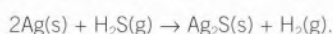


## Como limpar a prata sem a gastar

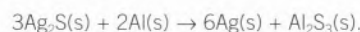
Os objectos de prata vão escurecendo com o tempo e com o uso o que levou ao desenvolvimento de vários métodos de limpeza para estes objectos. A reacção que mais contribui para o embaçamento (*tarnish*, em inglês) dos objectos de prata é a formação de sulfureto de prata,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , um sólido negro extremamente insolúvel ( $K_s = 1.0 \times 10^{-49}$ ) que vai formando uma camada à superfície do objecto. Esta reacção ocorre por contacto do objecto com materiais contendo enxofre, como por exemplo ovos, maionese ou mostarda. Mas ocorre também, embora mais lentamente, por contacto com o ar que contém pequenas quantidades de sulfureto de hidrogénio,  $\text{H}_2\text{S}$ , proveniente da queima de combustíveis fósseis e de produtos de uso corrente em casa, como borrachas, carpetes e algumas tintas. A reacção envolvida é descrita por:



### Interesse da actividade

A limpeza de objectos de prata pelo método aqui proposto pode ser usada para explorar diversos aspectos básicos da química: acerto de reacções químicas, metais, electroquímica, reacções redox e reacções de precipitação. Cada um destes tópicos pode ser mais ou menos aprofundado, acertando simplesmente as reacções químicas globais, descrevendo a reactividade da prata

O método mais comum para limpar pratas ou casquinhas faz uso de produtos comerciais que funcionam com base em material abrasivo e envolvem o polimento do objecto, com remoção mecânica da camada de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . No entanto, sendo o processo corrosivo uma reacção de oxidação da prata, um método de limpeza alternativo será o uso de compostos que transformassem a prata no  $\text{Ag}_2\text{S}$  em prata elementar. O alumínio tem um potencial redox adequado para esta reacção:



O alumínio reage também com a água, libertando hidrogénio e formando  $\text{Al(OH)}_3$  que se depositaria à superfície da folha de alumínio impedindo a reacção acima. Para evitar isso, usam-se soluções básicas que dissolvem o  $\text{Al(OH)}_3$  sob a forma de  $\text{Al(OH)}_4^-$  deixando a alumínio livre para reagir com o  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

### Acerca da actividade

Esta actividade envolve o uso de um método electroquímico para limpar pratas ou casquinhas enegrecidas como alternativa aos usuais métodos abrasivos. Tem as vantagens de ser mais rápido e mais barato e de não ir removendo a prata em cada limpeza efectuada, antes repondo-a de novo à superfície do objecto. Tem algumas desvantagens, como a necessidade de recipientes de vidro onde caibam os objectos a limpar e o de não ser efectivo para enegrecimentos muito antigos e profundos.



e fazendo referência ao seu uso no dia-a-dia (em fotografia, por exemplo), ou calculando detalhadamente os potenciais redox das reacções parciais e globais a partir dos valores de  $E^\circ$  tabelados e dos valores de  $K_s$  dos precipitados envolvidos.

Este tipo de actividade pode ainda despertar interesse junto dos alunos por fazer uso de objectos e material existentes em casa.

A actividade pode ser desenvolvida em casa ou em laboratório. Em qualquer dos casos, ela pode ser explorada em diversas vertentes, como por exemplo, usando outras soluções básicas (amónia,  $\text{NaOH}$ ), soluções neutras (água e soluções salinas) ou ácidas (vinagre,  $\text{HCl}$ ), comparando os resultados e interpretando. Na figura, apresenta-se uma bandeja de prata que foi limpa do lado esquerdo com  $\text{NaOH}$  a 15% (p/v) e, do lado direito, com uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sendo claramente visível a diferença em relação à parte central, que ficou por limpar.

