro eletrolítico ou,*

2- *Purificar o sal antes de preparar a solução.*

Estas duas opções são discutidas mais detalhadamente em livros que podem ser usados como referência [8,9].

O Ponto Final visual da titulação deve ser observado com o emprego de indicadores redox verdadeiros. O mais indicado neste caso é o difenilaminossulfonato de sódio (por ser mais solúvel), cuja transição de cores ocorre da púrpura (vermelho-violeta; forma oxidada) para incolor (forma reduzida), o que permite uma boa observação do Ponto Final. Entretanto, lembre-se que íons Cr^{3+} são formados na reação de titulação, o que confere uma cor verde à solução aquosa ácida. Assim, a transição a ser observada é uma composição de cores e a viragem real do meio reagente deve ocorrer do vermelho-violeta para o verde transparente.

Mas, o potencial formal de redução deste indicador é $\varepsilon^\circ = +0,85 \text{ V}$ (Tabela 2), bem diferente do potencial de redução do sistema no Ponto de Equivalência, calculado como sendo $\varepsilon^\circ = 1,249 \text{ V}$ (Tabela 1). Então, por que usar este indicador, se o critério de escolha foi definido como sendo um intervalo de $(\pm 0,05914/n)$ Volts, centrado no valor do Potencial de Transição? Por que não escolher um indicador como a Nitroferroína (Tabela 2), que possui um valor de potencial mais próximo ao potencial de redução calculado do sistema?

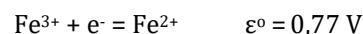
Como a curva de titulação apresenta certa inclinação na sua região do ponto de inflexão, tem-se a impressão de que

o difenilaminossulfonato de sódio não seria o indicador mais adequado neste caso. No entanto, se deve lembrar que os indicadores verdadeiros são sensíveis apenas à variação do potencial, de modo que, à medida que o potencial da solução se modifica pela adição do titulante ocorre simultaneamente mudanças no seu estado de oxidação e na sua cor. Nesse ponto é importante observar a Tabela 1, onde se mostra que pequenas adições de titulante nesta região da curva provocam variações de potencial suficientes para a observação da variação de cores do indicador difenilaminossulfonato de sódio no Ponto de Equivalência (na prática, no Ponto Final).

Por outro lado, como o potencial de redução do sistema no Ponto de Equivalência ocorre na região superior da curva, bem próximo do seu máximo, limitado pelo potencial de redução do titulante, experimentalmente, não haveria uma faixa útil de viragem para indicadores com potenciais de redução próximos ou iguais ao da Nitroferroína, o que resultaria em uma viragem de difícil observação. De fato, se considera preferível trabalhar com uma viragem mais nítida, mesmo com uma estimativa de erro negativo (viragem ligeiramente anterior ao Ponto Final) do que ter dúvidas na observação da mudança de cores pelo emprego de indicadores com potenciais mais próximos ao do Ponto de Equivalência.

A análise de um minério de ferro na prática

Para se dar continuidade às discussões que se seguirão, ainda é preciso lembrar da semirreação de redução da amostra, bem como o seu potencial formal de redução. No caso proposto, em solução sulfúrica, pode-se escrever:



Certamente há outros métodos disponíveis para a determinação de ferro em minérios, mas preferem-se os procedimentos volumétricos redox em um laboratório de rotina [2]. Com todos esses detalhes reunidos agora se pode detalhar procedimentos a serem utilizados nas análises de amostras de minério de ferro, desde a abertura da amostra até a titulação em si, incluindo os cálculos.

O procedimento analítico proposto para discussão é o seguinte:

Amostras individuais de minério de ferro finamente pulverizado devem ser pesadas para análise. A massa a ser pesada dependerá da composição da amostra e do titulante a ser empregado na titulação, como indicado nas discussões que se seguirão. Cada amostra pesada é então transferida para um Erlenmeyer de 600 mL, à qual se adicionam 20 ml de HCl concentrado. Em seqüência, se aquece a solução resultante até próximo à ebulição e se adiciona, gota a gota, e sob agitação, uma solução 15% m/v de SnCl_2 , até a solução problema se tornar incolor. Algumas vezes esta solução assume uma tonalidade esverdeada, indicando a possível presença de níquel ou cromo no minério. Adicionam-se então mais duas gotas deste

