

Permanganometria e suas peculiaridades

Vinícius Queiroz Dias



1 Princípio da Técnica

A permanganometria é uma técnica analítica que envolve o princípio da titulação redox e visa determinar e quantificar um analito redutor utilizando, nesse caso, o permanganato de potássio ($KMnO_4$), que é um oxidante forte de cor violeta intenso.

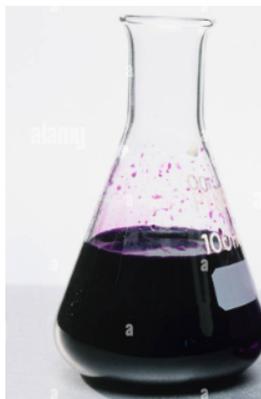
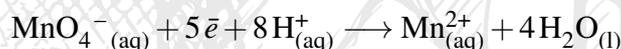


Figura 1: Solução concentrada de permanganato de potássio

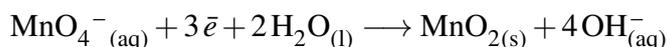
2 Semirreações de redução do permanganato

2.1 Semirreação de redução em meio ácido



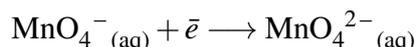
Em meio ácido, a redução do íon permanganato leva à formação do cátion divalente do manganês. Esse fenômeno pode ser observado pela transição de cores em solução, de violeta intenso para incolor.

2.2 Semirreação de redução em meio neutro ou razoavelmente básico



Em meio neutro ou básico, a redução do permanganato forma o dióxido de manganês, um sólido escuro.

2.3 Semirreação de redução em meio fortemente básico

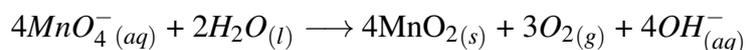


Nessas condições, a reação produz o íon manganato, que é **verde** em solução aquosa.

3 Preparação e padronização

3.1 Preparação

Como o permanganato é um forte agente oxidante, a água é prontamente oxidada em sua presença, o que faz com que soluções recém preparadas estejam contaminadas com MnO_2 ;



Essa reação é lenta em condições normais, mas é catalisada pela presença de luz, Mn^{2+} , calor, ácidos e bases e pelo próprio dióxido de manganês.

OBS: o consumo do permanganato também está associado às impurezas orgânicas contidas na água destilada

Então, alguns cuidados devem ser tomados durante o preparo. Após dissolver o permanganato de potássio em água destilada, um filtro de vidro sinterizado pode ser utilizado para retirar o MnO_2 acumulado. Filtros de papel devem ser evitados, já que contém matéria orgânica. Enfim, o filtrado deve ser guardado em um frasco de vidro escuro, para evitar que o dióxido de manganês seja formado.



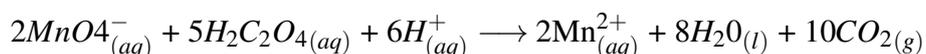
Figura 2: Vidro sinterizado

3.2 Padronização

Apesar de ser amplamente utilizado no laboratório, o permanganato de potássio não é um padrão primário, em razão dos fenômenos previamente discutidos envolvendo a sua certa instabilidade em meio aquoso. Portanto, a solução com o reagente deve ser padronizada antes de ser utilizada nos experimentos de volumetria de oxirredução.

Para este fim, utiliza-se amplamente o oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$).

Para a titulação, a solução de oxalato deve ser preparada pela dissolução do sal seco previamente pesado em um erlenmeyer em meio ácido (H_2SO_4 1M). Após o preparo, a solução deve ser aquecida até os $80^\circ C$ e a titulação deve ser feita ainda a quente;



*OBS*₁: Nesse processo, a bureta deve ser preenchida com o permanganato de potássio.

*OBS*₂: A reação apresenta um aspecto cinético, a autocatálise, promovida pelo íon Mn^{2+} .



Figura 3: Mistura reacional após adição das primeiras gotas



Figura 4: Mistura reacional após adição das últimas gotas antes do ponto final

Como o produto de redução é incolor e o titulante é colorido, o ponto final da titulação pode ser identificado pela cor violeta persistente na solução, sem o auxílio de um indicador.

4 Aplicações

Enfim, algumas aplicações dessa técnica no laboratório podem ser encontradas na tabela abaixo:



Espécies analisadas	Reação de oxidação	Observações
Fe^{2+}	$Fe_{(aq)}^{2+} \longrightarrow Fe_{(aq)}^{3+} + \bar{e}$	A titulação é feita em H_2SO_4 1M ou em HCl 1M contendo Mn^{2+} , H_3PO_4 e H_2SO_4 . O Mn^{2+} inibe a oxidação do Cl^- pelo permanganato e o ácido fosfórico complexa os íons ferro (III) para evitar a formação dos complexos cloreto- Fe^{3+} amarelos.
Br^-	$2Br_{(aq)}^- \longrightarrow Br_{2(g)} + \bar{e}$	Titula-se em H_2SO_4 fervente para remover o $Br_{2(g)}$.
H_2O_2	$H_2O_{2(aq)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2\bar{e}$	Titula-se em H_2SO_4 1M.
Oxalatos insolúveis	$H_2C_2O_{4(aq)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2\bar{e}$	O oxalato do metal é precipitado, dissolvido em meio ácido e titulado.
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2Fe_{(aq)}^{2+} + 2H_{(aq)}^+ \longrightarrow 2Fe_{(aq)}^{3+} + 2HSO_{4(aq)}^-$	O peroxodissulfato é adicionado a um excesso de Fe^{2+} padrão contendo H_3PO_4 . O Fe^{2+} que não reagiu é titulado com permanganato.