### Resposta às perguntas

1. O escurecimento da prata pelo ácido sulfídrico é descrito por:  

$$2\text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{S(g)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S(s)} + \text{H}_2\text{(g)}.$$
2. A reacção global para a remoção do sulfureto de prata é:  

$$3\text{Ag}_2\text{S(s)} + 2\text{Al(s)} \rightarrow 6\text{Ag(s)} + \text{Al}_2\text{S}_3\text{(s)}.$$
3. Todos os procedimentos descritos envolvem compostos com enxofre, podendo por isso escurecer a prata através da formação de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

4. O cheiro faz lembrar ovos podres ou bombinhas de mau cheiro do Carnaval e deve estar associado a compostos com enxofre que apresentam comumente mau cheiro.
5. A limpeza da prata por método electroquímico é menos moroso, pode ser mais barato, e não gasta a prata porque não é abrasivo; tem ainda a vantagem de limpar melhor partes do objecto de difícil acesso quando se usa material abrasivo.

### Outras experiências e referências

Limpeza electroquímica da prata: H. W. Roesky, K. Möchel, *Chemical Curiosities*, Wiley-VCH, 1996, p. 86

Conservação da prata: <http://www.bishopmuseum.org/research/cultstud/conservation.html>

## Como limpar a prata sem a gastar

Desde tempos antigos que a prata é usada no fabrico de variados objectos, geralmente decorativos. Para isso contribui, quer a facilidade em trabalhar este metal (a prata é um metal macio), quer o brilho e a beleza da cor apresentados pelo objecto final. A prata pura é demasiado macia para ser usada em objectos de uso corrente, sendo comum combiná-la com uma pequena percentagem de outros metais, obtendo ligas um pouco mais resistentes. A prata esterlina, por exemplo, é uma liga contendo 92,5 % de prata e 7,5 % de cobre. Apesar de ser um metal macio e, por isso, ter o inconveniente de ser facilmente riscado, a prata é considerada um metal precioso, durável, no sentido de não se oxidar facilmente ( $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ ). No entanto, os objectos de prata não são tão resistentes à oxidação como os de ouro ( $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1,69 \text{ V}$ ) ou de platina ( $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1,20 \text{ V}$ ), podendo sofrer um processo de corrosão ao longo do tempo que leva ao escurecimento do objecto (*tarnish*, em inglês). Esta corrosão é provocada pela reacção de certos compostos químicos (existentes no ar ou nos alimentos em con-



tacto com o objecto), sendo o ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) um dos mais agressivos. Assim, objectos em salas muito húmidas, onde a pequena percentagem de enxofre no ar origina algum  $\text{H}_2\text{S}$ , ou em contacto com alimentos contendo proteínas (que contém algum enxofre através do aminoácido cisteína), como por exemplo, maionese, estão mais susceptíveis ao processo de escurecimento da superfície.

A remoção da camada escura dos objectos de prata é geralmente feita por processos abrasivos, o que tem o inconveniente de ir removendo, limpeza a limpeza, alguma prata do objecto (e que se nota, particularmente, nos objectos de casquinha). Mas uma vez que o processo de corrosão envolve a oxidação da prata, uma alternativa à limpeza por abrasivos será um processo de oxidação-redução que reduza a prata ao estado elementar, redepositando-a no objecto. O que se propõe nesta actividade é precisamente a limpeza de objectos de prata por um processo electroquímico que envolve o alumínio como redutor da prata.

### Experimente

**1.** Para estas experiências necessita do seguinte material: um objecto de prata ou casquinha escurecido, bicarbonato de sódio (pode ser fermento), folha de papel de alumínio, recipiente de vidro pyrex onde caiba o objecto a limpar e uma fonte de calor (fogão ou micro-ondas).

- Examine o objecto de prata e registe as suas observações. Pode fotografá-lo.
- Deite no recipiente a água necessária para cobrir o objecto a limpar, medindo o volume utilizado, e aqueça-a até ferver.
- Após retirar o recipiente da fonte de aquecimento, adicione o bicarbonato de sódio, com cuidado e sob agitação, na proporção de 0,6 g por cada 100 ml de água utilizada.
- Envolve metade do objecto a limpar com folha de papel de alumínio e mergulhe essa parte na solução preparada anteriormente. Espere cerca de 15 min.