reagente à solução, que seguida deve ser resfriada sob fluxo de água da torneira, com agitação constante. À amostra fria se adiciona, de uma só vez, 10 ml de uma solução 5% m/v de HgCl_2 , após o que deverá aparecer um precipitado branco leitoso (Hg_2Cl_2). O aparecimento de um precipitado acinzentado indica que houve a formação de mercúrio metálico e, neste caso, a análise deve ser descontinuada, a amostra descartada apropriadamente e o procedimento reiniciado com outra amostra. Se o procedimento não apresentou problemas até aqui e se a titulação a ser realizada for com solução de permanganato de potássio, então após não mais do que dois minutos, vertem-se 15 ml da chamada de Zimmermann e 250 ml de água sobre a solução a ser titulada. No caso de se usar dicromato de potássio como titulante, ao invés da solução de Zimmermann, deve-se usar uma mistura de H_2SO_4 e H_3PO_4 . Feito isso, procede-se a titulação da amostra com a solução padrão do titulante escolhido (veja os comentários abaixo). Se o titulante escolhido for a solução padronizada de KMnO_4 , a titulação deverá seguir até o aparecimento de uma coloração rósea (violeta clara) permanente por até 30 segundos. Caso seja utilizada a solução padrão de Ce(IV) ou de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a titulação deve ocorrer até a viragem do indicador usado no procedimento experimental. A partir dos dados obtidos se calcula a porcentagem de ferro na amostra de minério.

A preparação e a padronização (se necessário) das soluções de Ce(IV) , de permanganato de potássio e de dicromato de potássio são detalhadas nas referências [2,8,9].

Comentando o procedimento analítico

Na dedução da equação geral das curvas de titulação teóricas, assume-se que amostra a ser titulada é uma alíquota de uma solução aquosa de concentração conhecida do titulado (Fe^{2+}). Isto é feito para simplificar as deduções das equações matemáticas. Especificamente nos casos já estudados [1] e na dedução mostrada no Apêndice desse artigo a amostra é, na verdade, a quantidade de matéria de íons Fe^{2+} contida em 25,00 mL de uma solução 0,1000 mol L^{-1} de Fe^{2+} em meio ácido.

Na prática tomam-se massas individuais da amostra de minério finamente pulverizado, pesadas com precisão de ($\pm 0,1$ mg), que são dissolvidas e tratadas convenientemente no Erlenmeyer (abertura da amostra), até a obtenção de uma solução cujo volume (V°) permanecerá "fixo" até o final da titulação. A variação de volume que ocorre durante o processo de análise será devida apenas ao volume de titulante (V), adicionado passo a passo. Lembre-se de que a titulação sempre deverá ser pensada e observada em termos de quantidade de matéria (ou quantidade de substância) [12,13], como mostra a própria equação geral das titulações, onde a fração titulada é descrita por:

$$\phi = \frac{C_1^\circ V}{C_2^\circ V^\circ} = \frac{\text{quantidade de matéria do titulante}}{\text{quantidade de matéria do titulado}}$$

Mas, então, qual a massa a ser tomada? Na verdade, além do agente oxidante a ser usado como titulante e da sua concentração, a massa de minério a ser pesada inicialmente dependerá também da sua composição e pureza. Para

fins de cálculos, considerando amostras com teores de hematita (Fe_2O_3) da ordem de 60% m/m e quando se utilizam buretas de 50,00 mL, as massas requeridas para amostras devem ser de aproximadamente de 1 g ($\pm 0,1$ mg) para determinações com permanganato de potássio 0,0200 mol L^{-1} e de cerca de 0,4 g ($\pm 0,1$ mg) para determinações com solução de dicromato de potássio 0,0200 mol L^{-1} [2]. A regra para se obter o menor erro de titulação é calcular a quantidade de matéria da amostra para que o Ponto Final possa ser detectado quando o volume de titulante atingir cerca de ($\frac{2}{3}$) do valor da capacidade total da bureta. Na prática, valores entre ($\frac{1}{3}$) $V_{\text{bureta}} < V_{\text{titulante}} < (\frac{2}{3}) V_{\text{bureta}}$ podem ser aceitos, mas dentro dessa faixa, quanto menor o volume de titulante, maior o erro da titulação. Caso o volume de titulante obtido na titulação da primeira amostra seja inconvenientemente alto ou baixo, deve-se rever a massa a ser pesada e refazer a titulação.

Cada amostra transferida para o Erlenmeyer é atacada (aberta) com HCl concentrado a quente. Qualquer resíduo permanente observado após a reação com o ácido pode ser desconsiderado, pois se trata de sílica, carvão vegetal ou ambos, contidos no minério.

