



Determinações Iodométricas

João Carlos de Andrade *

dandrade@iqm.unicam.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo
Criado em Fevereiro de 2001

Palavras-Chaves

Semi-reações
Estado de oxidação
Volumetria
Reações redox
Agentes oxidantes
Agentes redutores
Iodometria

Resumo

Os métodos volumétricos que utilizam reações de oxidação e redução dependem dos potenciais das semi-reações envolvidas mas, além dos potenciais favoráveis, os agentes oxidantes e redutores 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

A iodometria é um método volumétrico indireto, onde um excesso de íons iodeto são adicionados à uma solução contendo o agente oxidante, que reagirá produzindo uma quantidade equivalente de iodo que será titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução

Os oxidantes fortes oxidam os íons iodeto a iodo e os redutores fortes reduzem o iodo a iodeto. Por isso os métodos volumétricos envolvendo o iodo se dividem em dois grupos:

- Os métodos indiretos (iodometria), em que os oxidantes são determinados fazendo-os reagir com um excesso de íons iodeto e determinando-se o iodo liberado com um redutor padrão, como o tiosulfato de sódio (ex.: determinação de halogênios, determinação de ozônio, determinação de cério (Ce^{4+}), determinação de ferro (Fe^{3+}), etc.) [1-3].
- Os métodos diretos (iodometria), em que se utiliza uma solução padrão de iodo para se determinar redutores fortes, geralmente em meio neutro ou levemente ácido (ex.: determinação de água pelo método de Karl Fisher, determinação de hidrazina,

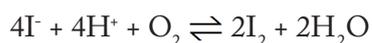
determinação de estanho (Sn^{2+}), determinação de arsênio (As(III)), etc.) [2-4].

Estes métodos volumétricos são baseados na semi-reação:



Os íons iodeto são redutores fracos que reduzem oxidantes fortes, quantitativamente. Os íons I^- não são usados diretamente como titulante por várias razões, dentre elas a falta de um indicador visual apropriado e a velocidade de reação lenta.

As principais fontes de erros em titulações iodométricas (e iodimétricas) são a oxidação de uma solução de iodeto pelo ar e a perda de iodo por volatilização. No primeiro caso, os íons iodeto em meio ácido são oxidados lentamente pelo oxigênio atmosférico,



Esta reação é lenta em meio neutro, mas sua velocidade aumenta com a diminuição do pH e é bastante acelerada pela exposição intensa à luz. Ela é também afetada pela reação dos íons iodeto com outras substâncias oxidantes presentes no meio e pela presença de substâncias que apresentem efeitos catalíticos.

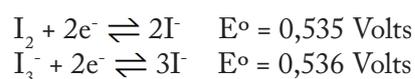
Na titulação iodométrica de agentes oxidantes, onde um excesso de iodeto se faz presente em solução, não se deve demorar muito para iniciar a titulação do iodo. Se for necessário um maior período de tempo para a reação se completar, o ar deve ser removido da solução e a atmosfera em contato com ela deve ser inerte (ex.: argônio, nitrogênio ou dióxido de carbono). Isto pode ser feito adicionando-se, sucessivamente, três ou quatro porções de alguns miligramas de bicarbonato de sódio, após a adição do ácido usado para ajustar o meio reacional. Em seguida a esta operação, um excesso de iodeto de potássio é adicionado, na forma sólida, e o frasco de titulação é imediatamente fechado. Esta operação reduzirá a quantidade de ar dissolvido na solução e irá gerar uma atmosfera (local) com excesso de CO_2 .

O iodo é solúvel em água na proporção de 0,001 mol L^{-1} , à temperatura ambiente, mas a sua solubilidade é aumentada na presença de íons iodeto. Assim, a perda de iodo por volatilização é evitada pela adição de um grande excesso de íons iodeto, os quais reagem com o iodo para formar íons triiodeto, segundo a equação:



Em titulações à uma temperatura de cerca de 25 °C, as perdas de iodo por volatilização são desprezíveis se a solução contiver cerca de 4% m/v de iodeto de potássio. Em dias quentes, ou quando se fizer necessário, pode-se reduzir as perdas de iodo por volatilização titulando-se a solução em um banho de gelo.

