 <p>Escola Técnica Estadual <b>TIQUATIRA</b></p>	<p><b>Componente Curricular:</b> <b>Tecnologia dos Processos industriais</b></p> <p><b>Prof. Barbosa</b> 4º Módulo de Química Procedimento de Prática Experimental</p>	<p><b>Competências</b> Selecionar e analisar métodos físico-químicos de análise de matéria prima e produtos acabados. Selecionar e utilizar métodos e técnicas de gerenciamento de laboratórios do setor químico. Realizar análises de custo e perda.</p>
---	--	---

## **MÉTODOS ENVOLVENDO O IODO, I<sub>2</sub>**

### **TITULAÇÃO IODOMÉTRICA**

As aplicações do iodo como reagente redox são bastante extensas, principalmente porque:


- (1) o potencial padrão de redução do par I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> é intermediário, e além disso, pode agir como um agente oxidante na forma de I<sub>2</sub>, ou como agente redutor na forma de I<sub>3</sub><sup>-</sup>, e
- (2) o  $E^0_{I_2/I^-}$  é praticamente independente da acidez do meio até pH<8.

O par redox iodo/iodeto pode ser caracterizado pela semi- reação,



indicando que o iodo é um oxidante moderado e o iodeto é um redutor relativamente fraco. O iodo é quantitativamente reduzido a iodeto em meio neutro, por redutores moderadamente fortes, como Sn(II), H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e o iodeto é quantitativamente oxidado a iodo por oxidantes moderados ou fortes, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> e ClO<sup>-</sup>.

Há dois modos analíticos na aplicação na química do iodo em titulações de oxidação-redução. O primeiro envolve o uso de solução padrão de iodo diretamente como titulante em meio levemente ácido ou levemente básico. Esta técnica é classificada de método iodimétrico, também denominada iodimetria. No segundo modo, o iodeto é utilizado como redutor, e o iodo liberado na reação associada, é titulado em meio neutro ou levemente ácido com um redutor, usualmente uma solução padronizada de tiosulfato de sódio. Tal técnica é classificada como método iodométrico ou denominada iodometria. Os dois grupos de métodos estão baseados (a) no fato de que o iodo na presença de iodeto produz o íon triiodeto.

 <p>Escola Técnica Estadual <b>TIQUATIRA</b></p>	<p><b>Componente Curricular:</b> <b>Tecnologia dos Processos industriais</b></p> <p><b>Prof. Barbosa</b> 4º Módulo de Química Procedimento de Prática Experimental</p>	<p><b>Competências</b> Selecionar e analisar métodos físico-químicos de análise de matéria prima e produtos acabados. Selecionar e utilizar métodos e técnicas de gerenciamento de laboratórios do setor químico. Realizar análises de custo e perda.</p>
---	--	---




(b) no par redox tiiodeto/iodeto,



Pelo fato do potencial de redução ser relativamente baixo, poucas substâncias são oxidadas pelo iodo, daí a existência de poucos métodos iodimétricos. Por outro lado, muitas espécies são capazes de oxidar o iodeto a iodo, resultando numa ampla variedade de métodos indiretos ou iodométricos, onde a espécie de interesse é quantitativamente reduzida em excesso de solução de iodeto liberando o eqüivalente em iodo, e esse é dosado por titulação com uma solução padrão de um redutor. O método iodométrico é mais vantajoso porque o iodo é gerado *in situ* evitando perdas por volatilização, pois o iodo é facilmente sublimável.

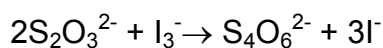
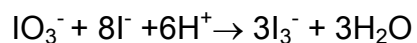
O tiosulfato de sódio é o redutor mais empregado como titulante no iodo gerado nas metodologias iodométricas. Normalmente as soluções são preparadas a partir do sal pentahidratado,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (PF = 248,18g/mol), e devem ser posteriormente padronizadas, pois este sal não se enquadra como um padrão primário. Normalmente as soluções devem ser preparadas com água destilada previamente fervida para eliminar o  $CO_2$  dissolvido e também prevenir a decomposição do tiosulfato por bactérias. É de praxe adicionar algumas gotas de clorofórmio que funciona como um eficiente preservativo. Além disso, cerca de no máximo 0,1g/L de  $Na_2CO_3$  é adicionada para garantir uma leve alcalinidade na solução, pois íon  $S_2O_3^{2-}$  se decompõe em meio ácido, catalisado pela ação da luz, liberando enxofre coloidal e conferindo uma turbidez na solução. Por outro lado, hidróxidos de metais alcalinos,  $Na_2CO_3 > 0,1 \text{ g L}^{-1}$  e bórax, não devem ser adicionados, pois tendem a acelerar a decomposição sob ação do oxigênio

→

 <p>Escola Técnica Estadual <b>TIQUATIRA</b></p>	<p><b>Componente Curricular:</b> <b>Tecnologia dos Processos industriais</b></p> <p><b>Prof. Barbosa</b> 4º Módulo de Química Procedimento de Prática Experimental</p>	<p><b>Competências</b> Selecionar e analisar métodos físico-químicos de análise de matéria prima e produtos acabados. Selecionar e utilizar métodos e técnicas de gerenciamento de laboratórios do setor químico. Realizar análises de custo e perda.</p>
---	--	---


atmosférico:  $S_2O_3^{2-} + 2O_2 + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+$ . Assim, a solução deve ser armazenada em frasco escuro (âmbar) logo após a preparação.