Para se garantir que a solução do titulado contenha apenas Fe^{2+} em solução, é preciso reduzir possíveis íons Fe^{3+} existentes na solução a Fe^{2+} . Isto é feito adicionando-se uma solução de cloreto estânico (SnCl_2) 15% m/v à amostra, gota a gota, prevenindo a adição de íons Sn^{2+} em grande excesso. A eliminação do ligeiro excesso de íons Sn^{2+} é feita com a solução de HgCl_2 5% m/v, adicionada de uma só vez e a frio, que irá formar o precipitado branco leitoso de cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2). Este precipitado não interfere na determinação, mas é preciso observar os dois minutos de repouso indicados no procedimento, tempo necessário para que a reação entre Sn^{2+} e HgCl_2 se complete. Caso este tempo seja ultrapassado em muito, poderá ocorrer um desproporcionamento da espécie HgCl_2 , com a formação de mercúrio metálico (precipitado acinzentado), que irá interferir no resultado ao reagir com o titulante. Note que a existência de grande excesso de íons Sn^{2+} pode provocar uma reação entre os íons Sn^{2+} excedentes com o cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), resultando também na formação de mercúrio metálico (Hg°).

Observe ainda que o procedimento de preparação da amostra para a titulação indica que, na sequência, sejam adicionados 15 mL da solução de Zimmermann ao meio reagente [8,9]. Esta solução é preparada dissolvendo-se 70 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 500 ml de água destilada e adicionando-se a ela, LENTAMENTE E SOB AGITAÇÃO E RESFRIAMENTO, 125 mL de H_2SO_4 concentrado e 125 mL de H_3PO_4 85% m/v, após o que a mistura resultante é diluída a um litro. Cada componente desta solução tem uma função específica: o H_2SO_4 condiciona o meio reacional e o H_3PO_4 forma o complexo incolor $[\text{Fe}(\text{PO})_2]^{3-}$, que diminui presença dos íons Fe^{3+} , favorecendo a reação entre a amostra e o titulante e eliminando a coloração amarelada da solução (devida à presença dos íons Fe^{3+}), permitindo assim uma observação mais nítida do Ponto Final. A presença do MnSO_4 na solução de Zimmermann tem como objetivo introduzir íons Mn^{2+} em excesso ao meio reagente para inibir a oxidação dos íons cloreto (adicionados

na abertura da amostra) pelo titulante permanganato de potássio.

Note que a presença do sal $MnSO_4$ perde a sua função no caso da titulação com dicromato de potássio, pois um excesso de íons cloreto não interfere nos resultados. Neste caso a solução de Zimmermann é substituída por uma mistura de ácidos, preparada adicionando-se 20 mL de ácido sulfúrico concentrado a 100 mL de água contida em um béquer e, em seguida, adicionando-se 60 mL de H_3PO_4 85% m/v à mistura resultante. Esta mistura de ácidos devem ser preparada com os mesmos cuidados tomados na preparação da solução de Zimmermann

ATENÇÃO:

1- As misturas reagentes devem ser preparadas com muito cuidado.

2- Leia os MSDS dos componentes [14].

3- Descartar as soluções nos frascos de resíduos apropriados.

4- Em caso de necessidade, solicite supervisão.

Os cálculos

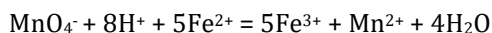
Com o volume de titulante medido no Ponto Final da titulação, é possível calcular o conteúdo de ferro na amostra de minério. Considerando as concentrações em mol L^{-1} , as massas medidas em grama e os volumes em mililitro, os seguintes cálculos devem ser executados.

% de Fe na amostra

Para a titulação com Permanganato de Potássio 0,0200 mol L^{-1} , o conteúdo de Fe na amostra é calculado por

$$\%Fe = \frac{m_{Fe}}{m_{amostra}} \cdot 100$$

Lembrando que a equação balanceada é:



então,

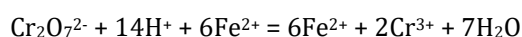
$$m_{Fe}/g = C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot 5 \cdot M_{Fe}$$

em que M_{Fe} é a massa molar do ferro, igual a 55,847 g mol^{-1} . A massa molar do titulante (M_{KMnO_4}) é 158,04 g mol^{-1} .

Se a titulação for realizada com uma solução de dicromato de potássio 0,0200 mol L^{-1} , o conteúdo de Fe na amostra é calculado por:

$$\%Fe = \frac{m_{Fe}}{m_{amostra}} \cdot 100$$

Lembrando que a equação balanceada é:



Então,

$$m_{Fe}/g = C_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot 6 \cdot M_{Fe}$$

em que M_{Fe} é a massa molar do ferro, igual a 55,847 g mol^{-1} . A massa molar do titulante (dicromato de potássio) é 294,19 mol L^{-1} .