- Retire o objecto da solução e remova a folha de alumínio com cuidado. Nota algum odor particular que emane da folha e da solução? Registe essa observação. Passe o objecto por água.
  - Como compara a parte que foi tratada com a parte que ficou fora da solução? Registe. Pode fotografar.
- 2.** Se não dispuser de nenhum objecto de prata ou casquinha escurecido pelo tempo ou pelo uso, pode tentar enegrecê-lo de uma das seguintes formas: (i) coza um ovo, descasque-o e mergulhe o cabo de uma colher de prata na amarela do ovo durante uma noite; (ii) coloque o objecto em contacto com maionese durante uma noite; (iii) se dispuser de enxofre, polvilhe o objecto com ele e coloque durante uma noite ou mais num local muito húmido.
- 3.** Se tiver acesso a um laboratório de química, pode experimentar limpar do mesmo modo que em **1.** mas usando uma solução de  $\text{NaOH}$  15 % (p/v) durante 5 a 10 min (cuidado: usar luvas!). Registe as diferenças.

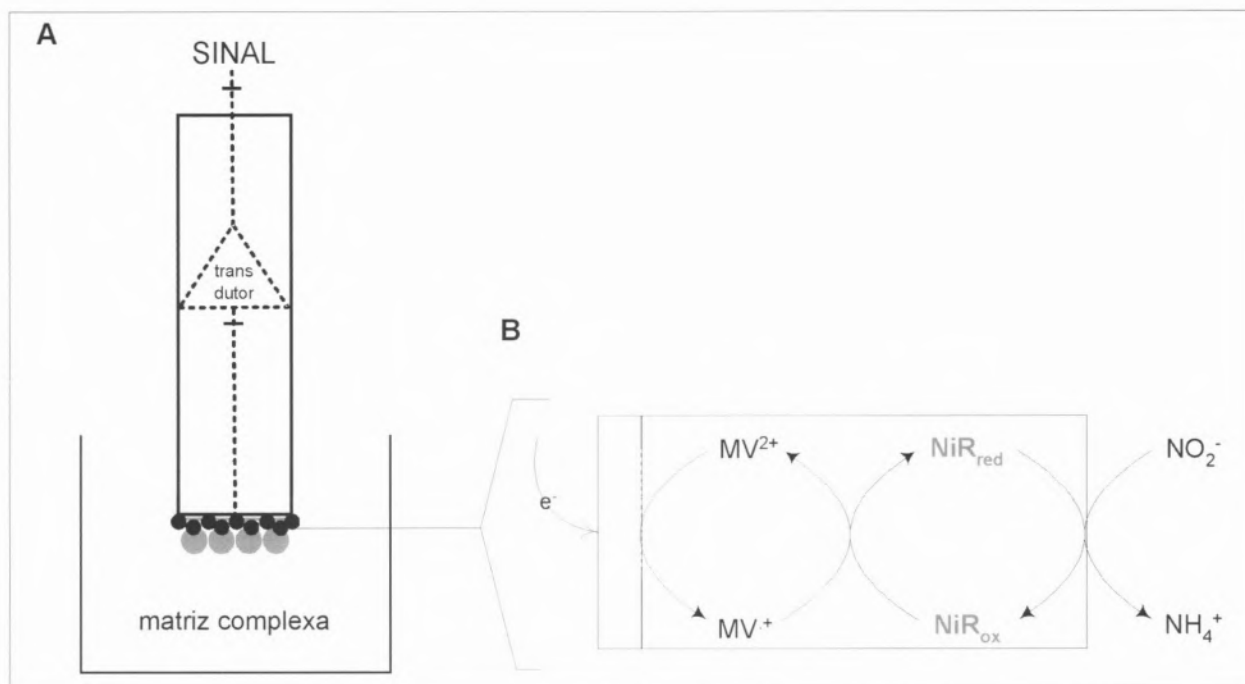
### Para responder

1. Escreva a equação química que traduz a formação do composto negro resultante da reacção da prata com o ácido sulfídrico.
2. Escreva a reacção química que traduz o processo de limpeza da prata (i. e., a decomposição do produto negro) utilizando folha de alumínio em meio básico.
3. Justifique os procedimentos descritos em **2.** para escurecer os objectos de prata.

