

# Desenvolvimento e Validação de uma Célula Eletrolítica de Baixo Custo para Quantificação de Cobre em Bijuteria: Uma Proposta de Experimento para o Ensino de Química Analítica Instrumental

## *Development and Validation of a Low Cost Electrolytic Cell for Quantifying Copper in Jewelry: an Experimental Proposal for Teaching Analytical Instrumental Chemistry*

Maria Eduarda F. de Faria,<sup>a</sup> Fernando de Melo Cruz,<sup>a</sup> Gabriel Villar,<sup>a</sup> Luís Antônio da Silva,<sup>a</sup> Valéria A. Alves<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Departamento de Química, Unidade 3 da Univerdecidade, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

\*E-mail: [valeria.alves@ufm.edu.br](mailto:valeria.alves@ufm.edu.br)

Recebido em: 19 de Outubro de 2022

Aceito em: 23 de Maio de 2023

Publicado online: 1 de Agosto de 2023

The quantitative determination of Cu in solution by electrodeposition on Pt electrode using instrumentation is a classic experiment in Instrumental Analytical Chemistry, to introduce the fundamentals of electrogravimetry. However, this practice cannot always be performed, given the high cost of Pt electrodes, which are generally not available in academic institutions. In this work, an alternative system was developed and validated. The Pt electrodes were replaced by a graphite rod extracted from an exhausted battery (anode) and copper, obtained from scraps of copper pipes from a refrigeration system (cathode). The deposition yields of the conventional (using Pt electrodes) and alternative systems were  $100.6 \pm 1.0\%$  and  $96.31 \pm 2.64\%$ , respectively. The alternative system was applied to determine the percentage of Cu (m/m) in a jewelry sample, obtaining  $90.56 \pm 1.37\%$ . This work brings contributions to the works in the literature, where the efficiency of the alternative system is compared with that of the conventional system, and the pair of electrodes used as cathode and anode has not yet been used for Cu electrodeposition. The experiment was planned where the electrolysis time is approximately 1.5 h, and contributes to the economy of electric energy consumption and with the environment.

**Keywords:** Electrogravimetry; analytical electrochemistry; electroanalytical method; quantitative analysis; teaching electrochemistry.

## 1. Introdução

A determinação quantitativa de cobre em solução por eletrodeposição do metal sobre eletrodo de platina usando instrumentação trata-se de um experimento clássico nos livros textos de Química Analítica Instrumental, para introdução dos fundamentos da técnica denominada eletrogravimetria.<sup>1,2</sup> Não obstante, infelizmente, a prática correspondente a esse conteúdo nem sempre pode ser executada nos laboratórios, dado o alto custo dos eletrodos de platina, os quais nem sempre estão disponíveis nas Instituições de Ensino Superior.<sup>3</sup> É importante ressaltar que, para utilizar a técnica de eletrogravimetria, o profissional da área de Química deve ter adquirido competências e habilidades referentes aos conteúdos de Gravimetria e de Eletroquímica.

Dessa forma, neste trabalho desenvolveu-se um sistema alternativo para realizar a análise eletrogravimétrica de cobre em solução de amostras reais contendo íons cobre (II). O sistema alternativo utilizou eletrodos preparados a partir de materiais de fácil acesso e de baixo custo,<sup>4</sup> o que torna possível a sua aplicação nos laboratórios de química que possuem uma infraestrutura mínima, mas que não realizam essa atividade prática clássica pela não disponibilidade dos eletrodos de platina.

Alguns trabalhos da literatura têm abordado a eletrogravimetria do cobre e do níquel a partir de materiais alternativos e de fácil acesso.<sup>3-5</sup> Finazzi e colaboradores realizaram a eletrodeposição de cobre a partir de solução de sulfato de cobre(II) pentaidratado, usando bastão de grafite (ânodo) e eletrodo de latão em forma de U (cátodo).<sup>4</sup> Nesse caso, o rendimento de deposição foi de  $\sim 93\%$ .<sup>4</sup> Assim também, esses autores buscaram atender os princípios da Química Verde neste trabalho, o que o torna ainda mais relevante do ponto de vista didático.<sup>4</sup>

Parker, usando grafite de lápis (ânodo) e uma folha de cobre (cátodo) realizou a eletrodeposição de níquel a partir de um complexo amoniacal, na presença de uma solução tampão de amônia/cloreto de amônio.<sup>3</sup> Segundo Parker, o eletrodo de grafite se decompõe

em baixos valores de pH.<sup>3</sup> Os resultados obtidos foram estatisticamente concordantes com a determinação clássica de níquel por gravimetria, pela formação de um complexo insolúvel com a dimetilgloxima.

Silva e colaboradores usaram eletrodos de menor custo do que a platina para realizar a eletrodeposição de cobre, tais como liga de Ni-Cr como cátodo e ânodo dimensionalmente estável (DSA) como ânodo.<sup>5</sup> O sistema alternativo apresentou rendimento de deposição de  $97,3 \pm 0,9\%$ , a partir de uma solução de sulfato de cobre(II) pentaidratado. A eletrólise foi realizada a corrente constante (0,26 A) durante 60 minutos. O sistema eletroquímico também foi utilizado na determinação de cobre em uma liga contendo Cu, Sn, Pb e Zn, após tratamento com solução de amônia. O teor obtido de cobre foi de  $58,6 \pm 0,5\%$ , em concordância com o valor de  $59,4 \pm 1,7\%$ , obtido por método espectrofotométrico.

O presente trabalho traz contribuições aos trabalhos já existentes na literatura, onde a eficiência do sistema alternativo desenvolvido foi comparada com a eficiência do sistema convencional, no que diz respeito à deposição de cobre a partir de soluções contendo sulfato de cobre(II) pentaidratado, e o par de eletrodos empregado como cátodo e ânodo ainda não foi utilizado na literatura para eletrodeposição de cobre.

O sistema alternativo utilizou eletrodos preparados a partir de materiais de fácil acesso e de baixo custo especificamente, um bastão de grafite extraído de pilha exaurida (ânodo) e um pedaço de cobre em formato retangular (medindo 6 cm de altura x 10 cm de largura), obtido de retalhos de tubos de cobre de sistema de refrigeração (cátodo), que foi dobrado para adaptar num béquer de 100 mL usado para montar a célula eletroquímica.<sup>3</sup> O sistema convencional foi constituído por um eletrodo de rede de platina (cátodo) e por uma placa de platina platinizada (ânodo).

Além disso, para a realização desses experimentos, a fonte de alimentação convencional foi substituída por uma fonte de alimentação alternativa, constituída por duas pilhas comuns de tamanho grande, associadas em série, que fornecem um potencial de 3 V, cuja confecção foi adaptada do trabalho de Parker.<sup>3</sup>

A realização dos experimentos apresentados nesse trabalho, usando a fonte de alimentação alternativa, é uma ótima opção para Instituições de Ensino Superior, ou até mesmo de Ensino Médio, que não possuem fonte de alimentação convencional, ou, mesmo, que a possuam, mas não em quantidade suficiente, impedindo que a atividade seja mais bem explorada por todo o corpo discente. Além disso, os alunos poderão entender melhor sobre o funcionamento de pilhas e baterias, presentes no seu cotidiano.

A partir do exposto, foi proposto um experimento para quantificação de cobre em amostra real (bijuteria) utilizando o sistema alternativo, onde o tempo de eletrólise foi de aproximadamente 1,5 h, a fim de viabilizar a sua realização em aulas práticas que não têm uma duração muito extensa, além de contribuir com a economia do consumo de energia elétrica e, conseqüentemente, com o meio ambiente.