Exercício: Deduzir as equações para o cálculo da %Fe quando o titulante for o sulfato de cério (IV).

Referências

[1] - **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: As Curvas de Titulação Redox, Rev. Chemkeys [Online]. Campinas, SP, v.3, e021002, 2021, 8 pp.

Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/15815>

doi: 10.20396/chemkeys.v3i00.15815

[2] - **ASTM E246 -10.** Standard Test Methods for Determination of Iron in Iron Ores and Related Materials by Dichromate Titrimetry, Reapproved 2015.

[3] - **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: Volumetria de Neutralização - Conceitos e Curvas de Titulação. Rev. Chemkeys, Campinas, SP, v.2, e020002, 2020, 14 pp. Disponível em:

<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/13737>

10.20396/chemkeys.v2i.13737

[4] - **Andrade JC de.** Determinações iodométricas. Rev. Chemkeys [Online]. Campinas, SP, 2018, 6pp.

Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9623>

Doi: 10.20396/chemkeys.v0i2.9623

[5] - **Hulanioki A, Glab S.** Redox indicators: characteristics and applications, Pure & Appl. Chem., 1978, 50: 463-498.

[6] - **Chipperfield JR.** Indicators/Redox, IN: Encyclopedia of Analytical Science, Elsevier UK, 2005, p.371-377.

[7] - **Burgot J-L.** Ionic Equilibria in Analytical Chemistry, Capítulos 16 e 17, Springer, New York, 2012.

[8] - **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5ª ed., Rio de Janeiro, 1992, p. 294-339.

[9] - **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, Cap. 5, 3ª ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.

[10] - **Andrade JC de.** Procedimentos básicos em laboratórios de análise. Rev. Chemkeys [Online]. 2011, 7: 21 pp. Disponível em:

<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/>

chemkeys.org/article/view/9831

doi: 10.20396/chemkeys.v0i7.9831

[12]- **Andrade JC de, Custódio R.** Quantidade de matéria e concentração. Rev. Chemkeys [Online], 2000, 3: 3 pp. Disponível em:

<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9648>

doi: 10.20396/chemkeys.v0i3.9648

[13] - **Bassi, ABMS.** Quantidade de substância. Rev. Chemkeys [Online], 2005, 9: 3 pp.

Disponível em:

<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9659>

doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9659

[14] - Where to find Material Safety Data sheets on the Internet, <http://www.ilpi.com/msds/index.html#Internet>

Referências Suplementares

Harris DC. Análise Química Quantitativa, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, S.A., Rio de Janeiro, RJ, 2008, 867 pp.

Esse texto, além de conter informações básicas e aplicações da Química Analítica Quantitativa, também utiliza (e explica) Planilhas Eletrônicas na resolução de problemas.

Bassi, ABMS. O Conceito de Propriedade Termodinâmica. Rev. Chemkeys [Online], 2006, 6: 10 pp.

Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9632>

doi: 10.20396/chemkeys.v0i5.9632

Nesta referência o leitor encontrará as definições precisas de propriedades intensivas e extensivas.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Online version (2019).

Disponível em <https://doi.org/10.1351/goldbook>

Nesta referência, na p. 7, o leitor encontrará as definições de propriedades intensivas e extensivas.

Apêndice

A construção da curva teórica de titulação para a determinação de Fe²⁺ com íons dicromato.

Considere o seguinte problema:

Construa a curva teórica para a titulação de 25,00 ml de uma solução de Fe²⁺ 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução 0,01667 mol L⁻¹ de dicromato de potássio (padrão primário), em meio ácido (H₂SO₄). Para deixar o exemplo mais simples, claro e didático, considere que a titulação está sendo realizada em pH=0 (ou seja, a(H⁺)≅[H⁺]=1 mol L⁻¹), mantido constante em durante a titulação e que a análise foi executada em T=298 K (25° C). Este é o procedimento

padrão usado na determinação de Fe(II).

Nesse ponto é preciso abrir um parêntesis para se discutir alguns tópicos conceituais importantes para o equacionamento do problema proposto.