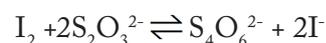
A formação da espécie I_3^- não altera nem introduz erros mensuráveis no método iodométrico, porque os potenciais-padrão de eletrodo das semi-reações



são quase idênticos e, como consequência, a formação dos íons I_3^- pouco afeta o par I_2/I^- .

A reação entre tiosulfato e iodo

Os íons tiosulfato são oxidados a tetrationato pelo iodo.



Agentes oxidantes fortes como os íons bromato e os íons hipoclorito oxidam quantitativamente os íons tiosulfato a tetrationato, enquanto que outros agentes oxidantes, como por exemplo, o permanganato de potássio, o dicromato de potássio e o sulfato cérico, provocam uma oxidação incompleta a sulfato. Assim, para se evitar a ação indesejável destes oxidantes sobre os resultados da análise, temos que garantir as suas ausências em solução antes da titulação do iodo liberado com a solução de tiosulfato. Isto é feito adicionando-se um grande excesso de iodeto de potássio à solução, antes da quantificação do iodo.

A determinação do ponto final

O iodo presente em uma solução aquosa de iodeto tem uma cor amarelo-castanha intensa, que é visível mesmo com grande diluição (uma gota de uma solução de iodo 0,1 mol L^{-1} em 100 mL de água apresenta uma cor amarelo-pálida). Quando se titula soluções incolores com uma solução-padrão de iodo (iodimetria), o próprio iodo serve como indicador, se bem que o uso de um indicador auxiliar (ex.: amido) proporciona uma detecção mais sensível do ponto final. Em iodometria é comum o uso de indicadores porque a viragem é menos perceptível, devido ao cansaço visual a que o analista é submetido. O indicador geralmente usado também é uma solução aquosa de amido, com o qual pode-se determinar concentrações de iodo em solução de até 2×10^{-7} mol L^{-1} .

O amido é uma substância formada por 2 constituintes macromoleculares lineares, chamados amilose (α -amilose) e amilopectina (β -amilose). Estas substâncias formam complexos de adsorção (complexos de transferência de carga) com o iodo. No caso da amilose, que possui conformação helicoidal, acredita-se que a cor azul intensa seja resultante da adsorção do iodo (na forma I_5^-) nestas cadeias [5]. Já a o complexo iodo-amilopectina produz uma cor violácea, de forma irreversível. Desta forma, o amido solúvel comercializado para uso como indicador deve consistir basicamente da amilose, separada da amilopectina.

A solução de amido, se não preservada convenientemente,

decompõe-se em poucos dias, principalmente por causa de ações bacterianas e os produtos de sua decomposição podem consumir iodo e também interferir nas propriedades indicadoras do amido. A sensibilidade da reação do amido com o iodo diminui com o aumento da temperatura e na presença de álcool etílico e/ou metílico.

Material

Além do material de vidro usualmente encontrado em laboratórios de química, como provetas, béqueres e vidros de relógio, são necessários para o desenvolvimento dos experimentos descritos a seguir, os seguintes equipamentos:

1. Estufa, para secagem do padrão primário a ser utilizado na padronização da solução de tiosulfato;
2. Chapa de aquecimento ou bico de Bunsen, para o aquecimento da água a ser utilizada na preparação das soluções de tiosulfato e amido;
3. Balança analítica;
4. Pipetas Pasteur ou conta-gotas;
5. Erlenmeyers com capacidade para 250 mL ;
6. Buretas com capacidade para 50 mL.

