

ANÁLISE DE CÁTIÕES METÁLICOS POR ELETROFORESE E POLAROGRAFIA

Abedala Derbli PINTO*

RESUMO: O autor propõe um método de análise qualitativa e quantitativa de cátions metálicos por via polarográfica em que a separação dos interferentes é feita pela migração elétrica diferencial.

Além disso, verificou-se que a eletroforese em gel ágar permite que o próprio suporte eletroforético possa ser usado como supressor de máximo polarográfico.

UNITERMOS. Eletroforese; gel ágar; polarografia; cátions metálicos.

INTRODUÇÃO

A análise quantitativa, em quantidades relativamente baixas, mostra que a maior dificuldade está na separação dos elementos de seus interferentes (1). Se a determinação quantitativa, for feita por polarografia após a separação dos cátions os solventes devem ser eliminados antes de ser feito o polarograma (2). No entanto, se a composição da amostra for conhecida é possível a escolha de um meio suporte polarográfico adequado à determinação quantitativa, desde que os componentes da mistura tenham potenciais de meia-onda suficientemente afastados (3).

O objetivo deste trabalho é o estudo da análise quantitativa de cátions metálicos por polarografia, após a prévia separação e qualificação por gel de ágar e a utilização do próprio suporte eletroforético como supressor do máximo polarográfico.

MATERIAL E MÉTODOS

O campo elétrico para separação dos cátions foi fornecido por uma fonte BECKMAN, DUOSTAT, modelo RD,

320800, com capacidade máxima de 500V e 50mA e por uma fonte THOMAS, 4937-V/10, com capacidade máxima de 500V e 100mA.

Utilizaram-se cuba e placas suportes do gel de ágar, refrigeradas por fluxo constante de água, permitindo aplicação de campos de até 500V e 85mA em placa de 18cm x 22cm, com espessura do gel de ágar de 1,0 a 3,0mm.

O polarógrafo registrador empregado foi um Electrochemograph da Leeds-Northrup, modelo 62.200. A célula polarográfica é do tipo proposto por LINGANE & LAITINEN, em H, com capacidade de 15ml (4 e 5).

O oxigênio dissolvido nas soluções foi previamente eliminado por borbulhamento de nitrogênio, isento de oxigênio por passagem através de solução de pirrogalol e, a seguir, em água destilada.

Reativos: — ion ágar n.º 2, Oxoid, preparado em concentrações de 0,5 e 1%, em diversos suportes eletroforéticos. — solução eletrolítica de ácido fórmico 0,75M

* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química de Araraquara — UNESP.

em água destilada e desmineralizada. — solução de ácido cítrico 1N, em água destilada desmineralizada. — solução tampão, a 1% de piridina e 10% de ácido acético glacial em água destilada. Este tampão, bem como as soluções de ácido fórmico e de ácido cítrico, foram usados em diversas diluições.

— Solução aquosa contendo, em mistura, os cloretos ou nitratos de ferro, chumbo, zinco, alumínio, estanho, níquel, cobre, antimônio, cobalto, cádmio em concentrações de 0,01, 0,1 e 1% e saturada em prata. — soluções como as acima, em que a concentração de zinco é padrão, variando de 50, 100, 150, 200, 250 e 500ug/ml. — soluções padrão dos cátions em concentrações de 50, 100 e 250ug/ml. — solução a 0,025% de Ditiizona em acetona a 80%. — solução saturada de alizarina em etanol. — solução saturada de alizarina em etanol. — solução saturada de ácido bórico em água destilada. — solução saturada de 8-hidroxiquinolina em água destilada. — solução saturada de ácido violúrico em etanol. — solução acetato de sódio 0,8M, pH 12. — solução de oxalato de amônia 0,25M, pH 6,8. — solução NH₄Br, HCl 0,5M. — solução de ácido cítrico 0,25M, pH 3,5. — solução de citrato de amônio 0,1M, pH 6,1. — solução de tartarato duplo de sódio e potássio, 0,5M, pH 9,1.

As soluções tampão ou suportes polarográficos em alguns casos, foram corrigidas com hidróxidos de amônio ou de sódio para o pH desejado. Utilizou-se corrente contínua, com tensões variando de 120 a 500V e intensidades variando de 12 a 86 mA, a fim de se evitar aquecimento excessivo, bem como fenômenos de eletrodozose.