4. Descreva o odor emanado da folha de alumínio e da solução após o processo de limpeza. Que tipo de compostos químicos lhe associa?
5. Quais as vantagens do método aqui descrito em relação aos produtos comerciais usados na limpeza da prata?

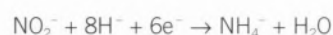
### Para consulta:

Sobre o mineral prata: <http://www.minerals.net>



**figura 1** A) Um biossensor é um dispositivo analítico baseado na associação estreita entre um componente biológico e um transdutor físico-químico. O elemento biológico (bioreceptor) está imobilizado sobre um suporte, numa forma apta a catalisar reacções químicas (enzimas, células ou organelos) ou a reconhecer especificamente (anticorpos) a espécie a analisar. Quando tal acontece, desenvolve-se um sinal (bio)químico que é convertido pelo transdutor numa grandeza mensurável (sinal eléctrico). Os biossensores electroquímicos constituem um grupo particularmente interessante, onde se conjugam oxidoreductases com eléctrodos quimicamente modificados [10,11]. B) Representação esquemática do eléctrodo modificado Nafion/NiR/mediador, evidenciando o mecanismo EC [4].

A enzima redutase do nitrito (NiR) é uma proteína multihémica do tipo c, isolada a partir das membranas da bactéria redutora de sulfato *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774. Na presença de um doador electrónico apropriado (por exemplo, viologénio de metilo reduzido MV<sup>+</sup>) catalisa a conversão directa do nitrito a amónia, num único passo envolvendo seis electrões [12]:



Estudos anteriores de voltametria cíclica com enzima em solução mostraram que, na presença do seu substrato (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), o comportamento da NiR pode ser descrito pelo mecanismo electrocatalítico (EC); (figura 1B), a densidade da corrente catalítica que se estabelece é função da concentração do nitrito em solução e segue uma dependência do tipo Michaelis-Menten. É uma enzima estável, relativamente fácil de purificar o que, em combinação com a sua elevada selectividade e actividade específica, a torna extremamente interessante do

ponto de vista de construção de um biossensor electroquímico para a determinação analítica de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> em amostras de natureza complexa [4].

No presente trabalho [13], propomos um método simples e rápido de imobilização da NiR sobre um eléctrodo de carbono vítreo, por co-deposição a partir de uma solução diluída de Nafion, um polímero perfluorsulfonado, bastante estável química e mecânica e que está disponível comercialmente. A natureza membranar da NiR leva a que apresente uma forte tendência para formar, quando em solução, agregados de alto peso molecular [12]. É assim facilmente retida à superfície do eléctrodo por oclusão no filme de Nafion. Por seu turno, o carácter aniónico deste polímero torna-o num bom permutador catiónico e, como tal, capaz de acumular localmente o mediador químico viologénio de metilo, em ambos os estados de oxidação (MV<sup>2+</sup>/MV<sup>+</sup>) em que se apresenta. O eléctrodo assim modificado dispensa a adição de mediador ao electrólito suporte, podendo ser classificado como um dispositivo de terceira geração [14].

Este biossensor pode ser usado em amostras túrbidas e de concentrações salinas elevadas, com o mínimo de (ou mesmo sem) tratamento prévio. Os únicos interferentes conhecidos são os típicos dos citocromos c (azida, cianeto) [13].