A bijuteria foi escolhida por ser um material de baixo custo e de fácil acesso, que a maioria dos alunos conhece e até mesmo possui. Outro fato que pode ser estudado, além do sistema alternativo de eletrogravimetria, é que o uso contínuo de bijuterias pode ser prejudicial a saúde humana, já que as mesmas são feitas de vários metais potencialmente tóxicos. Inclusive, a Portaria nº 123, proposta pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, o INMETRO, estabelece limites para as concentrações máximas de cádmio e chumbo em bijuterias e joias do país.<sup>6</sup>

O cobre desempenha muitas funções no organismo humano, sendo essencial em baixas quantidades. No entanto, apesar de não ser citado pela Portaria nº 123 do INMETRO, ele pode ter um efeito tóxico se absorvido em grandes quantidades, causando náuseas, irritação respiratória e efeitos intestinais, além de poder impregnar uma estrutura do sistema nervoso central, o *globus pallidus* (paleoestriado),<sup>7</sup> causando uma síndrome motora neurológica conhecida como atetose ou uma forma não genética da Doença de Wilson com possíveis comorbidades com doenças psiquiátricas.<sup>8,9</sup> Além disso, o cobre pode causar uma hipersensibilidade tardia no corpo humano, uma alergia de contato, que ocorre frequentemente em quem usa bijuterias.<sup>10,11</sup>

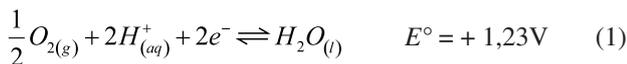
Em tempos de ensino remoto, em decorrência à pandemia causada pelo SARS-CoV-2, materiais didáticos relevantes foram desenvolvidos por docentes nas universidades, e disponibilizados na *internet*. Vale mencionar dois vídeos que têm relação com o conteúdo de eletrogravimetria. Um dos vídeos aborda as técnicas de eletrogravimetria e coulometria,<sup>12</sup> e está inserido numa série de outros vídeos sobre técnicas eletroanalíticas. Todos estão disponibilizados no canal do *youtube* “Desmistificando a Eletroanalítica”. No conteúdo citado, há uma discussão interessante acerca de qual é o potencial necessário para a ocorrência das reações de oxirredução, inclusive, fazendo uma abordagem que utiliza o diagrama de *ladder*, que será mencionado no próximo item. Já o outro vídeo,<sup>13</sup> publicado no Portal de aulas da USP, traz uma contribuição importante ao processo de ensino da técnica de eletrogravimetria, pois apresenta o aparato experimental utilizado nos experimentos, tais como a configuração da célula eletroquímica e também ensina como dever ser realizada a limpeza dos eletrodos de platina.

Há também uma simulação por computador na página virtual da Amrita University,<sup>14</sup> que apresenta o aparato experimental usado na técnica de eletrogravimetria, onde é possível ajustar o potencial aplicado na célula, o tempo de eletrólise e, ainda, escolher a solução do íon metálico que se deseja depositar ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$ ). Dependendo da solução do íon metálico escolhido, o programa ajusta o eletrodo de trabalho a ser usado (platina, no caso dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , ou cobre depositado sobre platina, no caso dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$ ), sendo o eletrodo auxiliar sempre de platina. O programa também mostra a massa inicial do eletrodo de trabalho e o aumento da massa desse eletrodo, ao longo da eletrólise. Vale ressaltar que esse simulador pode ser introduzido para potencializar o

ensino de eletrogravimetria, mesmo considerando o ensino presencial, pois ele permite que o aluno interaja com a técnica, antes ou após a realização do experimento.

Células eletrolíticas são aquelas em que os processos eletroquímicos são forçados a ocorrer na direção não-espontânea, aplicando-se um potencial (ou corrente) entre os eletrodos,<sup>15</sup> por meio de uma fonte de alimentação externa. Por convenção, o potencial de uma célula eletrolítica,  $E_{\text{célula}}$ , é negativo.<sup>5</sup>

Considerando-se as semirreações envolvidas no sistema em estudo, Equações (1) e (2),<sup>16</sup> bem como os respectivos valores de potencial padrão de redução,  $E^\circ$ , em Volts (V), tem-se:<sup>17</sup>



Considerando-se que as semirreações (1) e (2) correspondem às semirreações anódica e catódica do sistema em estudo,<sup>15</sup> respectivamente, tem-se que o  $E_{\text{célula}}^\circ$  É dado pela Equação (3):

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^\circ &= E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ânodo}}^\circ \\ E_{\text{célula}}^\circ &= +0,337 - (+1,23) \\ E_{\text{célula}}^\circ &= -0,893 \text{ V} \end{aligned} \quad (3)$$

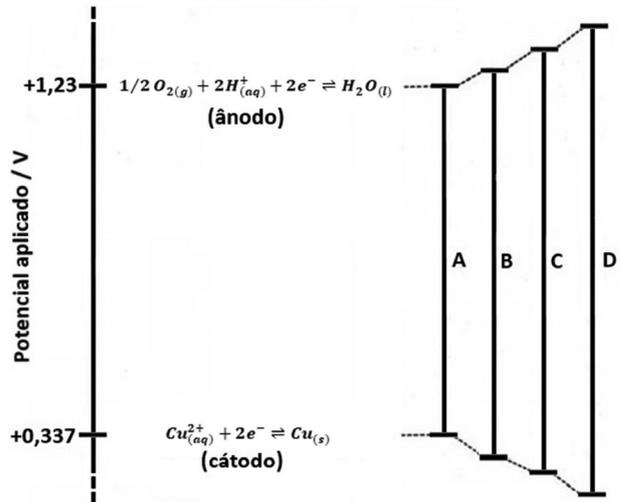
Mas a pergunta que deve ser feita é: – Qual é o potencial para depositar o cobre sobre o cátodo de cobre? Se o potencial aplicado for exatamente -0,893 V (potencial termodinâmico) nenhuma reação irá ocorrer, ou seja, não haverá fluxo de corrente, porque o potencial da célula será balanceado pelo potencial aplicado por meio da fonte de alimentação externa. Por isso, o potencial aplicado deve ser maior do que -0,893 V.

Há três fatores a serem considerados, que justificam o fato de termos que aplicar um potencial maior do que o termodinâmico:<sup>12,15</sup> (a) a resistência da solução ao fluxo de corrente (migração de íons); (b) a existência de gradientes de concentração próximo à superfície dos eletrodos; e (c) os efeitos de cinética de transferência de elétrons nos eletrodos.

A Figura 1 ilustra cada fator individualmente no potencial a ser aplicado na célula eletrolítica.

Mesmo soluções relativamente concentradas de eletrólitos têm alguma resistência, de alguns ohms. Quando uma corrente atravessa uma célula eletrolítica, haverá a queda ôhmica, dada pelo produto entre a resistência e a corrente, ou  $IR$ . A queda ôhmica é inevitável e, por isso, o potencial aplicado aumenta, de modo a levar esse efeito em consideração (Figura 1B).<sup>12,15</sup> Em síntese, a polarização por queda ôhmica consiste na resistência da solução ao fluxo de corrente (migração dos íons).<sup>12</sup>

No ânodo, a água será oxidada, produzindo gás oxigênio e íons  $H^+$ . Ou seja, ocorre a semirreação descrita na Equação (1), invertida. Dessa forma, na superfície do



**Figura 1.** Escada de potencial mostrando as posições relativas do cátodo e do ânodo durante a operação de uma célula eletrolítica. (A) Fluxo de corrente zero (potencial aplicado = potencial termodinâmico); (B) com efeito da queda ôhmica ( $IR$ ); (C) com efeitos dos gradientes de concentração; e (D) com efeitos cinéticos para transferência de elétrons. Fonte: Adaptada da referência 15

ânodo, a concentração dessas espécies será maior do que no seio da solução assim, surge um gradiente de concentração próximo da superfície do eletrodo. Como a concentração das espécies na superfície do eletrodo governa o potencial desenvolvido no eletrodo, a posição do degrau é elevada. Isso significa que o potencial do ânodo fica mais positivo do que antes, o que ocasiona a polarização de concentração.<sup>12,15</sup>

Uma situação análoga existirá no cátodo, onde os íons  $Cu^{2+}$  serão reduzidos a  $Cu_{(s)}$ , por meio da ocorrência da semirreação dada pela Equação (2). Assim, na superfície do cátodo, a concentração de  $Cu^{2+}$  diminuirá, e a posição do degrau do par  $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$  tornar-se-á menos positiva, ou seja, a posição do degrau será abaixada.<sup>15</sup> Em síntese, a ocorrência do processo eletrolítico requer que a separação dos dois degraus aumente ainda mais, o que significa que o potencial aplicado deve ser maior do que -0,893 V (Figura 1C).<sup>15</sup>

Quando os elétrons são transferidos entre dois estados de oxidação do mesmo elemento, é necessário superar uma barreira de energia, como em qualquer processo controlado cineticamente. Barreiras de energia devem ser superadas para converter  $Cu^{2+}$  em cobre metálico no cátodo, e água, em gás oxigênio no ânodo. Ou seja, os efeitos cinéticos da transferência eletrônica, para cada semirreação e material eletrodico, devem ser levados em consideração, o que justifica a polarização de ativação.<sup>12,15</sup>

