

ELETROGRAFIA: REVISITANDO UMA TÉCNICA PARA ANÁLISES QUALITATIVAS

Ivan G. Souza

Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina

Joaquim A. Nóbrega, Francisco J. Krug e Henrique Bergamin F²

Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo – C. Postal 96 – 13400 – Piracicaba

Recebido em 27/07/89

Electrography was first employed for qualitative analysis 60 years ago. Nowadays only a few laboratories are using this technique, despite its inherent good characteristics for analytical purposes: simple, fast and inexpensive. In this sense electrographic cells can be home-made and employed in analytical experiments, not only for an evaluation of the chemical composition of a sample, but also for teaching. Discussions involving the use of organic analytical reagents, selectivity, electrodisolution of metals and alloys, Faraday's laws and so on, may be illustrated by the use of electrographic experiments. In this paper, some results obtained by electrolysis of alloys and steels are presented. Aspects related with chemical teaching are emphasized.

INTRODUÇÃO

Na tarefa de definir um procedimento para execução de uma análise quantitativa, o conhecimento da história da amostra é indispensável ao analista. A origem do material, a técnica de amostragem e preservação, a composição esperada e o destino dos resultados são informações fundamentais para tomada de decisões metodológicas. Na ausência destas informações, testes qualitativos fornecerão subsídios para a definição de uma estratégia analítica.

A técnica espectrográfica possibilita rápida obtenção da impressão digital de uma amostra. Contudo, nesta situação a relação custo-benefício encontra-se desbalanceada. Emprega-se uma instrumentação de custo relativamente elevado visando à consecução de dados qualitativos.

Neste contexto o analista teria como alternativa a aplicação da eletrografia, sendo esta uma técnica de baixo custo e fácil implantação.

A técnica eletrográfica foi proposta independentemente por Glazunov e por Fritz em 1929. Segundo Lingane¹ os objetivos destes autores eram distintos. Fritz visava à determinação da sensibilidade de testes de toque e empregou a eletrólise para transferir quantidades conhecidas de íons metálicos para um suporte adequado. Glazunov, por outro lado, utilizou a eletrodissolução para estudar a macroestrutura de superfícies metálicas.

A eletrografia baseia-se na eletrodissolução anódica da amostra sólida condutora sob aplicação de tensão adequada até que ocorra passagem de corrente. O catodo é constituído por qualquer material condutor (e.g. cobre, latão, alumínio, grafite...). Durante a eletrólise interpõe-se entre o anodo e o catodo um papel de filtro umedecido com eletrólito. O papel de filtro tem três funções:

- (1) suporte físico para o eletrólito;
- (2) suporte para os íons metálicos eletrodissolvidos e
- (3) isolamento físico entre o anodo e o catodo.

Não se encontram na literatura moderna na área de química analítica textos referentes à técnica eletrográfica. Entretanto, artigos mais antigos são relevantes referências para o estudo da eletrografia.

Em 1942 Hunter et alii² apresentaram excelente trabalho sobre a aplicação de procedimentos eletrográficos para a análise de superfícies. Posteriormente, Monk³ apresentou uma breve revisão sobre o desenvolvimento da eletrografia. Clark e Hale⁴ recomendaram testes qualitativos para a identificação de ligas e aços inoxidáveis empregando procedimento eletrográfico.

Hermance e Wadlow⁵, em texto abrangente, realizaram discussão sobre a eletrografia. Estes autores apresentaram bibliografia ampla e organizada conforme as aplicações e os materiais analisados.

Em comunicação apresentada no 1º Encontro Nacional de Química Analítica (PUC/RJ – novembro/1982), José A. P. Itabirano e João A. Medeiros enfocaram a caracterização de ligas metálicas por eletrografia e cromatografia de papel.

ELETROGRAFIA E O ENSINO DE QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

A disciplina química analítica qualitativa é fundamental para a formação do analista. Aspectos cinéticos e termodinâmicos das reações, uso de reagentes orgânicos, seletividade, mascaramento e outros conceitos básicos podem ser devidamente assimilados pelo aluno através de experimentos de baixo custo.

Em clássico livro-texto sobre testes de toque, Feigl e Anger⁶ discutiram resumidamente o uso da eletrografia como procedimento de abertura para a análise qualitativa de amostras sólidas condutoras.

Livros-texto usualmente empregados em cursos de análise instrumental ou não apresentam a técnica eletrográfica (e.g. Bassett et alii⁷), ou discutem sinteticamente esta técnica (e.g. Willard et alii⁸).