## 2. Protocolo Experimental

### 2.1. Reagentes e soluções stock

Solução de Nafion, 117 (5% m/v).

Extracto enzimático contendo a enzima redutase do nitrito purificada de *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774.<sup>1</sup>

Solução 0,06M de viologénio de metilo<sup>2</sup>; solução padrão 0,50M de nitrito de sódio em 1mM NaOH; electrólito suporte constituído por 100mM KCl em 50mM Tris-HCl, pH 7,6.

O Nafion, e o viologénio de metilo foram adquiridos à *Sigma* e os restantes reagentes à *Merck*.

Nota: Usar água desionizada em todos os passos.

## 2.2. Equipamento

Polarógrafo Radiometer Pol110 e programa de controlo e aquisição de dados TraceFile 10 (v1.05).

Célula polarográfica de vidro (Radiometer).

Sistema de 3 eléctrodos (Radiometer) composto por: eléctrodo de carbono vítreo ( $\phi = 3\mu\text{m}$ ), eléctrodo saturado de calomelanos ESC (referência) e eléctrodo de platina (contra-eléctrodo).

## 2.3. Preparação do eléctrodo

Polir a superfície do eléctrodo de carbono vítreo com alumina  $0,3\mu\text{m}$  durante cerca de 5 minutos. Lavar o eléctrodo alternadamente com água desionizada e etanol. Sonicar em água desionizada entre 3 a 5 minutos.

Diluir 1:10 a solução comercial de Nafion, com o extracto enzimático, de modo a obter uma concentração final de 0,5% de Nafion.

Aplicar cuidadosamente, sob a superfície do eléctrodo de carbono vítreo, uma gota de  $7\mu\text{L}$  da mistura anterior. A superfície de carbono deve ficar completamente coberta e não se deve deixar formar bolhas (caso tal aconteça, podem ser rebentadas com o auxílio de uma agulha fina). Deixar secar ao ar (30-45 minutos).

## 2.4. Incorporação do mediador no filme de NiR/Nafion

Colocar 50mL do electrólito suporte na célula polarográfica. Adicionar  $250\mu\text{L}$  da solução de viologénio de metilo. Desarejar a solução com Ar ou  $\text{N}_2$ . Registrar 10 a 15 voltamogramas cíclicos (VC) consecutivos, nas condições abaixo indicadas (figura 2):

- Tempo de electrólise: 5s;
- Potencial inicial: -0,4V;
- Potencial de inversão: -0,9V;
- Potencial final: -0,4V;
- Velocidade de varrimento: 50 mV/s.

Remover a solução e lavar a célula e os eléctrodos (o biosensor deve ser lavado suavemente com um esguicho de água desionizada).

## 2.5. Avaliação da reposta do biosensor à concentração de nitrito.

Colocar novamente 50mL da solução electrólito na célula polarográfica e adquirir novo VC, nas mesmas condições descritas no ponto anterior<sup>3</sup>. Adicionar sucessivamente os seguintes volumes da solução de nitrito: 5, 10, 25, 25, 50, 50, 100, 100, 200  $\mu\text{L}$ . Agitar entre cada adição e registar o VC.