É sabido que para o cálculo dos potenciais em qualquer titulação redox devem ser consideradas as semirreações envolvidas e dos valores dos seus potenciais formais de redução. Neste caso especificamente:

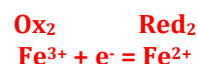
Titulante:



Equação do potencial de redução da semirreação do titulante:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303RT}{6F} \log \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \right) = +1,33 \text{ V}$$

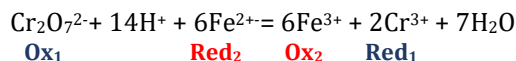
Titulado (amostra):



Equação do potencial formal de redução da semirreação do titulado (amostra):

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303RT}{1F} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) = +0,68 \text{ V}$$

Reação de titulação:



Cuja constante de reação formal [1] é:

$$K_f = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} [\text{Fe}^{2+}]^6}$$

Como o potencial químico é uma propriedade intensiva (independe do tamanho da amostra - veja a bibliografia suplementar), a multiplicação de qualquer das semirreações por qualquer fator não altera o valor do seu potencial formal de redução. Por exemplo, considere o par redox [Fe³⁺/ Fe²⁺] indicado acima. Multiplicando a sua semirreação por seis:



$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303RT}{6F} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}^{3+}]^6} \right) = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303RT}{6F} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)^6$$

ou

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303RT}{6F} \cdot 6 \cdot \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303RT}{1F} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) = +0,68 \text{ V}$$

Dessa forma, utilizando propriedades de potenciação e

logaritmos, mostra-se que a multiplicação efetuada na equação da semirreação do par $[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]$ não altera o potencial da semirreação (tabelado) e, por consequência, também não altera a equação final do potencial da reação de titulação. Em outras palavras, é como se o segundo termo da semirreação fosse multiplicado e dividido por seis, o que equivale a multiplicar esse termo por um.

Sendo assim, como já mostrado anteriormente [1], o potencial da reação em qualquer ponto da titulação pode ser calculado usando a equação

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,0303 RT}{6F} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} - \left(\varepsilon_2^0 - \frac{2,0303 RT}{1F} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

e a curva teórica de titulação poderá ser construída como mostrado a seguir.

Por outro lado, conhecendo-se o valor do potencial no ponto de equivalência, também é possível calcular constante de reação formal [1]

$$\varepsilon = (\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) - \frac{2,0303 RT}{n_1 n_2 F} \log K_f$$

Mas note que, neste caso, as concentrações de ferro devem estar elevadas à potência seis.

$$\varepsilon = (\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) - \frac{2,0303 RT}{6F} \left(\log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14} [\text{Fe}^{2+}]^6} \right)$$

Exercício: Calcule o valor de K_f nas condições do problema.

Em função da estequiometria da reação, a concentração do titulante (C_1^0) foi fixada como sendo ($\frac{1}{6}$) da concentração da amostra (C_2^0), o que resulta no valor $C_1^0 \cong 0,01667 \text{ mol L}^{-1}$ mencionado no enunciado do problema. Mas note que as concentrações dos titulantes não mudam os valores calculados para os potenciais da reação de titulação, porque as curvas de titulação redox são INDEPENDENTES das concentrações individuais da amostra, do titulante e, eventualmente, do indicador. Observe que a equação de Nernst mostra que o potencial é uma função da razão $[\text{Red}]/[\text{Ox}]$, ou seja, a variação da concentração de um deles estará sempre associada à variação da concentração do outro. Consequentemente, as curvas de titulação redox são INDEPENDENTES das concentrações individuais da amostra, do titulante e, eventualmente, do indicador. Este comportamento contrasta com os observados para outros tipos de titulação.

É óbvio que, antes do início da titulação, o titulante e a amostra (titulado) estão contidos, em frascos separados (na bureta e no frasco de reação - Erlenmeyer), de modo que as concentrações das espécies reagentes nesta situação devem ser descritas como ^(b)

$$[\text{Cromo total}] = C_1^0 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$[\text{Ferro total}] = C_2^0 = [\text{Fe}^{2+}]$$

Entretanto, ao se iniciar a titulação, a atenção deve se voltar unicamente para o que acontece no frasco de reação.

Supondo que possíveis reações colaterais de precipitação, hidrólise e de complexação sejam irrelevantes ou ausentes e que o pH é efetivamente mantido em zero, as equações gerais dos Balanceamentos de Massa (BM) das espécies eletroativas devem ser escritas como

$$[\text{Cromo total}] = Y = \frac{C_1^0 V}{(V^0 + V)} = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2} [\text{Cr}^{3+}]$$

e

$$[\text{Ferro total}] = X = \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V)} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$$

e são válidas em toda a extensão da titulação.

Há conceitos que devem ser destacados neste processo. Em primeiro lugar, observando a reação química, se verifica que o Número de Oxidação do cromo varia de (+VI) para (+III), de modo que um mol de íons dicromato gera dois mols de íons Cr(III). Sendo uma espécie iônica dímera, efetivamente, cada íon dicromato transfere três mols de elétrons por átomo de cromo. Por outro lado, como a semirreação do titulado mostra, é necessária a transferência de um mol de elétrons da espécie Fe^{2+} para formar um mol de Fe^{3+} , indicando que a estequiometria da reação somente será satisfeita se nesse processo estiverem envolvidos 6 mols de íons Fe^{2+} por mol de íons dicromato.