Acredita-se que poderia ser didaticamente vantajoso resuscitar a eletrografia nos currículos escolares. Além de viabilizar a rápida liberação de íons metálicos em suporte adequado para a execução de testes qualitativos, a técnica eletrográfica possibilitaria introduzir ao aluno as leis de eletrólise de Faraday e aspectos relacionados com o comportamento anódico de metais e suas ligas. A detecção dos produtos de eletrólise seria

executada através das clássicas reações usualmente empregadas em química analítica qualitativa^{9,10}.

MATERIAL E MÉTODOS

A composição das amostras metálicas utilizadas está apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 - Teores de ferro, cromo, molibdênio e níquel nas amostras metálicas.

| AMOSTRA | % Fe | % Cr | % Ni | % Mo |
|---------|------|-------|-------|-------|
| 1 | 94,0 | <0,01 | <0,02 | 5,6 |
| 2 | 7,8 | 10,3 | 81,7 | <0,01 |
| 3 | 0,7 | 21,2 | 77,8 | <0,01 |
| 4 | 79,8 | 16,1 | 2,16 | 0,69 |
| 5 | 70,3 | 17,6 | 8,70 | 2,21 |

A unidade de eletrodissolução anódica foi construída em acrílico conforme o desenho apresentado na Figura 1. Uma fonte de corrente temporizada também foi construída.

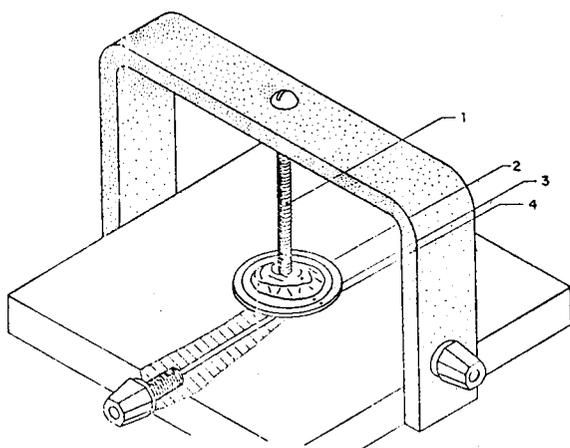


Figura 1. Unidade de eletrodissolução anódica para experimentos eletrográficos: 1. cobre; 2. amostra (anodo); 3. papel de filtro; 4. latão (catodo).

As seguintes soluções eletrolíticas foram preparadas:

- 1M KCl + 0,1M HCl;
- 1M KNO₃ + 0,1M HNO₃ e
- 1M K₂SO₄ + 0,1M H₂SO₄.

Os reagentes empregados para detecção dos cátions eletrodissolvidos estão apresentados na Tabela 2. As soluções foram preparadas em água destilada-deionizada, exceto quando mencionado.

TABELA 2 - Reagentes para detecção qualitativa dos cátions Fe²⁺, Fe³⁺, (Cr₂O₇²⁻), (MoO₄²⁻) e Ni²⁺ eletrodissolvidos.

| CATION | REAGENTES |
|---|---|
| Fe ²⁺ | 0,25% m/v 1,10-fenantrolina |
| Fe ³⁺ | 1% m/v tiocianato de potássio |
| (Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 0,05% m/v difenilcarbazida em 4% v/v acetona |
| (Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 3% v/v peróxido de hidrogênio |
| MoO ₄ ²⁻ | 1% m/v tiocianato de potássio |
| | 5% m/v cloreto estano em 5 M ácido clorídrico |
| Ni ²⁺ | 1% m/v dimetilglioxima |
| | 30% m/v ácido tartárico |

PROCEDIMENTO

Umedecia-se um papel de filtro (Whatman Nº 1) com solução eletrolítica e colocava-se o papel de filtro embebido entre o anodo (amostra metálica) e o catodo. Aplicava-se uma tensão permitindo passagem de corrente elétrica constante durante intervalo de tempo programado. As condições de eletrólise são adotadas conforme a massa de íons que deve ser eletrodissolvida em função da sensibilidade dos testes qualitativos a serem efetuados. Para os experimentos realizados aplicou-se uma corrente de 200 mA durante 16 s. Os produtos anodicamente dissolvidos foram determinados gotejando-se solução de reagentes colorimétricos seletivos no papel de filtro.

Utilizou-se 1,10-fenantrolina para detecção de Fe²⁺ e tiocianato de potássio para detecção de Fe³⁺.