Para que as semirreações no ânodo e no cátodo ocorram a uma velocidade razoável, energia extra deve ser fornecida, na forma de potencial adicional aplicado. Assim, o potencial para ocorrência da semirreação anódica deve ser ainda mais positivo, elevando mais um pouco o degrau superior da escada. O potencial para ocorrência da semirreação catódica deve ser menos positivo, abaixando ainda mais o degrau inferior da escada. A distância entre os dois degraus aumenta ainda mais e o potencial aplicado deve ser um pouco maior

para superar as barreiras de energia para a transferência de elétrons no ânodo e no cátodo (Figura 1D).<sup>15</sup>

O grau de polarização de um eletrodo é medido pelo sobrepotencial,  $\eta$ , que é a diferença entre o potencial real e o termodinâmico ou de equilíbrio, Equação (4):<sup>2,12</sup>

$$\eta = E - E_{\text{equilíbrio}} \quad (4)$$

Devido a esses três fatores (resistência da solução, gradientes de concentração e cinética de transferência de elétrons), o potencial a ser aplicado na célula é dado pela Equação (5):<sup>2</sup>

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{célula}} - IR - \eta_a - \eta_c \quad (5)$$

Sabendo-se que  $E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$ , substituindo-se na Equação (5) tem-se a Equação (6):

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} - IR - \eta_a - \eta_c \quad (6)$$

onde:  $E_{\text{cátodo}}$  e  $E_{\text{ânodo}}$  são os potenciais de equilíbrio do cátodo e do ânodo, respectivamente, calculados usando-se a equação de Nernst;  $I$  é a corrente elétrica que circula na célula eletroquímica;  $R$  é a resistência elétrica da célula eletroquímica;  $\eta_a$  e  $\eta_c$  é a soma dos sobrepotenciais de ativação e de concentração, no ânodo e no cátodo, respectivamente.

O presente trabalho pretende desenvolver e validar um método eletroanalítico para quantificação de cobre em bijuteria, utilizando materiais de fácil acesso e de baixo custo, visando incrementar o ensino da técnica de eletrogravimetria na graduação em Química ou áreas afins. Para alcançar tais objetivos, será necessário:

**i)** desenvolver e validar um método eletroanalítico simples, preciso e econômico para quantificação do íon cobre (II) em amostras, por eletrogravimetria, usando como ânodo um bastão de grafite extraído de pilha esgotada e como cátodo uma placa de cobre (obtida de retalhos desse metal), em substituição aos eletrodos de platina, comumente usados em eletrogravimetria. Confeccionar uma fonte de alimentação a partir de materiais de fácil acesso e baixo custo. Usar um sistema totalmente alternativo para determinar o rendimento de deposição a partir de uma solução padrão de sulfato de cobre(II) pentaidratado;

**ii)** comparar a precisão e a exatidão dos resultados obtidos com o sistema alternativo, com aqueles obtidos com o sistema convencional (eletrodos de platina e fonte de alimentação convencional), no que diz respeito à solução padrão de sulfato de cobre(II) pentaidratado, utilizando ferramentas estatísticas, tais como o Teste  $f$  e o Teste  $t$ ;

**iii)** aplicar o método eletroanalítico para a quantificação de cobre em ligas metálicas (bijuterias), e obter resultados exatos e precisos; e

**iv)** contribuir com o ensino da técnica de eletrogravimetria em cursos de graduação em Química ou áreas afins, os quais normalmente possuem recursos limitados, por meio

da proposição de uma atividade prática simples e de baixo custo.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentação e reagentes

Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura obtida com purificador da Gehaka, modelo *Master System* MS2000 (São Paulo-SP, Brasil). As pesagens foram realizadas em uma balança analítica da BEL *Engineering*, modelo 210A (Piracicaba-SP, Brasil). Os eletrodos de rede de platina e de placa de cobre foram secos numa estufa de esterilização e secagem da Vulcan, modelo EES-46D (Araucária-PR, Brasil). No sistema convencional o potencial foi aplicado utilizando uma fonte elétrica da Minipa, modelo MPS-3005A (São Paulo-SP, Brasil). As soluções eletrolisadas foram agitadas com um agitador da Tecnal, modelo TE-080 (Piracicaba-SP, Brasil). A limpeza da bijuteria foi realizada em uma lavadora ultrassônica da *Unique*, modelo USC-1400 (Indaiatuba-SP, Brasil).

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: sulfato de cobre(II) pentaidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98-102% (249,68 g mol<sup>-1</sup>), da *Proquímios* (Rio de Janeiro-RJ, Brasil); ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98% (98,08 g mol<sup>-1</sup>), da *Neon* (São Paulo-SP, Brasil); ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , 65% (63,01 g mol<sup>-1</sup>), da Dinâmica (Indaiatuba-SP, Brasil); ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , 37% (36,46 g mol<sup>-1</sup>), da *Neon* (São Paulo-SP, Brasil); amônia,  $\text{NH}_3$ , 28-30% (17,03 g mol<sup>-1</sup>), da *Neon* (São Paulo-SP, Brasil); acetona,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , 99,70% (58,08 g mol<sup>-1</sup>), da *Neon* (São Paulo-SP, Brasil); e hexano,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , P.A., (86,18 g mol<sup>-1</sup>), da Êxodo Científica (Hortolândia-SP, Brasil).

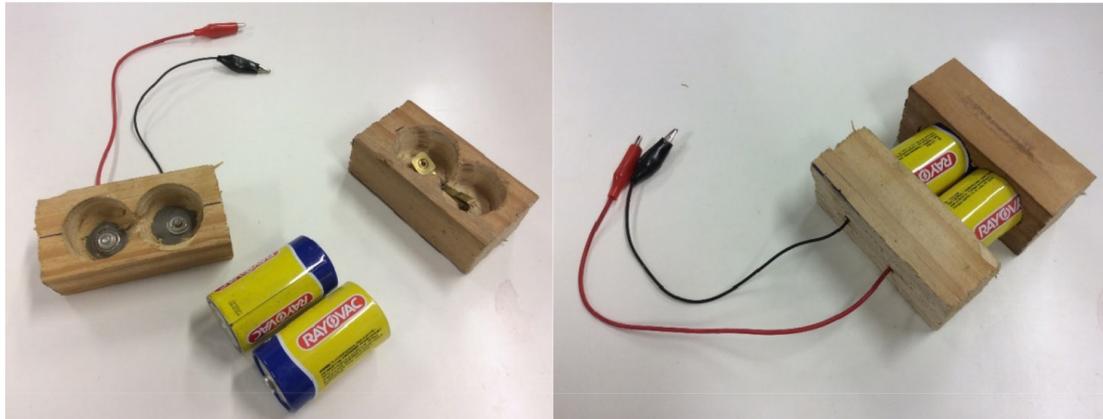
### 2.2. Confeção da fonte de alimentação alternativa

A fonte de alimentação alternativa foi confeccionada esculpindo-se dois blocos de madeira macia de pinho que serviram de suporte para duas pilhas comuns de tamanho grande. Para esculpir a madeira utilizou-se uma serra de copo com diâmetro de uma pilha comum de tamanho grande.

O arranjo em série em cada bloco de madeira foi feito com retalhos de latas metálicas e com fios de cobre para o contato elétrico, colados com cola Durepoxi®. Os dois blocos de madeira, já com as duas pilhas nele encaixadas, foram fixados com elástico de látex. Os detalhes da montagem e a configuração final da fonte de alimentação alternativa podem ser vistos na Figura 2.

### 2.3. Eletrogravimetria do cobre: sistemas convencional e alternativo

Utilizaram-se dois tipos de arranjos experimentais para realização da análise eletrogravimétrica do cobre. O sistema convencional foi constituído por um eletrodo de rede de



**Figura 2.** Fonte de alimentação alternativa, confeccionada utilizando duas pilhas comuns de tamanho grande, madeira e outros materiais de fácil acesso

platina (cátodo) e por uma placa de platina platinizada (ânodo). Já o sistema alternativo foi constituído por um eletrodo de placa de cobre (cátodo) e por um eletrodo de grafite de pilha exaurida (ânodo). A Figura 3 apresenta as fotografias dos eletrodos utilizados para a realização da eletrogravimetria do cobre.