Devido ao alto valor da constante formal da reação de titulação (que pode ser calculada no exercício 1), a reação entre o titulante e a amostra deve ser considerada praticamente completa até se atingir o Ponto de Equivalência. Em sendo completa e considerando sua estequiometria, se verifica que cada mol de íons dicromato adicionado ao Erlenmeyer irá gerar dois mols de íons Cr^{3+} e que $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \rightarrow 0$. Sendo assim, nessa região da curva de titulação, praticamente existirão apenas íons Cr^{3+} em solução e sua concentração será duas vezes maior que a concentração dos íons dicromato adicionados ao meio reagente. Em outras palavras:

$$[\text{Cromo total}] \cong [\text{Cr}^{3+}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2 \left(\frac{C_1^0 V}{(V^0 + V)} \right)$$

e

$$[\text{Ferro total}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V)}$$

Isso explica o fator ($\frac{1}{2}$) na concentração do Cr(III) mostrado na equação geral do BM que define a concentração de cromo total do sistema reacional. Note que V é o volume de titulante adicionado e que V^0 é o volume da amostra inicial contida no Erlenmeyer.

Após o Ponto de Equivalência (PE), como a constante formal da reação de titulação é muito alta, não há mais reação química entre titulante e amostra, porque a concentração de Fe^{2+} é praticamente zero. A partir daí estarão presentes no frasco de reação apenas as espécies Cr^{3+} , Fe^{3+} e os íons dicromato adicionados em excesso, ou seja, o único fator a ser considerado a partir desse ponto é a diluição.

^(b) Uma pequena quantidade de Fe^{3+} pode ser formado na solução da amostra, por oxidação do Fe^{2+} pelo solvente água, mas sua concentração é desprezível em $\text{pH}=0$.

Por outro lado, a eletroneutralidade do sistema químico é descrita pelos Balanceamentos de Elétrons (BE), como já discutido anteriormente [1]. Assim, no Ponto de Equivalência (PE) da titulação se pode escrever sem medo de errar que:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 6[\text{Fe}^{2+}]$$

e que:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

No entanto, note que a primeira equação do Balanceamento de Elétrons é válida *apenas* na região da curva de titulação *antes do Ponto de Equivalência*, porque a espécie Fe^{2+} praticamente inexistente além do PE, em virtude do alto valor de K_f . Portanto, apenas a segunda equação do Balanceamento de Elétrons é utilizada nas deduções algébricas e cálculos.

Dessa forma, seguindo mesmo processo dedutivo mostrado anteriormente [1] e utilizando as equações gerais dos Balanceamentos de Massa do sistema reacional, as equações dos potenciais das semirreações envolvidas no processo e apenas o Balanceamento de Elétrons:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

é possível obter a equação geral que descreve a curva de titulação do problema proposto, em $\text{pH}=0$.

Após o início da titulação, até se atingir o seu Ponto de Equivalência (PE), e sabendo que o valor de K_f é significativamente alto, o potencial do meio reagente (no frasco reacional) será uma função apenas da semirreação do titulante (amostra):

$$\begin{array}{l} \text{Ox}_2 \quad \text{Red}_2 \\ \text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \end{array}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

que, trabalhada algebricamente, se chega a:

$$\frac{F}{2,303RT} (\varepsilon - \varepsilon_2^0) = -\log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

Fazendo:

$$\beta = \frac{F}{2,303RT}$$

se obtém:

$$-\log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) = -\beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0)$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 10^{-\beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0)}$$

Por outro lado, *após o Ponto de Equivalência* (PE), estarão presentes no frasco de reação apenas as espécies Cr^{3+} , Fe^{3+} e os íons dicromato adicionados em excesso, ou seja, apenas a semirreação do titulante rege a titulação:



$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303RT}{6F} \log \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \right)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303RT}{6F} \log \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \right)$$

Trabalhando algebricamente:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303RT}{6F} (\log[\text{Cr}^{3+}]^2 - \log[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$$

$$\frac{6F}{2,303RT} (\varepsilon - \varepsilon_1^0) = -2\log[\text{Cr}^{3+}] + \log[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Lembrando que:

$$\beta = \frac{F}{2,303RT}$$

tem-se que:

$$\log \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \right) = 6\beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) + \log[\text{Cr}^{3+}]$$

ou

$$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{6\beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) + \log[\text{Cr}^{3+}]}$$