Reagentes

Antes de iniciar a preparação dos experimentos, verifique a disponibilidade dos reagentes:

1. Tiosulfato de sódio penta-hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
2. Carbonato de sódio (Na_2CO_3);
3. Clorofórmio¹; (CHCl_3);
4. Iodato de potássio (KIO_3) ou dicromato de potássio²; ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
5. Iodeto de potássio (KI);
6. Amido solúvel;

7. Ácido sulfúrico concentrado³ (H_2SO_4);
8. Ácido clorídrico concentrado⁴ (HCl) - será usado apenas se a padronização da solução de tiosulfato for feita com dicromato de potássio ;
9. Molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) - será usado apenas na determinação do peróxido de hidrogênio;
10. Ácido acético glacial⁵ (CH_3COOH) - será usado apenas na determinação do hipoclorito de sódio.

Segurança

Preparação de uma solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Dissolver em um litro de água destilada, recentemente fervida e resfriada, 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e adicionar à solução, em seguida, 0,1 g de carbonato de sódio e 3 gotas de clorofórmio [Q-1: Porque na preparação da solução de tiosulfato de sódio recomenda-se adicionar 0,1 g de carbonato de sódio ao meio e evitar a sua exposição à luz?]. Deixar a solução em repouso por um dia antes de padronizar. Pode ser necessário filtrar esta solução antes de padronizá-la, se após o período recomendado existirem sólidos em seu interior.

O tiosulfato de sódio hidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, não pode ser usado como padrão primário, pois não se tem certeza quanto ao seu conteúdo de água, devido à sua natureza higroscópica. Quando anidro, este sal é estável a 120°C durante muito tempo, podendo então, sob estas condições, ser usado como padrão primário.

Preparação da solução de amido 1% m/v

Triturar 0,5 g de amido solúvel em 2 a 3 mL de água e adicionar a suspensão a 50 mL de água quente, sob agitação. Prosseguir o aquecimento até se obter uma solução clara. Esta deve ser filtrada, caso apresente turbidez, após alguns minutos de aquecimento. Deixar a solução resultante resfriar até a temperatura ambiente e proceder sua transferência para um recipiente adequado,

¹ Líquido volátil e tóxico - manipular em capela.

² O dicromato de potássio é um produto tóxico e deve ser manuseado com cuidado. Use luvas e pipete as soluções somente usando bulbo de borracha. Manipular em capela.

³ Produto corrosivo. Use luvas e pipete as soluções somente usando bulbo de borracha. Manipular em capela.

⁴ Produto corrosivo. Use luvas e pipete as soluções somente usando bulbo de borracha. Manipular em capela.

⁵ Produto corrosivo. Use luvas e pipete as soluções somente usando bulbo de borracha. Manipular em capela.

mantendo-o fechado. Devido aos problemas mencionados anteriormente no item “A determinação do ponto final”, recomenda-se usar a solução de amido no mesmo dia do seu preparo. Se isto não for possível, alternativamente, acrescentar três gotas de clorofórmio à ela, ao final da sua preparação.

Usa-se geralmente de 2 a 3 mL desta solução de amido para cerca de 100 mL da solução a ser titulada, e este volume deve ser adicionado ao meio reagente um pouco antes do ponto final. Em iodometria, a descoloração do iodo é uma boa indicação da proximidade do ponto final, o que permite adicionar o indicador no momento adequado.

Padronização da solução de tiosulfato 0,1 mol L⁻¹

Lembrete: O padrão primário, iodato ou dicromato de potássio, a ser utilizado na padronização, deve ser seco previamente em estufa a 120 °C por 2 ½ horas e armazenado em dessecador.

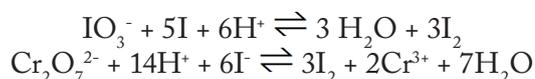
Preparação: Antes de iniciar a padronização da solução de tiosulfato, prepare também a solução de amido, como descrito acima, e 100 mL de uma solução de ácido sulfúrico 1+4 v/v. Estas soluções devem ser utilizadas à temperatura ambiente. Tenha à mão também cerca de 300 mL de água destilada fervida e resfriada à temperatura ambiente.