Normalmente as soluções de tiosulfato são padronizadas pelo método iodométrico, utilizando como padrão primário bromato de potássio,  $KBrO_3$  ou iodato de potássio  $KIO_3$ . Estes sais, em meio moderadamente acidulado com ácido sulfúrico, oxidam quantitativamente o iodeto a triiodeto, e este é titulado com a solução de tiosulfato padronizada:



O dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$  pode ser utilizado como padrão primário para a padronização indireta do tiosulfato, da mesma forma que o bromato e o iodato. Porém, em meios moderadamente ácidos a reação de geração de iodo (triiodeto) não é instantânea, sendo necessário um meio de elevada acidez, concomitantemente aumentando o risco da oxidação do iodo formado pelo oxigênio atmosférico. Resultados precisos e reprodutíveis podem ser obtidos ajustando a acidez de um volume conhecido de solução padrão  $K_2Cr_2O_7$  com HCl  $0,2 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionando KI a 2,0%(m/v). Deixa-se a mistura em repouso por 5 – 10 minutos no escuro para garantir a geração quantitativa de triiodeto, antes da titulação com o tiosulfato.

Nas titulações iodimétricas e iodométricas, o amido é utilizado como indicador sensível, pois forma um complexo com  $I_2$  de coloração azul intensa, e mesmo numa concentração de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , o iodo pode ser detectado. O denominado amido solúvel é encontrado comercialmente e se dispersa facilmente em água. Por outro lado, o complexo amido- $I_2$  é relativamente pouco solúvel, e portanto, nas titulações iodométricas o indicador deve ser adicionado na solução do analito um pouco antes do ponto de equivalência, onde a concentração do iodo

 <p>Escola Técnica Estadual <b>TIQUATIRA</b></p>	<p><b>Componente Curricular:</b> <b>Tecnologia dos Processos industriais</b></p> <p><b>Prof. Barbosa</b> 4º Módulo de Química Procedimento de Prática Experimental</p>	<p><b>Competências</b> Selecionar e analisar métodos físico-químicos de análise de matéria prima e produtos acabados. Selecionar e utilizar métodos e técnicas de gerenciamento de laboratórios do setor químico. Realizar análises de custo e perda.</p>
---	--	---

é baixa. Uma vez que o amido é susceptível ao ataque por microorganismos, é recomendável preparar a solução no dia da análise. Normalmente prepara-se solução de amido solúvel a 0,5 – 1,0%(m/v) e adiciona-se ácido bórico como preservativo, para prolongar o tempo de vida útil.

Nesta prática será feita a dosagem de **cloro-ativo** numa amostra de alvejante a base de hipoclorito de sódio ou cálcio, a famosa *água sanitária*, de uso doméstico e em lavanderias. No tratamento de água de piscina, utiliza-se o hipoclorito de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  misturado com cloreto de cálcio básico,  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

O constituinte ativo responsável pelo efeito alvejante e algicida, é o íon hipoclorito, o qual é instável em meio ácido. Por exemplo, sob ação de ácido clorídrico, ocorre a liberação de cloro:  $\text{OCl}^- + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . O **cloro-ativo** de uma solução alvejante é a quantidade de cloro que pode ser liberado sob ação de ácido diluído, sendo expresso em %(m/v). No caso de amostras sólidas, em %(m/m). Portanto, por análise química do conteúdo de hipoclorito, calcula-se por estequiometria a concentração em termos da porcentagem de **cloro-ativo** da amostra, e *vice-versa*. Esta forma de expressar o teor de hipoclorito já se tornou corriqueira e está normatizada como padrão de qualidade de alvejantes a base de hipoclorito.

## QUESTIONÁRIO

1. Para que os aspectos e procedimentos experimentais sejam bem assimilados, é importante compreender o significado dos termos seguintes. Descreva cada um.