Os eletrodos utilizados como cátodo na eletrólise foram limpos antes dos experimentos, da seguinte maneira: o eletrodo de rede de platina foi imerso em ácido nítrico concentrado por ~30 s, lavado com água de torneira em abundância, depois com água ultrapura e, finalmente, com acetona P.A.. Após isso, foi levado para secar em estufa por 10 min, a 100 °C. Posteriormente, o eletrodo de rede de platina foi mantido no ambiente para esfriar e, em seguida, pesado em balança analítica. O procedimento de limpeza do eletrodo de placa de cobre foi feito da mesma maneira, apenas substituindo-se o ácido nítrico concentrado pelo ácido clorídrico concentrado.<sup>3</sup> Além disso, o eletrodo foi polido com palha de aço antes da imersão no ácido concentrado.

Antes dos experimentos, o eletrodo utilizado como ânodo, um bastão de grafite obtido a partir de pilha exaurida, foi lixado com palha de aço, lavado com água de torneira em abundância e, finalmente, com água ultrapura. A placa de platina platinizada foi lavada apenas com água ultrapura.

Para a realização de eletrogravimetria do cobre, transferiram-se 40,00 mL (medidos com bureta) da solução de sulfato de cobre(II) pentaidratado a 0,01561 mol L<sup>-1</sup> (o que corresponde a uma massa de 0,03968 g de cobre) para um béquer de 100 mL, colocou-se uma barra magnética

no béquer, mergulharam-se os eletrodos e fizeram-se as conexões dos mesmos aos polos da fonte de alimentação da seguinte maneira: o cátodo foi conectado ao polo negativo e o ânodo ao polo positivo. Aplicou-se um potencial de 2,00 V na célula eletrolítica, mantendo-se a agitação magnética durante toda a eletrodeposição,<sup>18</sup> cuja duração foi em torno de 1,5 h, até a corrente atingir um valor constante. No caso do sistema totalmente alternativo, foram usadas essas mesmas condições experimentais descritas acima, e os eletrodos de placa de cobre e de bastão de grafite foram conectados aos polos positivo (cabo vermelho) e negativo (cabo preto) da fonte de alimentação alternativa, respectivamente.

O teste para verificar o final da eletrólise, no caso do sistema convencional, foi feito abaixando-se uma parte limpa da rede de Pt que ficou acima do nível da solução durante a eletrólise e verificando-se se havia deposição, durante 5 min. O tempo de deposição foi otimizado a partir do sistema convencional (~1,5 h), e adotado nos outros ensaios usando o sistema alternativo.

Silva e colaboradores realizaram um teste qualitativo para verificar o final de eletrólise (deposição quantitativa de cobre), a partir da adição de 1-2 mL de solução de amônia concentrada em 2-3 gotas da solução eletrolítica presente num tubo de ensaio.<sup>5</sup> A observação da cor azul indicou que o processo deveria ser continuado, enquanto a ausência de cor indicou o fim da eletrólise.

Conforme apontado pela literatura,<sup>4</sup> o bastão de grafite sofreu desgaste mecânico durante o experimento, pelo que não foi possível realizar o teste qualitativo a exemplo de Silva e colaboradores.<sup>5</sup> Apesar disso, esse se mostrou útil e o



**Figura 3.** (a) Eletrodo de rede de platina (cima) e eletrodo de placa de platina platinizada (baixo); (b) eletrodo de grafite de pilha exaurida (à esquerda) e eletrodo de placa de cobre (à direita)

mesmo bastão de grafite foi usado em todos os experimentos apresentados neste trabalho.

Após a eletrodeposição do cobre, antes de desligar a fonte de alimentação, o eletrodo de rede de platina ou de placa de cobre foi removido da solução e lavado com água ultrapura e, em seguida, com acetona P.A.. Após isso, foi seco em estufa por 10 min, a 100 °C, e deixado no ambiente para esfriar. Pesou-se a rede de platina ou a placa de cobre e realizaram-se os cálculos para obtenção da massa de cobre depositada. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

#### 2.4. Eletrogravimetria do cobre em bijuteria usando o sistema alternativo

Conforme exposto anteriormente, usaram-se o sistema convencional e o sistema alternativo para realização da eletrogravimetria do cobre a partir da solução de sulfato de cobre(II) pentaidratado. Esse procedimento foi realizado para validar o sistema alternativo, o qual foi utilizado para os estudos posteriores, para realização da eletrogravimetria do cobre a partir das soluções da amostra de bijuteria.

Vale ressaltar que foram utilizadas as mesmas condições já apresentadas anteriormente, no que se refere à limpeza dos eletrodos, configuração do aparato experimental, volume de solução da amostra de bijuteria, etc. O experimento também foi feito em triplicata.

#### 2.5. Preparo das soluções e ensaio qualitativo para o cobre

A solução de sulfato de cobre (II) pentaidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,01561 \text{ mol L}^{-1}$ , foi preparada pesando-se  $0,3898 \text{ g}$  desse sal em um béquer de  $100 \text{ mL}$ , o que corresponde a uma massa de  $0,03968 \text{ g}$  de cobre. O sal foi então dissolvido com um pouco de água destilada no

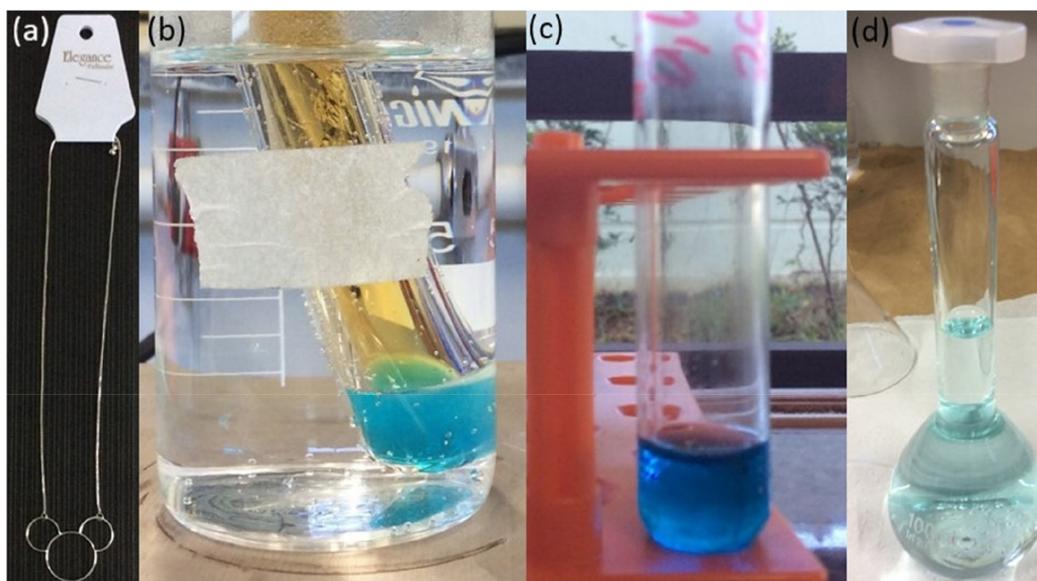
próprio béquer, com auxílio de um bastão de vidro. Após isso, transferiu-se essa solução para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ , com auxílio de um funil de vidro, adicionaram-se  $4,00 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico concentrado (medido com auxílio de uma micropipeta) e completou-se o volume do balão volumétrico com água ultrapura.

A bijuteria analisada é apresentada na Figura 4a, a qual foi adquirida na cidade de Limeira (SP) e faz parte de um conjunto de bijuterias do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação da UFTM para fins de outras análises por meio de diversas técnicas analíticas.

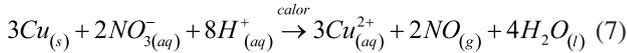
Antes da preparação das soluções da amostra, primeiramente foi feita a limpeza da peça e de todos os utensílios utilizados na análise. A bijuteria foi imersa em um volume mínimo de hexano, contido num béquer, o qual foi levado para um banho de ultrassom por  $5 \text{ min}$ .<sup>19</sup> Após isso, a peça foi retirada do banho de ultrassom, foi seca naturalmente e foi guardada num tubo Falcon de  $50 \text{ mL}$ .

A solução da amostra foi preparada a partir da dissolução de  $100 \text{ mg}$  da bijuteria em  $2,00 \text{ mL}$  de ácido nítrico  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , em um tubo de ensaio, cujo aquecimento foi feito em banho-maria. Houve a dissolução completa da amostra e a solução da mesma apresentou a cor azul claro, indicando a presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 4b e Figura 4c). Após isso, transferiu-se a solução do tubo de ensaio para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ , com auxílio de um funil de vidro, adicionaram-se  $4,00 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico concentrado e completou-se o volume do balão volumétrico com água ultrapura. Apesar de ter sido diluída a solução da amostra, ainda observou-se um tom azul claro, característico de uma solução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 4d). A Figura 4 mostra a fotografia das etapas envolvidas no preparo da amostra.