Padronização: Para padronizar esta solução, pesa-se entre 0,11 e 0,13 g (anotando até ± 0,1 mg) de iodato de potássio puro e seco em estufa a 120 °C por 2 ½ horas (padrão primário). Transfere-se a massa pesada para um erlenmeyer de 250 mL e dissolve-se esta amostra em 50 mL de água previamente fervida e resfriada à temperatura ambiente. Agita-se periodicamente a solução resultante até a dissolução total do iodato adicionado, o que pode demorar alguns minutos. Após a sua dissolução, adiciona-se 2 g de iodeto de potássio e 5 mL de ácido sulfúrico 1+4 v/v. Homogeneizar. Este procedimento deve ser seguido para cada replicata, individualmente, e imediatamente antes de se proceder a titulação.

Utilizando-se uma bureta com capacidade para 50,00 mL, titular a solução resultante com a solução padrão de tiosulfato, sob agitação constante, até que a cor castanha mude para amarelo pálido. Neste ponto, com a ajuda de uma proveta de 5 ou 10 mL, adiciona-se 2 mL de solução de amido (indicador) e continua-se a titulação, lentamente, até a brusca mudança da cor azul para incolor [Q-2: Porque o amido só deve ser adicionado no final da titulação com a solução de tiosulfato?]. Fazer a

padronização em triplicata, observando uma precisão de 0,1%. Como o iodeto pode conter traços de iodato e como o iodo é facilmente oxidável pelo ar, recomenda-se fazer sempre uma prova em branco e corrigir o resultado, se necessário.

Alternativamente pode-se usar dicromato de potássio como padrão primário [1], mas esta reação está sujeita a um maior grau de interferência e pode influenciar os resultados se não for bem conduzida [2]. Neste caso, recomenda-se pesar entre 0,14 e 0,16 g (anotando até ± 0,1 mg) do dicromato de potássio puro e seco a 120 °C por 2 ½ horas (padrão primário). Transfere-se a massa pesada para um erlenmeyer de 250 mL e dissolve-se esta amostra em 50 mL de água previamente fervida, resfriada à temperatura ambiente. Agita-se periodicamente a solução resultante até a dissolução total do dicromato adicionado, o que pode demorar alguns minutos. Adicionar em seguida 2 g de iodeto de potássio e 8 mL de ácido clorídrico concentrado. Homogeneizar e realizar a titulação como no procedimento descrito para a padronização com iodato, observando-se cuidadosamente a viragem da coloração azul, do amido usado como indicador, para verde. Fazer a padronização em triplicata, observando uma precisão de 0,1%. Em meio ácido, estas substâncias reagem com iodeto de acordo com as reações:



As velocidades destas reações aumentam bastante com o aumento da concentração dos íons H⁺, e por isso deve ser feita em solução fortemente ácida. Por outro lado, lembrar que em soluções muito ácidas podem ocorrer erros devido à oxidação do iodeto pelo oxigênio do ar mas, fazendo-se as padronizações pelos procedimentos acima descritos, o erro na concentração final será minimizado. Com os dados obtidos na titulação e considerando-se a estequiometria da reação empregada, calcula-se a concentração da solução de tiosulfato.

Determinação de peróxido de hidrogênio

A determinação iodométrica do teor de peróxido de hidrogênio em amostra de água oxigenada é possível porque o peróxido de hidrogênio reage com íons iodeto em meio ácido, segundo a equação:



Esta reação é muito lenta, mas pode ser catalisada por íons molibdato, MoO_4^{2-} . A ordem de adição dos reagentes deve ser obedecida.

Lembrete: Antes de realizar as determinações, calibre cuidadosamente as pipetas volumétricas a serem utilizadas nas diluições previstas, com erro relativo máximo de 0,1%. Observe atentamente o tempo de escoamento adequado para cada caso. Para uma pipeta de 25,00 mL, o tempo de escoamento deve ser cerca de 25 s [1].