Íons Cr₂O₇²⁻ foram determinados com difenilcarbazida. Estes íons também foram detectados através do procedimento recomendado por Hunter et alii². O teste foi conduzido adicionando-se gotas de peróxido de hidrogênio à mancha amarela dos produtos de eletrólise. A mudança de tonalidade para azul escuro confirmaria a formação de Cr₂O₇²⁻ como produto de eletrólise.

Íons MoO₄²⁻ foram detectados com tiocianato de potássio. Cloreto estano foi empregado como redutor desenvolvendo coloração avermelhada.

Empregando-se o teste proposto por Clark e Hale⁴, detectou-se Ni²⁺. Após eletrólise, gotejava-se solução de dimetilglioxima e ácido tartárico no papel de filtro. Em atmosfera de amônia, o desenvolvimento de uma coloração vermelha confirmaria a presença de Ni²⁺.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

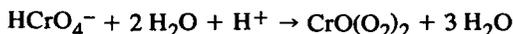
Após a eletrodissolução anódica da amostra executaram-se os testes qualitativos empregando reagentes adequados. Segundo Hunter et alii² nem todos os reagentes colorimétricos, geralmente usados na análise qualitativa de soluções, podem ser utilizados com sucesso em testes eletrográficos. Assim, o emprego de reações que requerem aquecimento é limitado e, além disso, a introdução do reagente no papel de filtro previamente à eletrólise é desaconselhável devido à possibilidade de decomposição do reagente durante a aplicação de corrente elétrica. Estes autores também salientaram que reações de formação de precipitados coloridos são de pouca utilidade na eletrografia porque a coloração destes produtos insolúveis é pouco nítida no papel de filtro. Ressalte-se ainda que separações químicas ou mecânicas são executadas mais dificilmente sobre a superfície do papel de filtro.

Para a amostra 1 apenas íons Fe²⁺ e MoO₄²⁻ foram detectados quando o eletrólito era composto de cloreto de potássio + ácido clorídrico. Considerando-se que o reagente colorimétrico foi adicionado imediatamente após a eletrólise, provavelmente a quantidade de íons Fe³⁺ gerados pela oxidação de Fe²⁺ causada pelo oxigênio atmosférico ainda não era suficiente para detecção com tiocianato. Para os outros eletrólitos, além de Fe²⁺, íons Fe³⁺ também foram detectados. Estes resultados possibilitam discutir com os alunos o mecanismo de eletrodissolução anódica do ferro originando íons ferroso¹¹ e a ação oxidante dos ácidos nítrico e sulfúrico originando íons férrico.

Para a amostra 2 foram detectados íons Fe²⁺, Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻ e Ni²⁺. Íons Fe²⁺ não foram detectados nos eletró-

litos compostos de nitrato de potássio + ácido nítrico e sulfato de potássio + ácido sulfúrico. Conforme discussão que será posteriormente apresentada, íons Fe^{2+} eletrodissolvidos podem ser oxidados pelo oxigênio atmosférico, pelos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ simultaneamente eletrodissolvidos e, ainda, pelo eletrólito oxidante.

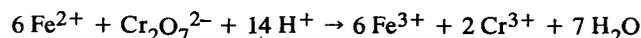
A detecção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com peróxido de hidrogênio, que converte a mancha amarela dos produtos de eletrólise para uma coloração azul escura, possibilita apresentar a interessante reação entre soluções ácidas de dicromato e este oxidante:



Conforme Cotton e Wilkinson¹² a espécie azul escura formada decompõe-se facilmente originando íons Cr^{3+} .

Para a amostra 3 foram detectados íons Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e Ni^{2+} em todos os eletrólitos empregados. Apesar da elevada sensibilidade do reagente 1,10-fenantrolina, íons Fe^{2+} não foram detectados. Este resultado possibilita introduzir uma discussão sobre os processos de óxido-redução que podem ocorrer entre os produtos de eletrólise. Neste caso específico, íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxidam Fe^{2+} a Fe^{3+} , reduzindo-se a Cr^{3+} . Este processo redox envolvendo os produtos de eletrólise foi previamente observado por Hunter e alii² em experimentos eletrográficos utilizando amostras de aço austenítico. Estes processos secundários que podem ocorrer entre os produtos de eletrólise estão intrinsecamente relacionados com a composição química da amostra metálica, condições de eletrólise e a estequiometria dos processos de óxido-redução envolvidos.