## 3. Tratamento dos Resultados

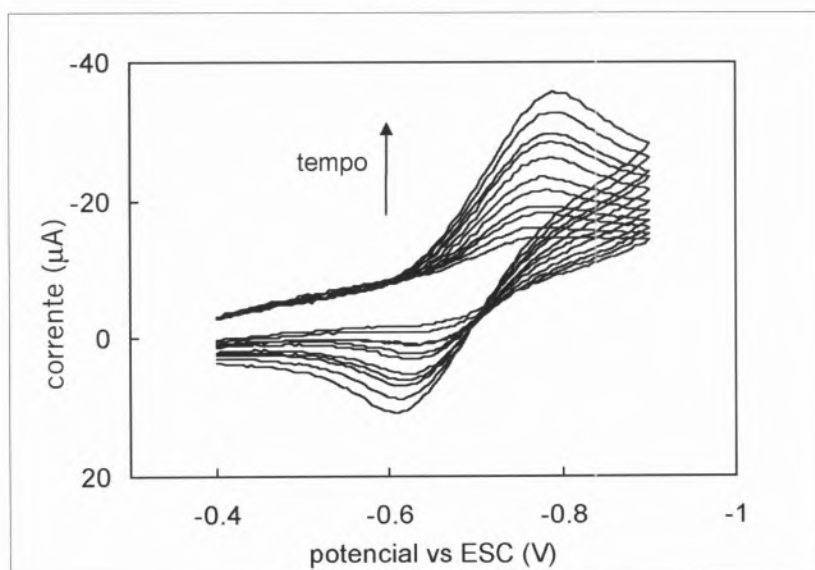
A apresentação do trabalho poderá ser feita tanto na forma clássica de relatório como em painel. Alternativamente, poderá apenas ser pedida a resposta a um questionário. Em qualquer dos formatos, recomendamos que o tratamento dos resultados obedeça à seguinte orientação:

- avaliar o VC do viologénio de metilo. Qual o potencial de oxidação-redução? O que se pode concluir quanto à reversibilidade da reacção de redução do  $\text{MV}^{2+}$ ?
- traçar o gráfico corrente catalítica vs concentração de nitrito (ver exemplo na fig. 3). Determinar qual a gama de concentrações de nitrito em que se verifica uma resposta linear do biosensor.
- verificar se a resposta do biosensor é do tipo Michaelis-Menten. Explicar porquê.
- dependendo do âmbito da disciplina, poderá também ser pedida a simulação dos VC. Para tal, sugere-se a utilização de um livro de texto que descreva quer a teoria envolvida, quer a estratégia de programação necessária [15]. Com base nesta teoria, pode-se facilmente constituir uma folha de cálculo de modo a explicar a forma dos voltamogramas obtidos [16]. Existem ainda alguns programas de simulação que também permitem a correcta interpolação dos dados obtidos. Um bom exemplo é o programa de distribuição gratuita *Electrochemical Simulation Package* (ESP, vs2.4), escrito por Carlo Nervi [17] e que permite, recorrendo a um computador pessoal em ambiente MS-DOS, simular virtualmente qualquer mecanismo obtido por voltametria cíclica ou por outra técnica electroquímica.