A reação química que ocorre devido à dissolução da amostra de bijuteria é representada pela Equação (7).<sup>18</sup>



**Figura 4.** Preparo da amostra de bijuteria. (a) Bijuteria analisada; (b) dissolução da amostra em ácido nítrico  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , sob aquecimento; (c) aspecto da amostra após solubilização; e (d) solução da amostra no balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$



Realizou-se o ensaio qualitativo para identificação do cobre nessas soluções, transferindo-se 1 mL da solução para um tubo de ensaio e adicionando-se 30 gotas de solução de amônia 6 mol L<sup>-1</sup>.<sup>20</sup> Esse ensaio qualitativo pode ser usado pelo professor para explorar um pouco mais da química do cobre com os seus alunos, já que essa reação química de identificação do cobre é um clássico da literatura, no que diz respeito à análise qualitativa de cátions do Grupo IV.<sup>20</sup>

## 2.6. Utilização de estatística básica no tratamento dos resultados

Para comparação da precisão e da exatidão dos resultados obtidos foram utilizadas ferramentas elementares de estatística. O desvio padrão, Equação (8), foi calculado, para obtenção da precisão das medidas.<sup>17</sup>

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (8)$$

onde:  $s$ : desvio padrão;  $X_i$ : valor medido;  $\bar{X}$ : média dos valores medidos;  $n$ : número de medidas.

O Teste  $f$  foi usado na comparação das precisões (variâncias) dos dois grupos de dados,  $s_1^2$  e  $s_2^2$ , obtidos para o método de análise a partir do sistema convencional e do sistema alternativo.<sup>21</sup> O valor de  $f$  é dado pela Equação (9):

$$f_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (9)$$

No Teste  $f$ , o maior valor de  $s$  é sempre colocado no numerador, para que o valor de  $f$  seja maior que a unidade. O significado do valor obtido de  $f$  foi então verificado por comparação com os valores de  $f$  tabelados,<sup>2</sup> levando em consideração os números de graus de liberdade ( $n - 1$ ) dos dois conjuntos de dados em nível de confiança de 95%. O valor de  $f_{\text{calculado}}$  maior do que o valor de  $f_{\text{tabelado}}$  indica que existe diferença significativa entre as precisões que foram comparadas, a um determinado nível de confiança ou probabilidade.<sup>21</sup>

Para comparação entre médias, foi utilizado o Teste  $t$  de *Student*;<sup>22</sup> esse teste foi usado para comparar os dois conjuntos de medidas, obtidos para o método de análise a partir do sistema convencional e do sistema alternativo, com o intuito de decidir se eles são ou não “estatisticamente diferentes”. Para isso, as Equações (10) e (11) foram utilizadas:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{s_{\text{agrupado}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (10)$$

onde:

$$s_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{s_1^2 (n_1 - 1) + s_2^2 (n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (11)$$

Aqui,  $s_{\text{agrupado}}$  é um desvio-padrão *agrupado*, fazendo uso de ambos os grupos de dados. O valor absoluto de  $\bar{X}_1 - \bar{X}_2$  é usado na Equação (10) de forma que o valor de  $t$  será sempre positivo. O valor de  $t_{\text{calculado}}$  a partir da Equação (10) foi comparado com o  $t_{\text{tabelado}}$ , para  $(n_1 + n_2 - 2)$  graus de liberdade.<sup>17</sup> No Teste  $t$ , se o  $t_{\text{calculado}}$  for maior do que o  $t_{\text{tabelado}}$  em nível de confiança de 95%, os dois resultados são considerados significativamente diferentes.

Vale ressaltar que o valor de  $t$  pode ser calculado a partir da Equação (10) apenas quando o Teste  $f$  mostrar que as variâncias,  $s^2$ , não são estatisticamente diferentes. Caso essas forem estatisticamente diferentes, calcula-se o valor de  $t$  utilizando-se a Equação (12):<sup>23</sup>

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (12)$$

O Teste  $t$  de *Student* também foi utilizado para determinar o rendimento de deposição real,  $\mu$ , do sistema convencional e do sistema alternativo, dentro do intervalo de confiança, IC, em um nível de significância de 95%, por meio da Equação (13).

$$IC \text{ para } \mu = \text{Rendimento de deposição médio} \pm t_{\text{crítico}} \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (13)$$

em que:  $\mu$  é o rendimento de deposição real do sistema convencional e do sistema alternativo;  $t_{\text{crítico}}$  é o valor crítico de *Student*;  $s$  é o desvio-padrão da amostra; e  $N$  é o número de determinações.

## 3. Resultados e Discussão

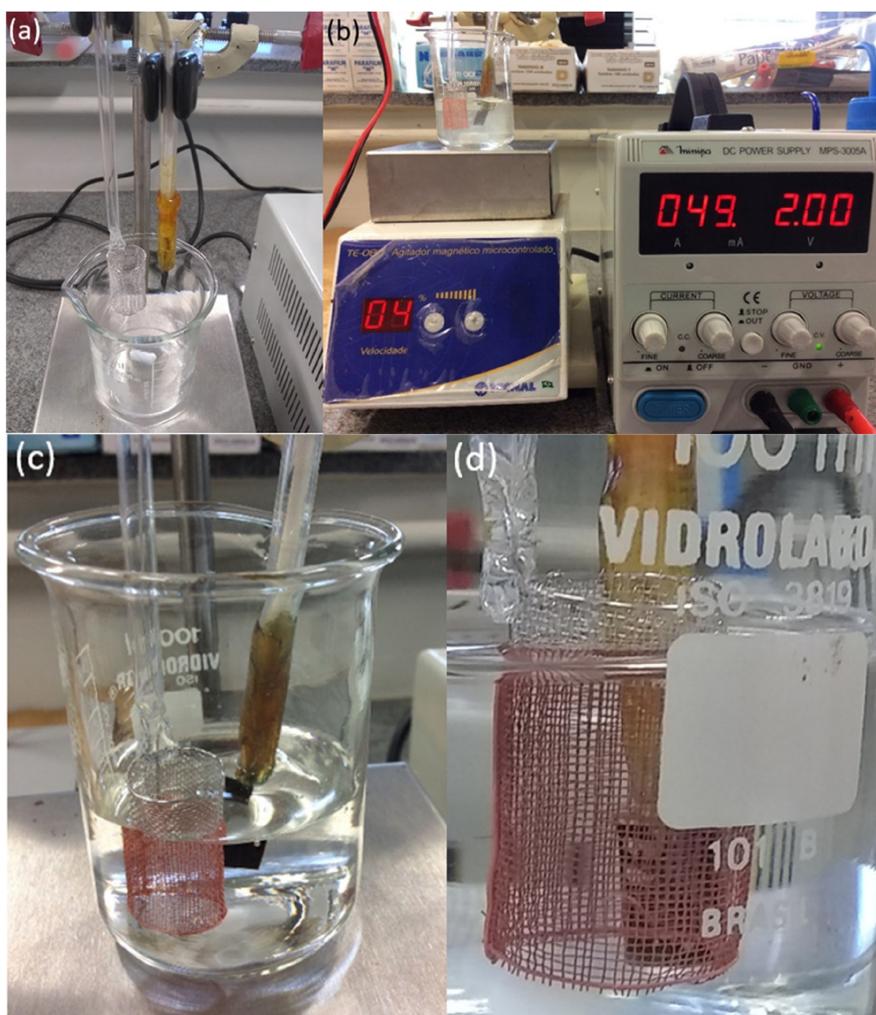
As Figuras 5 e 6 apresentam as fotografias dos sistemas convencional e alternativo, respectivamente, utilizados para a realização da eletrogravimetria do cobre. No sistema alternativo, o eletrodo de bastão de grafite ficou posicionado no centro do eletrodo de placa de cobre (Figura 6b). A Figura 7 apresenta as fotografias dos eletrodos após a eletrogravimetria do cobre.

Para a quantificação do teor de cobre nas soluções de sulfato de cobre(II) pentaidratado, o eletrodo utilizado como cátodo (rede de platina ou placa de cobre), foi pesado antes e após a eletrólise. A partir da massa de sulfato de cobre(II) pentaidratado, calculou-se a massa esperada de cobre metálico. Realizou-se o cálculo do rendimento de deposição (em porcentagem) utilizando-se a Equação (14).