As massas das misturas de ions e dos padrões foram variadas entre 100 e 500 g, em virtude da necessidade de absorção das bandas iônicas de gel de ágar por uma tira de papel de filtro que permite localizá-las na placa de gel.

As placas construídas propiciam fixar a distância entre os eletrodos em 20cm, o que dá, conforme a solução eletrolítica suporte, gradientes de tensão variando entre 6 a 25V por cm; o tempo variou de 30 minutos a 5 horas.

O volume adicionado permitiu a formação de uma capa de gelatina de 1,5mm e, em alguns casos, foram usadas camadas de gel com 2 a 3mm de espessura. Para evitar aquecimento utilizaram-se, de preferência, placas com 2,0mm de espessura.

Colocou-se lâminas de espessura e comprimento conhecidos de plexiglass sobre a placa suporte e, então, verteu-se o ágar quente; este gelificando deixou sulcos com capacidade conhecida após a retirada da lâmina, onde foi colocada a amostra a ser analisada. Algumas vezes, foi colocada a amostra em solução e recoberto o sulco com tiras de gel de ágar, previamente preparadas.

Após a aplicação do campo fracionador e obtida a separação desejada, retirou-se a placa contendo o gel de ágar da cuba. Uma tira de papel Whatman qualitativo n.º 1, embebida em água destilada e, em seguida, colocada entre duas folhas de papel de filtro para remoção do excesso de líquido, foi colocada sobre a região do gel que continha os cátions. Após alguns minutos, a tira de papel foi retirada e secada em estufa, sendo então pulverizada com ditizona e exposta a vapores de NH₃.

Aplicando-se as tiras umedecidas em qualquer uma das regiões pode-se comprovar a localização e também estabelecer a seqüência dos diversos componentes da mistura.

Algumas vezes, a localização de determinados componentes da mistura não é facilmente comprovada, (GROSS) (6) pois em certos suportes eletroforéticos estes componentes têm mobilidades muito próximas (DE VRIES, SCHUTZ, VAN

DALEN) (7), e os reagentes utilizados são, com eles, a mesma coloração (ERLENMAYER) (8), (MODREANU) (9). Por essa razão, foi feita a eletromigração de uma série de cátions, isoladamente, na mesma placa e, dessa forma, determinadas as suas mobilidades relativas. Neste caso e para a localização dos diversos componentes das misturas de cátions, utilizaram-se as seguintes soluções, - alizarina, com a qual se pulveriza o papel que, a seguir, é submetido a vapores de NH₃ e depois, pulverizado com uma solução aquosa saturada de ácido bórico; - ditizona, com a qual se pulveriza a tira de papel que, em seguida, é colocada em atmosfera de NH₃; 8-hidroxiquinolina, com a qual o papel é pulverizado, sendo, a seguir, colocado em vapores de NH₃; ácido violúrico, com que se pulveriza o papel que, a seguir, é posto a secar em estufa a 100°C.

Feita a localização e estabelecida a seqüência dos agrupamentos iônicos para um dado meio suporte, pode-se separar a placa a faixa a ser analisada e escolher o suporte polarográfico adequado para a análise quantitativa. As frações entre 1 a 1,5ml coletadas do ágar e recolhidas em balões volumétricos de 20 a 25ml foram congeladas e, depois, deixadas à temperatura ambiente para se solubilizarem, uma vez que o ágar por congelamento, perde

as suas propriedades coloidais, precipitando-se e podendo, portanto, se necessário, ser completamente eliminado da solução por filtração.

O ágar, todavia, não precisou ser eliminado, completando-se o volume para 20 ou 25ml, conforme o caso, com a solução de 0,5M de tartarato duplo de sódio e potássio, pH 9,1 (3). Da solução formada, foram tomados 10ml e colocados na célula, e a seguir, borbulhou-se nitrogênio por quinze minutos, para eliminar o oxigênio dissolvido na solução. Em seguida, fez-se o polarograma da amostra.

A determinação quantitativa dos cátions foi feita pelo método de adição de padrão.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

A separação eletroforética dos cátions metálicos estudados em gel de ágar, em ácido fórmico 0,75M, pH 2,0, apresenta a vantagem de um tempo reduzido e oferece possibilidades interessantes de separações como a do Fe³⁺, Ag⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, etc. Entretanto, como a mobilidade dos ions Zn²⁺, nesse meio é muito próxima da mobilidade dos ions Co²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Fe²⁺ esses ions aparecem na banda correspondente ao zinco, como se observa na Tabela I.