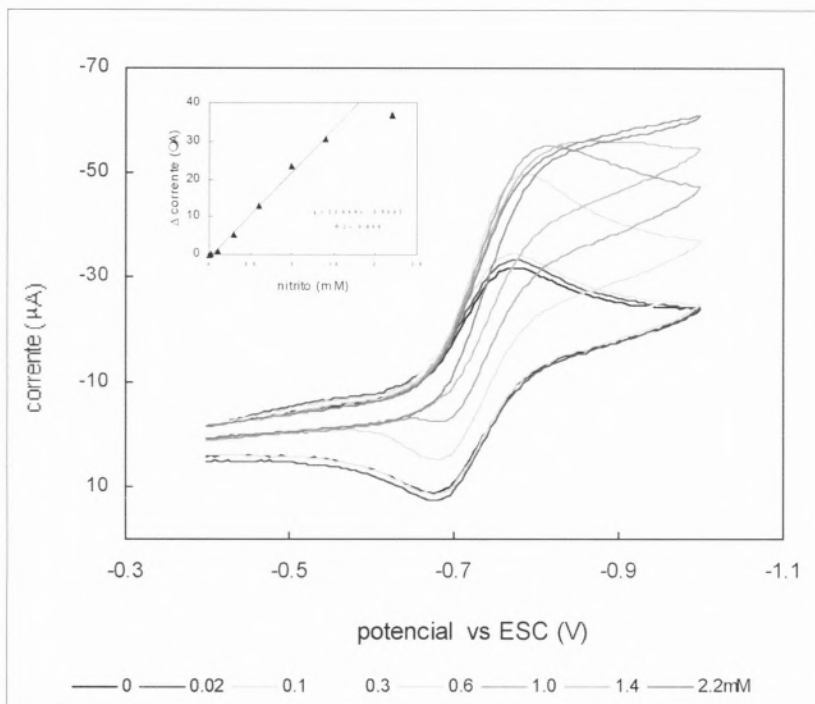
## 4. Comentários Finais

O equipamento requerido para a execução deste trabalho é comum a qualquer laboratório de electroquímica e todos os reagentes necessários estão disponíveis no mercado. A única eventual dificuldade em instalar este trabalho incide na obtenção do extracto de NiR ou de NiR purificada. Contudo, o protocolo de pu-

figura 2 Incorporação do viologénio de metilo no filme de NiR/Nafion.







**figura 3** Resposta do biosensor à adição de nitrito: a corrente catalítica aumenta linearmente num intervalo dinâmico de 0.02 a 1.4mM (vd inserção).

rificação está estabelecido e o seu rendimento é bastante elevado [12]. Além disso, o funcionamento do biosensor não requer enzima completamente pura e a nossa experiência mostra que a NiR se mantém activa durante vários anos, bastando para isso congelá-la a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Outra simplificação deve-se ao facto do sistema não necessitar do desarejamento prévio das soluções pois os VC não são afectados pela presença do oxigénio. No entanto, o desarejamento pode substituir a agitação, caso a célula utilizada não permita a utilização de um agitador mecânico ou magnético.

#### Agradecimentos

Ao Programa Praxis XXI, pelo apoio financeiro.

#### Referências

- 1- <http://www.deco.proteste.pt/>
- 2- <http://www.nitrate.com/nitrate1.htm>

3- Girotti S., Ferri E.N., Fini F., Ruffini F., Budini R., Moura I., Almeida G., Costa C., Moura J.J.G., Carrea G. (1999) *Anal. Lett.* **32**, 2217-2227.

4- Mauro S., Moreno C., Costa, C., Van-Dijk C., Payne W.J., LeGall J., Moura I., Moura J.J.G. (1995) *Biochem. Biophys. Research Comm.* **209**, 1018-1025.

5- Ellis G., Adatia I., Yazdanpanah M., Makela S.K. (1998) *Clin. Biochem.* **31**, 195-220.

6- Viinikka L. (1996) *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* **56**, 577-81.

7- Moshage H., Stegeman C.A., Jansen P.L.M. (1998) *Clin. Chem.* **44**, 1780-1781.

8- Scheller F., Schubert F. "Biosensors", Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1992.

9- Alvarez-Icaza M., Bilitewski U. (1993) *Anal. Chem.* **65** (11), 525-533.

10- Rebelo M.J.F. (1994) *Química*, **53**, 43-45.

11- Kauffmann J.M., SAC99 ANALYTICAL SCIENCE INTO THE NEXT MILLENIUM, 25-30 July 1999, Dublin, Ireland.

12- Liu M.C., Costa C., Moura I. (1994) *Meth. Enz.*, **243**, 303-319.

13- Almeida G., Tavares P., Lampreia J., Moura J.J.G., Moura I. (2001) *J. Inorg. Biochem.* **86** (1), 121.

14- Brown R.S., Luong J.H.T. (1995) *Anal. Chim. Acta* **310**, 419-427.

15- Gosser D.K. Jr., "Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms", Wiley-VCH, 1993.

16- <http://www.dq.fct.unl.pt/statt/PABT/MIAII>

17- <http://chpc06.ch.unito.it/chemistry/index.html>

#### Notas

<sup>1</sup> Manter sempre o extracto enzimático em gelo.

<sup>2</sup> Preparar de fresco.

<sup>3</sup> Alguns grupos de alunos poderão ensaiar outras velocidades de varrimento (10, 20 e 100mV/s) e comparar entre si os resultados obtidos.