Reação de oxi-redução

Potenciais de eletrodo

Estequiometria


Titulação de retorno

Titulações redox

Equação de Nernst

Indicadores redox

Titulação “em branco”


 <p>Escola Técnica Estadual <b>TIQUATIRA</b></p>	<p><b>Componente Curricular:</b> <b>Tecnologia dos Processos industriais</b></p> <p><b>Prof. Barbosa</b> 4º Módulo de Química Procedimento de Prática Experimental</p>	<p><b>Competências</b> Selecionar e analisar métodos físico-químicos de análise de matéria prima e produtos acabados. Selecionar e utilizar métodos e técnicas de gerenciamento de laboratórios do setor químico. Realizar análises de custo e perda.</p>
---	--	---

Padrão primário redox

2. Escreva as reações envolvidas na prática.
3. Qual a diferença entre iodimetria e iodometria? Em qual técnica, iodimetria ou iodometria, o indicador goma de amido não é adicionado até um pouco antes do ponto de equivalência? Por que?
4. Pesquise um pouco sobre o complexo amido-iodo.

### PRÁTICA

1. *Preparação da solução de amido a 1%(m/v):* Prepare uma pasta contendo 0,5 g de amido solúvel e um pouco de água e adicione em 50 mL de água destilada em ebulição sob agitação até completa dissolução. Deixe a solução esfriar e adicione 1 g de iodeto de potássio e dissolva. Manter a solução num frasco de vidro escuro fechado. Nas titulações iodométricas, cerca de 1 a 2 mL da solução indicadora da amido a 1% são adicionadas, quando a titulação estiver próxima do ponto de equivalência, o qual é indicado pelo descoloramento da solução.
2. *Preparação da solução de tiosulfato de sódio  $\cong 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ :* O tiosulfato de sódio pentahidratado,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PF = 248,18 g/mol) é encontrado no comércio especializado com elevado grau de pureza, porém, há dúvidas quanto ao exato conteúdo de água de hidratação presente, além de ser levemente higroscópico. Estes aspectos não permitem utilizá-lo como padrão primário, daí a necessidade de padronizá-lo. Suas soluções são tradicionalmente usadas nas metodologias iodométricas, pois é um bom reagente redutor na titulação do iodo liberado, conforme mencionado anteriormente.
3. *Preparação da solução padrão de iodato de potássio:* Pesar com precisão 0,43 – 0,45 g de iodato de potássio,  $\text{KIO}_3$  (PF = 214,0 g/mol), puro e previamente seco em estufa a 110 °C por duas horas, e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL contendo cerca de 50 mL de água destilada

 <p>Escola Técnica Estadual <b>TIQUATIRA</b></p>	<p><b>Componente Curricular:</b> <b>Tecnologia dos Processos industriais</b></p> <p><b>Prof. Barbosa</b> 4º Módulo de Química Procedimento de Prática Experimental</p>	<p><b>Competências</b> Selecionar e analisar métodos físico-químicos de análise de matéria prima e produtos acabados. Selecionar e utilizar métodos e técnicas de gerenciamento de laboratórios do setor químico. Realizar análises de custo e perda.</p>
---	--	---

previamente fervida. Agitar para dissolver o sólido, completar o volume e homogeneizar. Calcular a concentração molar do sal na solução.

4. *Padronização da solução de tiosulfato de sódio a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$* : Coloque a solução de tiosulfato de sódio numa bureta de 25 mL previamente limpa e pré-lavada com a própria solução. Em três erlenmeyers rotulados coloque: 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  e 10,0 mL (com pipeta volumétrica) da solução padrão de  $\text{KIO}_3$  e agite para homogeneizar. Em seguida, somente no primeiro erlenmeyer, adicione 10 mL da solução de KI 10%(m/v), agite para homogeneizar e inicie a adição do titulante até a solução ficar quase incolor. Nesse ponto adicione 2 mL da solução indicadora de amido e continue a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Anote o volume. Proceder da mesma forma os demais erlenmeyers. Calcular a média dos volumes e, baseado na estequiometria das reações envolvidas, determinar a concentração molar da solução de tiosulfato de sódio.

**5. Determinação iodométrica do cloro-ativo em alvejante comercial.**

- Pipetar uma alíquota de 5,0 mL da amostra e transferir para um balão volumétrico de 100 mL contendo cerca de 50 mL de água destilada.
- Agite, complete o volume até a marca e homogeneize.
- Num erlenmeyer de 150 mL adicionar: 30 mL de água destilada, 10 mL de KI 10% (m/v) e 10 mL (com pipeta volumétrica) da solução da amostra. Em seguida adicione, mediante uma pipeta graduada ou proveta, 5mL de ácido acético glacial, homogeneizar
- Iniciar a titulação com tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até a solução ficar quase incolor. Neste ponto adicione 1 mL da solução de amido 1% e continue a titulação até a solução ficar incolor. Anote o volume de equivalência.
- Efetuar pelo menos mais duas titulações e com o valor médio, calcular o teor percentual de cloro-ativo na amostra original do alvejante.
- Comparar com o rótulo das amostras utilizadas.