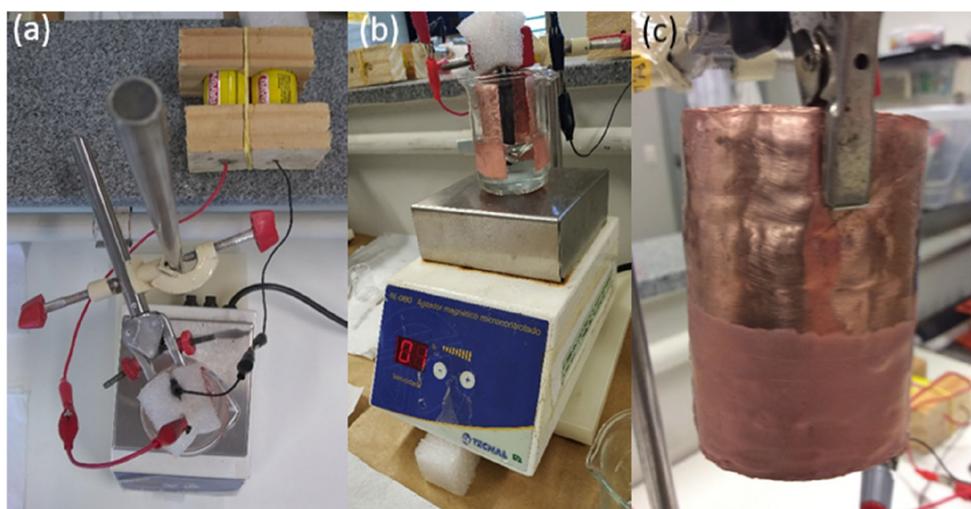
$$\text{Rendimento de deposição} = \frac{m' - m}{m_{Cu}} \times 100 \quad (14)$$

em que:  $m'$  é a massa do eletrodo após o experimento, em g;  $m$  é a massa do eletrodo antes do experimento, em g; e  $m_{Cu}$  é a massa esperada de cobre, em g.

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, tem-se que o rendimento de deposição para o sistema convencional



**Figura 5.** Fotografias do sistema convencional, utilizado para a realização da eletrogravimetria do cobre. (a) Célula eletrolítica antes do início do experimento; (b) aparato eletroquímico em funcionamento, mostrando o potencial aplicado na célula eletroquímica (2,00 V) e o valor da corrente (49 mA); (c) e (d) célula eletrolítica evidenciando a deposição de cobre metálico na rede de platina



**Figura 6.** Fotografias do sistema alternativo, para a realização da eletrogravimetria do cobre. (a) e (b) Vistas superior e frontal do aparato eletroquímico em funcionamento, respectivamente; (c) aspecto da placa de cobre ao final de eletrólise, logo após a sua retirada da solução e lavagem com água ultrapura e acetona



**Figura 7.** Fotografias dos eletrodos, após a eletrogravimetria do cobre. (a) Rede de platina; (b) placa de cobre

pode ser considerado satisfatório, pois foi de  $100,6 \pm 1,0\%$ , com desvio padrão relativo,  $s_r$ , de  $1,0\%$ . O método de eletrodeposição mostrou-se exato e preciso, dado os baixos valores de erro relativo e de desvio padrão relativo. Logo abaixo, apresentam-se os cálculos realizados do rendimento de deposição para o 1º ensaio da Tabela 1, os quais são representativos dos cálculos realizados para os outros ensaios, cujos resultados foram lançados nas Tabelas 1 e 2.

A Tabela 2 apresenta os dados e resultados referentes ao rendimento de deposição para o sistema alternativo, o qual pode ser considerado satisfatório, pois foi de  $96,31 \pm 2,64\%$ , com  $s_r$  de  $2,7\%$ . O método de eletrodeposição nesse caso também mostrou-se exato e preciso, dado os baixos valores de erro relativo e de desvio padrão relativo.

Cálculos realizados do rendimento de deposição para o 1º ensaio da Tabela 1:

Massa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  usada na preparação de 100,00 mL de solução = 0,3966 g

Massa esperada de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

0,3966 de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  → 100,00 mL

$x$  → 40,00 mL

$x = 0,1586$  g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Massa esperada de Cu

249,68 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  → 63,543 g de Cu

0,1586 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  →  $y$

$y = 0,0404$  g de Cu (=  $m_{\text{Cu}}$ )

Massa da rede de platina (antes da eletrólise) = 6,0400 g (= m)

Massa da rede de platina (após a eletrólise) = 6,0811 g (= m')

Massa de cobre depositada = 6,0811 – 6,0400 = 0,0411 g

Rendimento de deposição =  $\frac{m' - m}{m_{\text{Cu}}} \times 100 = \frac{0,0411}{0,0404} \times 100 = 101,7\%$

$E_r = \frac{(101,7 - 100,0)}{100,0} \times 100 = +1,7\%$

A estimativa dos parâmetros mediante o uso de técnicas de estatística para os dois sistemas investigados, convencional e alternativo, é apresentada na Tabela 3. A fim de comparar a precisão e a exatidão dos dois sistemas investigados para eletrodeposição do cobre, utilizaram-se os Testes *f* e *t*, respectivamente.

A partir dos dados resultantes da aplicação desses testes pôde-se concluir que a precisão e a exatidão estimada para

**Tabela 1.** Resultados obtidos do experimento de eletrodeposição do cobre com solução contendo sulfato de cobre(II) pentaidratado: **sistema convencional**

	1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio
Massa total de cobre depositado (g)	0,0411	0,0402	0,0405
Massa esperada de cobre (g)	0,0404	0,0403	0,0403
Rendimento de deposição (%)	101,7	99,75	100,5
Erro relativo (%)	+1,7	-0,25	+0,50
Média do Rendimento de deposição (%) ± s		100,6 ± 1,0	
Erro relativo médio (%)		+0,6	
Desvio padrão relativo (%)		1,0	

**Tabela 2.** Resultados obtidos do experimento de eletrodeposição do cobre com solução contendo sulfato de cobre(II) pentaidratado: **sistema alternativo**

	1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio
Massa total de cobre depositado (g)	0,0383	0,0373	0,0394
Massa esperada de cobre (g)	0,0398	0,0398	0,0398
Rendimento de deposição (%)	96,23	93,72	98,99
Erro relativo (%)	-3,8	-6,3	-1,0
Média do Rendimento de deposição ± s (%)		96,31 ± 2,64	
Erro relativo médio (%)		-3,7	
Desvio padrão relativo (%)		2,7	

**Tabela 3.** Teste  $f$  entre as variâncias ( $s^2$ ) e teste  $t$  entre os valores de rendimento de deposição aplicados na comparação dos resultados referentes à eletrodeposição do cobre com solução contendo sulfato de cobre(II) pentaidratado, utilizando-se os dois sistemas investigados, convencional e alternativo

Variável estatística	Sistema convencional	Sistema alternativo
Rendimento de deposição $\pm s$ (%)	100,6 $\pm$ 1,0	96,31 $\pm$ 2,64
$s^2$ (variância)	0,97	6,95
$s_r$ (%)	1,0	2,7
IC para $\mu$	100,6 $\pm$ 2,5	96,31 $\pm$ 6,55
$f_{\text{calculado}}$ e $f_{\text{tabelado}}$		7,16 e 19,0
$t_{\text{calculado}}$ e $t_{\text{tabelado}}$		2,67 e 4,3

os dois sistemas investigados, convencional e alternativo, não diferiram estatisticamente entre si, em nível de confiança de 95%, visto que os valores de  $f_{\text{calculado}} < f_{\text{tabelado}}$  e  $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ , respectivamente.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram-se comparáveis àqueles obtidos por Finazzi e colaboradores<sup>4</sup> e por Silva e colaboradores<sup>5</sup> para eletrodeposição de cobre a partir de solução de sulfato de cobre(II) pentaidratado, usando bastão de grafite (ânodo) e eletrodo de latão em forma de U (cátodo)<sup>4</sup> e DSA (ânodo) e liga de Ni-Cr (cátodo).<sup>5</sup> Nesses casos, o rendimento de deposição foi de ~93%<sup>4</sup> e ~97%<sup>5</sup>.

Como houve uma concordância entre os resultados obtidos utilizando o sistema convencional e o sistema alternativo, os experimentos de eletrodeposição do cobre a partir das soluções das amostras de bijuteria foram realizados utilizando-se o sistema alternativo, dado o interesse do trabalho em aplicar experimentos de eletroquímica utilizando materiais de fácil acesso e baixo custo, para fins didáticos, tanto do Ensino Superior quanto no Ensino Médio.