TABELA I — Deslocamentos dos ions em ácido fórmico 0,75M, pH 2,0, gradiente de tensão 15V/cm, por 2 horas e 30 minutos, temperatura ambiente, em gel de ágar a 1%.

IONS	DESLOCAMENTOS cm
Co ²⁺	15,4
Zn ²⁺	15,3
Pb ²⁺	15,3
Ni ²⁺	15,0
Fe ²⁺	14,9
Cd ²⁺	13,9
Al ³⁺	12,3
Cu ²⁺	12,0
Fe ³⁺	5,8
Ag ⁺	4,2
Sn ²⁺	0,0
Sb ³⁺	0,0

TABELA II — Deslocamentos dos íons em ácido cítrico 1N, pH 2,0 gradiente de tensão 15V/cm, por 3 horas, temperatura ambiente, em gel de ágar a 1%.

ÍONS	DESLOCAMENTOS cm
Fe ²⁺	16,3
Co ²⁺	15,6
Cd ²⁺	15,2
Zn ²⁺	14,4
Ni ²⁺	13,9
Pb ²⁺	11,0
Cu ²⁺	9,5
Al ³⁺	7,8
Sn ²⁺	5,1
Ag ⁺	4,9
Fe ³⁺	2,8
Sb ³⁺	1,7

Em ácido cítrico 1M os cátions possíveis de contaminar a região do zinco são Co²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, Tabela II, mesmo que se tome uma faixa bastante larga no gel como correspondente ao zinco, após a separação for bastante larga, mesmo levando em conta a possibilidade de formação de bandas iônicas extensas dos íons com maior mobilidade que o zinco cruzando a faixa deste, temos como contaminantes Co²⁺ e Cd²⁺ além de Ni²⁺ e Al³⁺, como se observa na Tabela III.

TABELA III — Deslocamentos dos íons em tampão T, pH 3,6, gradiente de tensão 15V/cm, por 5 horas, temperatura ambiente, em gel de ágar a 1%.

ÍONS	DESLOCAMENTOS cm
Fe ²⁺	15,2
Co ²⁺	13,3
Ni ²⁺	10,9
Zn ²⁺	10,5
Al ³⁺	9,6
Cd ²⁺	6,8
Cu ²⁺	4,5
Pb ²⁺	2,7
Fe ³⁺	2,5
Ag ⁺	1,4
Sn ²⁺	1,1
Sb ³⁺	1,0

TABELA IV — Deslocamentos dos íons em tampão T/2, pH 3,6, gradiente de tensão 15V/cm, por 4 horas, temperatura ambiente, em gel de ágar a 1%.

ÍONS	DESLOCAMENTOS cm
Fe ²⁺	20,5
Co ²⁺	17,8
Ni ²⁺	14,7
Zn ²⁺	14,2
Al ³⁺	12,9
Cd ²⁺	9,3
Cu ²⁺	6,3
Pb ²⁺	3,7
Fe ³⁺	3,4
Ag ⁺	1,7
Sn ²⁺	1,2
Sb ³⁺	1,2

A diluição desse tampão ao meio (T/2), Tabela IV, permite a mesma separação em menor tempo, pois, devido à diminuição da força iônica, há um aumento da mobilidade dos íons, sem se verificar um aumento na largura das faixas correspondentes aos diversos íons.

DONO, MORINAGA e NOMURA (10), descrevem o meio eletrolítico de suporte polarográfico constituído por acetato de sódio 0,8M, onde zinco tem o E_{1/2} = -1,38V e sem que haja formação de ondas para o Cd²⁺, Al³⁺, Co²⁺ e Ni²⁺.

Os mesmos autores (11), descrevem os suportes citrato de amônio 0,25M, pH 3,5, oxalato de amônio 0,25M, pH 6,8, citrato de amônio 0,1M, em que aparecem ondas para o Zn²⁺ e para o Cd²⁺, ambas com E_{1/2} bastante distanciados, não se formando ondas para Al³⁺, Ni²⁺ e Co²⁺.