Preparação: Antes de iniciar as determinações, prepare a solução de molibdato de amônio 3% m/v, que será utilizada como catalisador. Este sal de amônio geralmente demora a dissolver. Devido o seu baixo consumo nos experimentos, sugere-se preparar pequenos volumes desta solução, que pode ser utilizada por diversos grupos de alunos. Tenha a mão também um frasco de água oxigenada a 3% m/v (10 volumes), obtido em farmácias, para a quantificação do peróxido de hidrogênio.

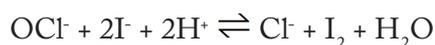
Procedimento: Utilizando-se uma pipeta calibrada de 25 mL, toma-se uma alíquota da amostra de água oxigenada e dilui-se a 500 mL com água destilada, em um balão volumétrico. Homogeneizar e pipetar uma porção de 25,00 mL desta solução, transferindo-se a alíquota para um erlenmeyer de 250 mL. A pipeta utilizada nesta transferência também deve ser calibrada. Caso seja necessário utilizar-se a mesma pipeta empregada anteriormente, deve-se lava-la cuidadosamente com água destilada e em seguida com pequenas porções da solução a ser pipetada.

Com a ajuda de uma proveta, adiciona-se 10 mL de ácido sulfúrico 1+4 v/v, 2 g de iodeto de potássio e 3 gotas de uma solução neutra de molibdato de amônio a 3% m/v ao erlenmeyer contendo a alíquota pipetada. Os reagentes deverão ser adicionados exatamente na ordem acima descrita. Caso esta ordem de adição não seja obedecida a análise resultará errada. Utilizando-se uma bureta com capacidade para 50 mL, titula-se a solução resultante com a solução-padrão de tiossulfato de sódio, até a passagem da cor castanha característica para amarelo pálido. Adicionar 2 mL da solução de amido e titular até a brusca viragem da cor azul para incolor. Anotar o volume de solução de tiossulfato gasto na titulação.

Fazer a determinação em triplicata, considerando que a precisão das medidas deve ser da ordem de 0,1%, ou menor. Calcular a concentração da amostra de H_2O_2 em mol L^{-1} e em % m/v e comparar com o valor declarado na embalagem.

Determinação de hipoclorito em água sanitária

A água sanitária contém usualmente cerca de 2 a 3% de hipoclorito de sódio, além de carbonato de sódio e é claro, água. O componente ativo é o íon hipoclorito (ClO^-), responsável pela ação desinfetante e clareadora da água sanitária. O hipoclorito age com íons iodeto em meio ácido, segundo a equação:



Lembrete: Antes de realizar as determinações, calibre cuidadosamente as pipetas volumétricas a serem utilizadas nas diluições previstas, com erro relativo máximo de 0,1% [1].

Preparação: Tenha à mão um frasco de água sanitária comercial. Lembre-se de que neste experimento o ácido a ser utilizado é o ácido acético [Q-3: Porque na determinação do hipoclorito usa-se preferencialmente o ácido acético?].

Procedimento: Utilizando-se uma pipeta calibrada de 25,00 mL, toma-se uma alíquota da amostra de água oxigenada e dilui-se a 250 mL com água destilada, em um balão volumétrico. Homogeneizar e pipetar uma porção de 25,00 mL desta solução, transferindo-se a alíquota para um erlenmeyer de 250 mL. A pipeta utilizada nesta transferência também deve ser calibrada. Pode-se utilizar a mesma pipeta empregada anteriormente, mas para tal deve-se lava-la cuidadosamente com água destilada e em seguida com pequenas porções da solução a ser pipetada.

Com a ajuda de uma proveta, adiciona-se 10 mL de ácido acético glacial e 2 g de iodeto de potássio ao erlenmeyer contendo a alíquota pipetada. Titula-se imediatamente, sob agitação constante, até a passagem da cor para amarelo pálido. Adiciona-se 2 mL da solução de amido e titula-se até a viragem da cor azul do indicador para incolor. Anotar o volume de solução de tiossulfato gasto na titulação.

Fazer a determinação em triplicata, considerando que a precisão das medidas deve ser da ordem de 0,1%, ou menor. Calcular a concentração de hipoclorito de sódio em mol L^{-1} e a porcentagem em massa de cloro ativo e comparar com o valor declarado na embalagem.