Para a quantificação do teor de cobre nas soluções das amostras (bijuteria), o eletrodo utilizado como cátodo (placa de cobre), foi pesado antes e após a eletrólise. Realizou-se o cálculo da porcentagem de Cobre ( $m/m$ ) na amostra, utilizando-se a Equação (15).

$$\% \text{ de Cobre} = \frac{m' - m}{P} \times 100 \quad (15)$$

em que:  $m'$  é a massa do eletrodo após o experimento, em g;  $m$  é a massa do eletrodo antes do experimento, em g;  $P$  é a massa da amostra de bijuteria.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4, têm-se os resultados obtidos para o sistema alternativo aplicado na determinação da porcentagem de Cobre ( $m/m$ ) na amostra de bijuteria, a qual foi de 90,56  $\pm$  1,37%, com  $s_r$  de 1,5%. O método de eletrodeposição mostrou-se preciso, dado o baixo valor de desvio padrão relativo.

Logo abaixo, apresentam-se os cálculos realizados da porcentagem de Cobre ( $m/m$ ) na amostra de bijuteria para o 1º ensaio da Tabela 4, os quais são representativos dos cálculos realizados para os outros ensaios, cujos resultados foram lançados nessa tabela.

Cálculos realizados da porcentagem de Cobre ( $m/m$ ) na amostra de bijuteria para o 1º ensaio da Tabela 4:

Massa de amostra (bijuteria) usada na preparação de 100,00 mL de solução = 0,1012 g (= P)

Massa da placa de cobre (antes da eletrólise) = 38,6787 g (= m)

Massa da placa de cobre (após a eletrólise) = 38,7149 g (= m')

Massa de cobre depositada = 38,7149 - 38,6787 = 0,0362 g

Massa de Cu determinada experimentalmente:

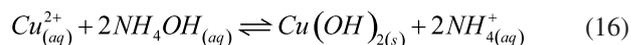
0,0362 g de Cu  $\rightarrow$  40,00 mL de solução da amostra

x  $\rightarrow$  100,00 mL de solução da amostra

x = 0,0905 g de Cu

$$\% \text{ Cobre} = \frac{m' - m}{P} \times 100 = \frac{0,0905}{0,1012} \times 100 = 89,43\% \text{ (m/m)}$$

A Figura 8 mostra o resultado do ensaio qualitativo para o cobre. No tubo de ensaio da direita, observou-se a cor característica do íon complexo tetra(amin)cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , devido à ocorrência das reações químicas representadas pelas Equações (16) e (17), respectivamente.<sup>17</sup>

**Tabela 4.** Resultados obtidos do experimento de eletrodeposição do cobre com solução da amostra de bijuteria: **sistema alternativo.**

	1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio
Massa de amostra de bijuteria	0,1012	0,1012	0,1026
Massa total de cobre depositado (g) (em 40,00 mL)	0,0362	0,0373	0,0370
Massa total de cobre depositado (g) (em 100,00 mL)	0,0905	0,0932	0,0925
Porcentagem de Cobre ( $m/m$ ) na amostra	89,43	92,09	90,16
Média da porcentagem de Cobre ( $m/m$ ) na amostra $\pm s$ (%)		90,56 $\pm$ 1,37	
Desvio padrão relativo (%)		1,5	



**Figura 8.** Tubo de ensaio da esquerda: 1 mL da solução da amostra de bijuteria; tubo de ensaio da direita: 1 mL da solução da amostra de bijuteria na presença de 30 gotas de solução de amônia 6 mol L<sup>-1</sup>



Quando se adicionaram gotas da solução de NH<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup> ao tubo de ensaio da esquerda, ocorreu inicialmente a precipitação do hidróxido de cobre, o que foi sinalizado pela cor azul. Ao continuar adicionando solução de NH<sub>3</sub>, o hidróxido de Cu<sup>2+</sup> dissolveu-se no excesso do reagente, com formação do íon complexo, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, que apresenta coloração azul intensa, conforme mostrado no tubo de ensaio da direita (Figura 8).

A amostra analisada, na presença de excesso de solução de amônia, conforme mostrado no tubo de ensaio da direita (Figura 8), não evidenciou a presença de nenhum precipitado, o que indicou a ausência de ferro, zinco, estanho, entre outros elementos, que formariam hidróxidos dos respectivos metais nessa condição experimental. Esse resultado é indicativo de que o principal constituinte da amostra é o cobre, o que corrobora o alto teor de cobre obtido pela eletrogravimetria, 90,56 ± 1,37%.

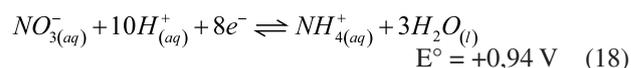
Na eletrogravimetria, se a solução da amostra contém dois cátions cujos potenciais de redução diferem por ~0,25 V, o cátion de maior potencial de redução se deposita, sem que ocorra a deposição do íon que possui menor potencial de redução.<sup>24</sup>

Por exemplo, considerando que uma corrente circula por uma célula eletrolítica que contém uma solução com íons Cu<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, o Cu<sup>2+</sup> se deposita primeiro no cátodo. Simultaneamente, o potencial do cátodo diminui até atingir o potencial de redução dos íons H<sup>+</sup>, com formação de gás hidrogênio nesse eletrodo. O potencial do cátodo mantém-se constante enquanto houver geração de gás hidrogênio, e isso ocorre enquanto houver água na célula. Dessa forma, o potencial do cátodo não atinge um valor suficientemente negativo para que o Cd<sup>2+</sup> comece a se depositar. Conseqüentemente, íons de metais com potenciais de redução positivos podem ser separados de íons de metais que possuem potenciais de redução negativos.<sup>24</sup>

A diminuição do potencial do cátodo ocorre porque a queda ôhmica (*IR*) diminui, à medida que a reação ocorre.

A diminuição dessa última se deve, principalmente, à polarização de concentração, a qual limita o transporte de massa (chegada de íons cobre) na superfície do cátodo e, portanto, ocasiona a diminuição da corrente.<sup>2</sup> Considerando a Equação (6), torna-se evidente que a diminuição de *IR* precisa ser compensada, e o potencial do cátodo tornar-se-á menos positivo, dado que o potencial da célula é constante.<sup>2</sup>

Para proporcionar uma análise mais seletiva e evitar a liberação de gás hidrogênio, pode-se usar ácido nítrico no meio reacional, que atua como um despolarizador catódico. O íon nitrato é reduzido mais “facilmente” (ver Equação (18)) do que o íon hidrogênio, o que impede a formação de H<sub>2</sub>.<sup>12,24</sup> Os produtos formados não afetam de maneira adversa as propriedades físicas do depósito (ver Equação (18)).<sup>2</sup>



Considerando que a solução da amostra de bijuteria continha ácido nítrico, oriundo da sua dissolução, alguns potenciais interferentes, tais como níquel e crômio, não foram eletrodepositados na placa de cobre, juntamente com o cobre.

A presença do íon nitrato na solução atuando como despolarizador catódico traz uma vantagem, pois evita a deposição de outras espécies na superfície do eletrodo, diferentes do cobre, contribuindo para aumentar a seletividade do método eletroanalítico. Além disso, o íon nitrato evita a produção de H<sub>2</sub> no cátodo, resultando numa aderência adequada do depósito de cobre.<sup>5,24</sup>

O depósito de cobre apresenta melhor aderência na ausência de formação de gás hidrogênio.<sup>5</sup> Nos casos em que, além da deposição do cobre, ocorrer a redução dos íons H<sup>+</sup> na superfície do cátodo, o hidrogênio produzido na forma de bolhas gasosas torna a camada de metal esponjosa, a qual fica com inúmeros poros, prejudicando a sua aderência ao eletrodo.<sup>25</sup> Isso ocorre, por exemplo, quando a eletrólise é conduzida sob densidade de corrente alta, uma vez que no cátodo ocorre a redução de mais íons Cu<sup>2+</sup> do que que

aqueles que chegam do seio da solução. A solução próxima à superfície do eletrodo fica com muito menos íons do analito; conseqüentemente, os íons  $H^+$  são reduzidos em substituição aos íons  $Cu^{2+}$ .<sup>25</sup> Pode ocorrer também quando a concentração de ácido é muito alta, porque a deposição de cobre não se completa e o depósito não adere adequadamente ao cátodo.<sup>24</sup>

Quando a densidade de corrente é menor, a redução dos íons do analito, na região do cátodo, é compensada por íons do analito vindos por difusão. Dessa forma, o potencial do cátodo, associado ao par redox  $Cu^{2+}/Cu$ , mantém o valor necessário para depositar quantitativamente os íons do analito. Assim, não há produção de gás hidrogênio; forma-se no cátodo uma camada densa e brilhante de cobre, fortemente aderida ao cátodo. Erro devido à perda de parte do depósito é evitado, obtendo-se um resultado exato.<sup>25</sup>

#### 4. Conclusões

Desenvolveu-se e validou-se um método eletroanalítico simples, de baixo custo, exato e preciso, para quantificação do íon cobre (II) em amostras sintética e real, por eletrogravimetria, usando grafite extraído de pilha exaurida como ânodo e uma placa de cobre, obtida de retalhos desse metal, como cátodo, em substituição aos eletrodos de platina, comumente empregados nessa técnica. A célula eletrolítica munida dos eletrodos alternativos foi ligada à uma fonte de alimentação confeccionada a partir de pilhas comuns.