Já se sabe que Fração Titulada (Φ) é obtida dividindo a equação geral do Balanceamento de Massa (BM) do titulante pela do titulado. Então, aplicando este conceito neste caso específico se pode escrever:

$$\Phi = \frac{C_1^0 V}{\frac{C_1^0 V}{(V^0 + V)} + \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V)}} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]}$$

Multiplicando o numerador e o denominador no lado direito da equação por dois e trabalhando algebricamente, conclui-se que:

$$\Phi = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = \frac{2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}]}{2[\text{Fe}^{2+}] + 2[\text{Fe}^{3+}]}$$

Mas, lembrando que nesta titulação o balanceamento de elétrons é dado por:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

se tem que:

$$\Phi = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{2[\text{Fe}^{3+}]} \left(\frac{2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]} + 1 \right) = \frac{1}{6} \left(\frac{2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]} + 1 \right) \left(1 + \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Fazendo-se as substituições pertinentes, destacadas em amarelo, se obtém a **EQUAÇÃO GERAL** da curva de titulação entre íons dicromato e íons Fe^{2+} , em $\text{pH}=0$, qual seja:

$$\phi = \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] + 1}{1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}} \right)$$

$$\phi = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = \frac{1}{6} \left(\frac{2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] + 1}{1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}} \right)$$

$$\phi = 6\phi = 6 \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = \left(\frac{2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] + 1}{1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}} \right)$$

Ou, mais simplificadamente:

$$\phi' = 6 \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = \left(\frac{2 \cdot 10^A + 1}{1 + 10^B} \right)$$

Sendo:

$$A = 6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) + \log[\text{Cr}^{3+}]$$

e

$$B = -\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)$$

Como esta reação está significativamente deslocada no sentido da formação dos produtos (para a direita), algumas aproximações podem ser feitas para facilitar a determinação dos valores de (ε) nos segmentos da curva de titulação, antes e depois do PE. Note que são as aproximações geralmente utilizadas nos livros textos e de referência [8,9].

De fato, na região da curva que se situa antes do ponto de equivalência ($V \neq 0$ mL e $0 < \phi < 1$) a curva de titulação dependerá apenas do par redox do TITULADO ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) e valores dos potenciais de equilíbrio do sistema e a forma da curva de titulação dependerão do seu par redox (e, eventualmente, do pH do meio). Seria equivalente a dizer que, da equação geral,

$$2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] + 1 \cong 1$$

de modo que:

$$\phi = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}} \right)$$

Trabalhando a equação resultante e lembrando que:

$$\beta = \frac{F}{2,0303 \cdot R \cdot T} = \frac{96.485}{2,203 \cdot 8,314 \cdot T}$$

cujos valores são, respectivamente, $\beta = 16,9098$ ($1/\beta = 0,05914$) para $T = 298$ K ($t = 25$ °C) e $\beta = 16,6308$ ($1/\beta = 0,06013$) para $T = 303$ K ($t = 30$ °C), se pode escrever:

$$1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)} = \frac{1}{6\phi}$$

$$10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)} = \frac{1}{6\phi} - 1 = \frac{1 - 6\phi}{6\phi}$$

$$-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0) = \log \left(\frac{1 - 6\phi}{6\phi} \right)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303RT}{F} \log \left(\frac{1 - 6\phi}{6\phi} \right)$$

ou simplesmente,

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303RT}{F} \log \left(\frac{1 - \phi'}{\phi'} \right)$$

em que

$$\phi' = 6\phi = 6 \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0}$$

Por outro lado, na região após o ponto de equivalência, a curva de titulação dependerá apenas do par redox do TITULANTE ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$). Assim, os valores dos potenciais de equilíbrio do sistema e a forma da curva de titulação dependerão particularmente deste par redox (e, eventualmente, do pH do meio). Seria equivalente a dizer que:

$$1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)} = 1$$

De forma que a equação geral fica

$$\frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = \phi = \frac{1}{6} (2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] + 1)$$

$$\phi' = 6\phi = 6 \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} = (2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] + 1)$$

$$\left(\frac{\phi' - 1}{2} \right) = 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}]$$

Aplicando logaritmo decimal em ambos os lados da equação:

$$\log \left(\frac{\phi' - 1}{2} \right) = 6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) + \log[\text{Cr}^{3+}]$$

Observando que neste segmento da curva (referente à região após o PE):

$$[\text{Ferro total}] = X = \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V)} \cong [\text{Fe}^{3+}]$$

e considerando o Balanceamento de Elétrons:

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3} [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V)} = \frac{X}{3}$$