Os resultados experimentais mostram que, desses suportes, o constituído por acetato de sódio 0,8M, pH 12, dá onde melhor definida para o zinco. Em eletrolitos de suporte constituídos por oxalato de amônio 0,2M, citrato de amônio 0,1M e ácido cítrico 0,25M, as ondas observadas para o zinco são excessivamente inclinadas, não apresentando o patamar da corrente limite, o que dificulta a determina-

ção quantitativa por polarografia convencional.

MIURA (12), descreve o suporte NH₄Br — 4M, HCl — 0,5M, onde haveria formação de ondas para o cádmio e o zinco, o que não pode ser observado no decorrer das experiências realizadas.

Foram obtidos excelentes resultados com o suporte tartarato duplo de potássio e sódio 0,5M, pH 9,1, descrito por LINGANE (5). Esse autor utilizou, como suportes de máximo polarográfico gelatina a 0,01%, encontrando o potencial de meia-onda de -1,15V para o Zn²⁺ e de -0,64V para o Cd²⁺, não observando ondas para Co²⁺, Al³⁺ e Ni²⁺.

Utilizando-se gel de ágar como suportes de máximo, obtiveram-se ondas polarográficas para o zinco e o aumento da altura da onda pela adição de solução contendo zinco, cobalto, níquel e alumínio e a não variação da altura pela adição de solução contendo apenas cobalto, níquel e alumínio, o que confirma o deslocamento para potenciais muito eletrotrônicos dos E_{1/2} do Al³⁺, Ni²⁺ e Co²⁺. No entanto, verificou-se um deslocamento de -0,1V do potencial de meia-onda para o zinco. Nesse meio eletrolítico de suporte, é possível a determinação simultânea do Cd²⁺ e Zn²⁺, obtidos após

a eletroforese em T/2 ou em meio ácido cítrico 1N.

A eletroforese em gel de ágar permite separar os vários cátions de uma mistura na ordem de grandeza de algumas partes por milhão ($\mu\text{g/ml}$), diminuindo consideravelmente o número de operações e, como consequência, a possibilidade de contaminação e perdas.

A análise quantitativa do zinco e de outros cátions metálicos pode ser executada por via polarográfica, com precisão

após separação deste elemento de seus interferentes, por eletroforese em gel de ágar e, o próprio suporte eletroforético pode ser usado como supressor de máximo polarográfico.

A determinação sucessiva de duas constantes físico-químicas independentes, características da espécie iônica, a saber, a mobilidade eletroforética e o potencial de meia-onda concorrem para a identificação definitiva dos íons.

PINTO, A.D. Analysis of metallic cations by electrophoresis and polarography. Ecl. Quím., São Paulo, 6:9-14, 1981.

ABSTRACT: The author suggest a polarographic method for qualitative and quantitative analysis of metallic cations. The separation of the interferences is made by differential electric migration.

Besides, it was demonstrated that gel electrophoresis using agar as supporting medium allows that this same agar can be used as suppressor for the polarographic maximum.

KEY-WORDS: Eletroforese; ágar-gel; polarografia; metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MARGERUM, D.W.; SANTACANA, F. - *An. Chim.*, 1960, 22, 1157.
- 2 MENZEL, R.G.; JACKSON, M.L. - *Anal. Chem.*, 1951, 23, 1861.
- 3 KEMULA, W.; KUBLIC, Z. - *Anal. Chim. Acta*, 1958, 18, 104.
- 4 KOLTHOFF, E.M.; LINGANE, J.J. - "Polarography", 2.^a ed; Interscience Pub. Inc. New York, 1952, vol. 1, 420 pp.
- 5 LINGANE, J.J. - *IEC. AE*, 1943, 15, 583-590.
- 6 GROSS, D. *Nature*, 1957, 180, 596-598.
- 7 DE VRIES; SCHUTZ, G.P.; VAN DALEN, E. *J. Chromatog.*, 1964, 13, 119-127.
- 8 ERLENMAYER and col. - *Helvet. Chim. Acta*, 1951, 343, 1419.
- 9 MODREANU, F. *J. Chromatog.*, 1958, 1, 554.
- 10 DONO; MORINAGA; NOMURA - *Bull. Nagoya Inst. Technol.*, 1955, 8, 165.
- 11 DONO; MORINAGA; NOMURA *Bull. Nagoya Inst. Technol.*, 1954, 7, 156.
- 12 MIURA, K. - *Japan Analyst.*, 1958, 7, 779.