O sistema alternativo apresentou um rendimento de deposição de  $96,31 \pm 2,64\%$ , concordante com o do sistema convencional,  $100,6 \pm 1,0\%$ , a partir de uma solução de sulfato de cobre(II) pentaidratado. A partir do **Teste f** pôde-se concluir que as precisões dos resultados obtidos para os sistemas convencional e alternativo foram comparáveis entre si. No que diz respeito à comparação das médias dos valores de rendimento de deposição (**Teste t**) para os referidos sistemas, observou-se que essas não diferiram estatisticamente entre si.

A partir da verificação da viabilidade do método eletroanalítico utilizando o sistema alternativo, aplicou-se o mesmo para a quantificação de cobre em bijuteria, o qual apresentou precisão satisfatória. A porcentagem de Cobre ( $m/m$ ) encontrada na amostra de bijuteria analisada foi de  $90,56 \pm 1,37\%$ , com  $s_p$  de  $1,5\%$ .

A simplicidade e o baixo custo do método eletroanalítico proposto permitem que ele seja utilizado em cursos de graduação em química ou áreas afins, que dispõem de pouca infraestrutura, nas aulas práticas que envolvem a técnica de eletrogravimetria, de modo a incrementar o ensino da Química. O aparato para deposição de cobre, utilizando materiais completamente alternativos, inclusive a fonte de alimentação, tornou o trabalho ainda mais promissor para uso em sala de aula do Ensino Superior, ou até mesmo do Ensino Médio, para o ensino de eletroquímica.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o Prof. Dr. Evandro Roberto Alves (DEA/ICTE/UFTM), pela bijuteria cedida para realização desse trabalho; o Senhor Severino Júlio Alves (Guarulhos/SP), pela ajuda na confecção do suporte de madeira para encaixar as pilhas da fonte de alimentação alternativa; os estudantes do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro-UFTM (Uberaba/MG), das Turmas 2021-2, 2022-1 e 2022-2, matriculados nas disciplinas Técnicas Eletroquímicas e Óticas de Análise e Química Analítica Instrumental, por terem realizado experimentos utilizando o sistema alternativo; o Prof. Dr. Norberto Cysne Coimbra (FMRP-USP), pela revisão do português.

#### Referências Bibliográficas

- Harris, D. C.; *Explorando a Química Analítica*, 4ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2011.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 9ª edição norte-americana, Cengage Learning Brasil: São Paulo, 2015.
- Parker, R. H.; An Inexpensive Electrodeposition Device and Its Use in a Quantitative Analysis Laboratory Exercise. *Journal of Chemical Education* **2011**, 88, 1428. [[Crossref](#)]
- Finazzi, G. A.; Martins, C. N.; Capelato, M. D.; Ferreira, L. H.; Desenvolvimento de experimento didático de eletrogravimetria de baixo custo utilizando princípios da química verde. *Química Nova* **2016**, 39, 112. [[Crossref](#)]
- Silva, J. P.; Irikura, K.; Zanoni, M.V.B.; Gomes, P. C. F. L.; A simple electrogravimetric experimental setup to determine Cu in alloy samples for teaching purposes. *Chemical Papers* **2021**, 75, 575. [[Crossref](#)]
- BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Portaria nº 123, de 16 de fevereiro de 2021. Brasília: INMETRO, 2021. [[Link](#)]
- Mochizuki, H.; Kamakura, K.; Masaki, T.; Okano, M.; Nagata, N.; Inui, A.; Fujisawa, T.; Kaji, T.; Atypical MRI features of Wilson's disease: high signal in globus pallidus on T1-weighted images. *Neuroradiology* **1997**, 39, 171. [[Crossref](#)]
- Südmeyer, M.; Saleh, A.; Wojtecki, L.; Cohnen, M.; Gross, J.; Ploner, M.; Hefter, H.; Timmermann, L.; Schnitzler, A.; Wilson's disease tremor is associated with magnetic resonance imaging lesions in basal ganglia structures. *Movement Disorder* **2006**, 21, 2134. [[Crossref](#)]
- Kalita, J.; Kumar, V.; Parashar, V.; Misra, U. K.; Neuropsychiatric Manifestations of Wilson Disease: Correlation with MRI and Glutamate Excitotoxicity. *Molecular Neurobiology* **2021**, 58, 6020. [[Crossref](#)]
- Ferreira, A. P. S. da S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2018. [[Link](#)]
- Canto, E.; Como surge a alergia? Disponível em: <[http://professorcanto.com.br/boletins\\_cn/027.pdf](http://professorcanto.com.br/boletins_cn/027.pdf)>. Acesso em: 21 junho 2021.

12. Paixão, T. R. L. C.; Eletrogravimetria e Coulometria. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=KU18XV8XlJw>>. Acesso em: 12 dezembro 2020.
13. Andrade, A. R.; Determinação eletrogravimétrica e coulométrica de cobre. Modos potencioestático e galvanostático. Disponível em: <<https://eaulas.usp.br/portal/video?idItem=30766>>. Acesso em: 02 maio 2022.
14. Sítio da Amrita University; Electrogravimetric Estimation of Metals. Disponível em: <[http://aacv-au.vlabs.ac.in/analytical-chemistry/Electrogravimetric\\_Estimation\\_of\\_Metals/experiment.html](http://aacv-au.vlabs.ac.in/analytical-chemistry/Electrogravimetric_Estimation_of_Metals/experiment.html)>. Acesso em: 26 abril 2022.
15. Runo, J. R.; Peters, D. G.; Climbing a Potential Ladder to Understanding Concepts in Electrochemistry. *Journal of Chemical Education* **1993**, *70*, 708. [[Crossref](#)]
16. Holze, R.; *Experimental electrochemistry: a laboratory textbook*, Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
17. Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química analítica quantitativa elementar*, 3ª. ed. rev., ampl. e reestr., Blucher: São Paulo, 2001.
18. Pais, A. R.; Dina, L. N.; Alves, E. R.; Rezende, H. C.; Silva, L. A.; Alves, V. A.; Determinação de cádmio em bijuterias oriundas da China. *Química Nova* **2018**, *41*, 1218. [[Crossref](#)]
19. Mueller, H; Souza, D.; *Química Analítica Qualitativa Clássica*, Blumenau: Edifurb, 2010.
20. Baccan, N.; Godinho, O. E. S.; Aleixo, L. M.; Stein, E.; *Introdução à Semimicroanálise Qualitativa*, 4ª. ed., UNICAMP: Campinas, 1991.
21. Goes Junior, E. J.; Roeder, J. S.; Oliveira, K. B. L.; Ferreira, M. P.; Silva, J. G.; Validação de método espectrofotométrico de análise para a quantificação de ácido acetilsalicílico em formulações farmacêuticas: uma proposta de aula experimental para análise instrumental. *Química Nova* **2019**, *42*, 99 (material suplementar). [[Link](#)]
22. Harris, D. C.; *Análise química quantitativa*, 8ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2012.
23. Vieira, B. H. S.; Lã, R. B. P.; Rocha Junior, J. G.; Lã, O. R.; Barra, C. M.; Substituição do nitrobenzeno pelo óleo de soja como uma proposta para o ensino do método de Volhard em análise quantitativa. *Química Nova* **2017**, *40*, 1130. [[Crossref](#)]
24. Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 9ª edição, LTC: Rio de Janeiro, 2002.
25. Alexéev, V.; *Análise Quantitativa*, 4ª edição, Lopes da Silva: Porto, 2000.