Pelo resultado obtido para a amostra 1 pode-se concluir que ferro foi eletrodissolvido como Fe^{2+} . Para esta amostra íons Fe^{3+} foram detectados somente quando se umedecia o papel de filtro com eletrólito oxidante. Entretanto, para a amostra 3 detectou-se ferro somente no estado mais oxidado, independentemente do eletrólito empregado. Além disso, para esta amostra observou-se que cromo foi eletrodissolvido como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Desta forma, nas condições de eletrólise adotadas, ferro e cromo foram eletrodissolvidos como Fe^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Estas espécies geradas simultaneamente por eletrodissolução reagem espontaneamente gerando Fe^{3+} e Cr^{3+} :



Considerando-se que, em meio não oxidante, íons Fe^{3+} não foram detectados entre os produtos de eletrólise da amostra 1 e foram detectados para a amostra 2, estes resultados evidenciam a ocorrência do processo redox acima mencionado. A extensão desta reação é dependente da razão entre as concentrações de ferro e cromo presentes na liga metálica e da estequiometria da reação. Se a concentração de cromo está em excesso em relação à concentração de ferro, provavelmente apenas íons Fe^{3+} serão detectados (e.g. amostra 3). Porém, se o ferro estiver em excesso na liga, provavelmente íons Fe^{2+} e Fe^{3+} serão detectados (e.g. amostras 4 e 5 em eletrólito não oxidante).

Contudo, estas previsões fundamentadas em aspectos puramente termodinâmicos podem falhar na previsão dos possíveis produtos de eletrólise. Assim, para a amostra 2, que possui

uma concentração de cromo suficiente para oxidar 30,9% de ferro, detectaram-se íons Fe^{2+} entre os produtos de eletrólise em meio de cloreto de potássio + ácido clorídrico. Este resultado experimental implica que, para a correta previsão dos possíveis produtos de eletrólise, fatores cinéticos também devem ser considerados.

Para as amostras 4 e 5 será apenas salientada a detecção de MoO_4^{2-} em presença de Fe^{3+} utilizando-se tiocianato de potássio como reagente colorimétrico. Após a adição de 3 gotas deste reagente ao papel de filtro, observou-se a formação de uma intensa coloração vermelha. Esta coloração evidencia a formação do complexo entre Fe^{3+} e SCN^- . Em seguida, adicionou-se solução de cloreto estano em meio clorídrico à mancha vermelha e observou-se o desaparecimento desta coloração e o contínuo aparecimento de uma coloração laranja (reação de complexação entre Mo^{3+} e SCN^-). Observe-se que Sn^{2+} é adequado para reduzir íons Fe^{3+} a Fe^{2+} mesmo quando a espécie oxidada está complexada com tiocianato.

Apesar da simplicidade da técnica eletrográfica, acredita-se que esta possui características que a tornam útil no ensino de química analítica qualitativa. Além dos aspectos ressaltados, o instrutor poderá realizar discussões relacionadas com as leis de eletrólise de Faraday, a massa total eletrodissolvida e a sensibilidade dos reagentes colorimétricos, o comportamento anódico de metais e ligas metálicas e a análise superficial de eletrodepósitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP, CNPq, CAPES-PICD e FAPESP pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

1. Lingane, J. J.; "Electroanalytical Chemistry", Interscience Publishers, New York, (1953).
2. Hunter, M. S.; Churchill, J. R.; Mears, R. B.; *Metal Progress* (1942) 42, 1070.
3. Monk, P. R.; *Analyst* (1953) 78, 141.
4. Clark, G. C.; Hale, E. E.; *Analyst* (1953) 78, 145.
5. Hermance, H. W.; Wadlow, H. V.; "Electrography and Electrospot Testing", in: "Standards Methods of Chemical Analysis: Instrumental Methods"; Part A, v.3, 6th ed., F. J. Welcher ed.; D. Van Nostrand, New York (1966).
6. Feigl, F.; Anger, V.; "Spot Tests in Inorganic Analysis", Elsevier, Amsterdam (1972).
7. Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; Mendham, J.; "Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa", Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1981).
8. Willard, H.; Merritt Jr., L.; Dean, J.; "Análise Instrumental", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1979).
9. Cheng, K. L.; Ueno, K.; Imamura, T.; "Handbook of Organic Analysis Reagents", CRC Press, Boca Raton (1982).
10. Vogel, A. I.; "Química Analítica Qualitativa", Mestre Jou, São Paulo (1981).
11. Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N.; "Modern Electrochemistry - An Introduction to an Interdisciplinary Area" v.2, Plenum Press, New York (1977).
12. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; "Química Inorgânica", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1982).