Então:

$$\log(\phi' - 1) = 6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) + \log \left(\frac{X}{3} \right) + \log 2$$

ou seja:

$$\log(\phi' - 1) = 6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) + \log \left(\frac{2X}{3} \right)$$

$$\log[\text{Cr}^{3+}] = \log\left(\frac{X}{3}\right) = \log\left(\frac{1}{3} \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V)}\right)$$

Lembrando mais uma vez que

$$\beta = \frac{F}{2,303RT} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\beta} = \frac{2,303RT}{F}$$

e trabalhando algebricamente, chega-se a:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 + \frac{2,303RT}{6F} \log(\phi' - 1) - \frac{2,303RT}{6F} \log\left(\frac{2X}{3}\right)$$

Em que

$$\phi' = 6\phi = 6 \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V^0} \quad \text{e} \quad X = \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V)}$$

Finalmente, o que ocorre no ponto de Equivalência? Neste caso, como $\Phi = 1$

$$\phi' = 6 \frac{C_1^0 V_{PE}}{C_2^0 V^0} = \left(\frac{10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] - \log[\text{H}^+]^{14} + 1}{1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}} \right) = 1$$

Ou seja

$$\frac{6C_1^0 V_{PE}}{C_2^0 V^0} = \left(\frac{10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] - \log[\text{H}^+]^{14} + 1}{1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}} \right) = 1$$

Sabendo disso, se pode deduzir que o volume de titulante no V_{PE} será:

Então, tomando $\Phi = 1$ e considerando que nas condições do problema se tem $\text{pH} = 0$:

$$\frac{6C_1^0 V_{PE}}{C_2^0 V^0} = 1 \quad \text{ou seja:} \quad V_{PE} = \frac{C_2^0 V^0}{6C_1^0}$$

onde, no caso: $V_{PE} = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{6 \cdot 0,01667} = 24,995 \dots \text{ mL}$

$$\left(\frac{2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] + 1}{1 + 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}} \right) = 1$$

$$2 \cdot 10^{6\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0)} + \log[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0)}$$

Aplicando logaritmo decimal em ambos os lados da equação e levando em conta que no Ponto de Equivalência (PE) a concentração de íons Cr^{3+} é dada pela equação:

$$[\text{Cr}^{3+}]_{PE} = \frac{1}{3} [\text{Fe}^{3+}]_{PE} = \frac{1}{3} \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V_{PE})} = \frac{X_{PE}}{3}$$

pode-se escrever que:

$$\log 2 + 6\beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_1^0) + \log[\text{Cr}^{3+}]_{PE} = -\beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_2^0)$$

$$6\beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_1^0) + \beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_2^0) = -\log 2 - \log\left(\frac{X_{PE}}{3}\right)$$

Desenvolvendo:

$$6\beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_1^0) + \beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_2^0) = -(\log 2 + \log\left(\frac{X_{PE}}{3}\right)) = -\log\left(\frac{2X_{PE}}{3}\right)$$

$$7\beta\varepsilon_{PE} - \varepsilon_1^0 - \beta(6\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) = -\log\left(\frac{2X_{PE}}{3}\right)$$

Como

$$\beta = \frac{F}{2,303RT}$$

Então

$$\varepsilon_{PE} = \frac{(6\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0)}{7} - \frac{2,303 RT}{7F} \log\left(\frac{2X_{PE}}{3}\right)$$

lembrando que

$$\phi' = 1 \quad \text{e} \quad X_{PE} = \frac{C_2^0 V^0}{(V^0 + V_{PE})}$$

Note que neste caso não é possível construir a curva desta titulação da forma como foi feita nos casos anteriores [1] pois há uma dependência direta dos potenciais em relação à concentração de Cr^{3+} nas regiões da curva depois e no Ponto de Equivalência, de forma que, para se determinar estas concentrações ao longo da titulação, é necessário conhecer previamente o volume de titulante adicionado em cada ponto destas regiões da curva. Sendo assim, ou se constrói a curva de titulação de Fe^{2+} com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ usando métodos numéricos ou, alternativamente, se considera as equações que regem cada setor do gráfico.

Usando a segunda opção e uma planilha eletrônica, o gráfico é obtido da seguinte forma:

- Para cada valor de V , calculam-se os valores de Φ' e de X
- Levam-se esses valores nas equações que descrevem cada região da curva e calculam-se os respectivos valores dos potenciais (ε)
- Constrói-se o gráfico ε versus V (ou Φ')

A Figura 3 mostra a curva teórica de titulação obtida com estas equações e a Figura 4 a região do Ponto de Equivalência, em detalhe, onde deverá ser observado o Ponto Final da titulação na prática.