Considerações finais

Os experimentos acima propostos podem ser realizados tanto por alunos de nível técnico como por alunos de graduação, em disciplinas de química geral ou de química analítica básica.

Estes experimentos, incluindo a padronização da solução de tiosulfato de sódio, podem ser conduzidos em um período de 3 a 4 horas de aula no laboratório, desde que a solução de tiosulfato tenha sido previamente preparada pelo pessoal técnico de apoio e os alunos disponham do iodato de potássio seco, a ser usado na sua padronização.

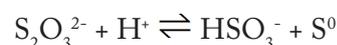
A abordagem a ser adotada no relatório depende do enfoque do curso e da disciplina em que os experimentos estiverem inseridos, mas devem conter necessariamente as equações das semi-reações químicas envolvidas, acompanhadas por todos os cálculos efetuados em laboratório e por uma análise dos resultados.

Referências Bibliográficas

- Baccan, N., de Andrade, J.C., Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.** "Química Analítica Quantitativa Elementar". 2a edição, revista e ampliada (6a Reimpressão, 1999), Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1985. pp. 78 - 84 e 196 - 203.
- Jeffery, G.H., Basset, J., Mendham, J. E; Denney, R.C.** (revisores). "Vogel - Análise Química Quantitativa", 5 a edição, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992. pp 314 - 326.
- Christian, G.D.** "Analytical Chemistry". 5 a edição, Cap. 12, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- Skoog, D.A., West, D.M.; Holler, F.J.** "Fundamentals of Analytical Chemistry". 7 a edição, Saunders College Publishing, Orlando, 1996. pp. 363 - 365 e 381 - 383.
- Teitelbaum, R.C.; Ruby, S.L.; Marks, T.J.** "A resonance Raman/Iodine Mossbauer investigation of the strach-iodine structure. Aqueous solution and iodide vapor preparations", J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102: 3322 - 3328.

Respostas das questões propostas

[Q-1]: As soluções de tiosulfato preparadas com água destilada comum podem sofrer uma reação lenta com íons provenientes da auto-ionização da água, produzindo enxofre e íons bissulfito:

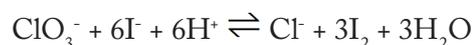


A formação destes produtos pode também ser resultado da ação bacteriana, especialmente se a solução ficar em repouso por muito tempo. Como ambos os processos são minimizados no intervalo de pH entre 9 e 10, recomenda-se a adição de uma pequena quantidade de carbonato de sódio à solução recém-preparada.

Além disso, deve-se também evitar a sua exposição à luz, porque sob estas condições ocorre um aumento na velocidade da reação de decomposição do tiosulfato.

[Q-2]: Uma vantagem do uso de amido como indicador é o seu baixo custo, mas ele apresenta algumas desvantagens: é pouco solúvel em água fria, em soluções muito diluídas apresenta um ponto final pouco seguro e sofre hidrólise em soluções ácidas (acelerada pelo iodo), formando produtos que após reagirem com o amido remanescente em solução, conferem à ela uma coloração avermelhada (irreversível), que mascara o ponto final da titulação. Além disso, se o amido for adicionado precocemente, uma fração do iodo pode ser adsorvida por suas moléculas, resultando na observação de um ponto de viragem incorreto.

[Q-3]: O uso de um ácido forte neste caso pode ser inconveniente se houver decomposição do hipoclorito, produzindo cloratos, que na presença de um excesso de íons H^+ irá reagir lentamente com os íons I^- , liberando iodo, como mostrado na equação abaixo:



Além disso, o uso específico de ácido clorídrico resulta numa reação paralela indesejável, liberando Cl_2 :



Embora o Cl_2 possa ser quantificado através da iodometria, uma boa parte do gás liberado deverá ser perdido e aquele que for titulado não permitirá a quantificação do hipoclorito original, pois teremos duas reações com estequiometrias diferentes ocorrendo competitivamente:

