

# Laboratório portátil especialmente para uso de mineralogistas, adaptado às técnicas da micro-análise

POR ISABEL MARIA MELEÇAS GAGO

(Eng.<sup>a</sup> Químico-Industrial I. S. T. e Assistente do I. S. T.)

C. D. 622.1:549

*Apresenta-se um modelo de «laboratório de campo». Descrevem-se alguns métodos e técnicas da micro-análise aplicados com bom resultado ao estudo dos minerais portugueses do continente.*

*Procura-se estudar um pouco mais pormenorizadamente o processo de caracterização por electrografia.*

## I — INTRODUÇÃO

Os métodos da micro-análise permitem pesquisas qualitativas muito rápidas e estão por isso a ser largamente empregados em vários campos. A sua aplicação ao estudo dos minerais é já corrente (1) (2). Embora haja a apontar-lhes alguns contras, podem no entanto considerar-se como grandes auxiliares para a caracterização daqueles.

Dada a grande sensibilidade das reacções usadas nestes métodos, basta uma pequeníssima quantidade de substância para com ela se conseguir realizar a análise. O facto tem a enorme vantagem de permitir grande economia de reagentes e em especial de tempo.

Em grande maioria de casos as reacções podem ser específicas, o que traz muita comodidade à análise; evitam-se assim as separações que implicam filtração ou centrifugação, operações sempre mais demoradas ou exigindo material especial.

Como inconveniente há a notar o seguinte: não ser muito facilmente avaliável a ordem de grandeza da substância caracterizada, presente na «toma» donde se partiu, visto as reacções serem tão sensíveis que acusam mesmo vestígios, os quais são geralmente sem interesse ao estudo corrente dum minério.

No entanto é possível atenuar este contra: tratando-se de minério (ou mineral), os seus caracteres mineralógicos são guia precioso para a orientação da pesquisa. Outros factos ainda podem dar a ideia, embora muito por alto, da ordem de grandeza da quantidade da substância presente: o tempo de ataque — caso de ataques superficiais como contacto ácido, electrográfico, etc.

Nos casos dos constituintes vulgares dos minérios correntes, quem possua uma prática regular, consegue à simples vista avaliar se se trata ou não de vestígios, atendendo à toma donde se partiu, ao tempo de ataque, à intensidade da mancha corada sobre o papel, ou à intensidade da coloração das gotas na placa, etc. Quando se queira um pouco mais de rigor pode seguir-se o processo da «colorimetria de gotas», processo de determinação aproximada (semi-quantitativo) que consiste em comparar a cor obtida com a cor produzida por um soluto padrão (de concentração conhecida).

Podem pois considerar-se como nitidamente vantajosos estes métodos na sua aplicação às pesquisas nos minérios.

Quase sempre há porém necessidade ou conveniência de fazer as pesquisas «in loco» pois as prospecções fazem-se em lugares muitas vezes bastante distanciados de qual-

quer centro onde seja possível proceder a uma análise.

Nesta ordem de ideias, visando especialmente a preparar o meio de analisar qualitativamente uma dada amostra, mesmo no campo, construiu-se um pequeno laboratório obedecendo aos seguintes pontos fundamentais:

- 1) Ser perfeitamente transportável e sólido.
- 2) Ser independente, isto é, permitir trabalhar durante algum tempo em qualquer região mesmo afastada dos centros civilizados, sem ser apetrechado de novo.
- 3) Além de estojo para transportar material e reagentes ao abrigo de poeiras e outras interferências, ser ao mesmo tempo «bancada» de trabalho.
- 4) Permitir rápida utilização do material e reagentes: para isso estes encontram-se dispostos em divisórias independentes e bastante pormenorizadas.
- 5) Ter um peso mínimo; atendendo a isso todo o material — frascos com reagentes e os dispositivos de suporte — foram reduzidos às dimensões mínimas.

#### *Quanto à escolha de métodos e técnicas empregados*

Seguiram-se vários métodos e técnicas habitualmente usados em semi-micro <sup>(1)</sup>, procurando-se em especial os mais simples e rápidos:

- 1) De preferência escolheram-se técnicas muito simples de modo a poderem ser realizadas por um não-especialista; (qualquer ajudante de laboratório pode proceder às pesquisas).
- 2) Procuraram-se reacções específicas nas condições dos ensaios, ou pelo menos

quase específicas para os casos considerados.

- 3) Escolheram-se métodos de ataque muito rápidos, fugindo tanto quanto possível às fusões.

As figuras (1) e (2) ... mostram fotografias da «maquette» do laboratório, construída em papelão e cortiça a título experimental, e que serviu de base às experiências.

O laboratório definitivo será construído de madeira leve e resistente.

#### **Construção do laboratório**

É constituído por uma caixa-estojo feita de madeira com as dimensões  $50 \times 15 \times 37$  (cm). Internamente:

- 1) Uma parede a toda a altura da caixa divide esta em dois vãos desiguais; no menor está colocada uma prateleira móvel (do mesmo tipo dos suportes das objectivas dos microscópios) onde estão encerrados os ácidos concentrados.

— Isto visa a isolar o material e em especial os reagentes orgânicos de qualquer vapor ácido.

Ainda neste vão, estão acomodados um maçarico gasolina e uma lâmpada de álcool.

- 2) O vão maior  $42,5 \times 15 \times 37$  está dividido longitudinalmente por uma parede móvel que encostando a um rebordo de feltro assegura calafetagem perfeita contra as poeiras.
- 3) O material e os reagentes encontram-se dispostos no vão interior e na face interna da parede móvel. Na face externa desta estão colocados nos seus suportes: martelo, canivete, pincel, caixa com papel de filtro, «block-notes» com as técnicas a seguir para as pesquisas.
- 4) Quando se abre a caixa: primeiro a tampa e depois a parede móvel (que depois de aberta fica perpendicular a esta) fica formado um triedro ortogonal. Deste modo realiza-se uma pequena «bancada» de trabalho com mesa e prateleiras, conseguindo-se ao mesmo tempo um anteparo ao vento.
- 5) A face interna da tampa da caixa, que serve de «mesa» de laboratório está forrada de oleado.
- 6) Cada divisória que contém os frascos e o material estão fechadas para os proteger das poeiras; as portas são do tipo «vitrine».  
Pipetas, varetas e colheres, estão acomodadas num estojo de cortiça, bem como os almofarizes de agata e de Abich.
- 7) O laboratório definitivo virá a assentar sobre tripé de madeira, do tipo das máquinas fotográficas.

#### **Lista do material que o laboratório contém:**

11 frascos para reagentes líquidos com a capacidade de 5 ml.

8 frascos para reagentes sólidos com a capacidade de 5 ml.

(1) Nota — Para aqueles que desconhecem as bases e métodos da semi-micro análise, seguem-se adiante umas breves notas.

Para maiores detalhes recorrer a livros da especialidade. Em especial ver Feig (1) e Emich-Schneider (3).

6 frascos para reagentes vários com a capacidade de 10 ml.

6 frascos para fundentes com a capacidade de 15 ml.

3 frascos para ácidos concentrados com a capacidade de 30 ml.

4 cadinhos de porcelana de 0,5 ml.

2 " " " " 2 ml.

1 " " prata de 2 ml.

1 " " platina de 2 ml.

1 " " quartzo de 5 ml.

6 tubos de vidro de ensaio Yena com 70 mm e  $\phi = 7$  mm.

3 tinas de porcelana de 4,5 ml.

2 cápsulas de vidro Pirex de 2 ml.

4 vidros de relógios de  $\phi = 2$  cm.

12 pipetas de vidro Pirex de 2 ml.

2 tubos de vidro com pipetas capilares de 7 cm e 10 cm de comprimento.

6 varetas de vidro.

6 lâminas de vidro de  $5,5 \times 2,5$  cm.

1 colher de platina de 0,5 ml.

4 colheres de vidro de 0,5 ml.

1 placa de porcelana com «godets» de 0,5 ml.

1 suporte de porcelana para pipetas

1 fio de platina com cabo de vidro (para pérolas).

1 almofariz de Abich  $\phi = 1$  cm.

1 almofariz Ágata  $\phi = 4$  cm

1 balão esguicho com água bi-destillada de 100 ml.

1 lupa de relojoeiro.

1 caixa de alumínio com algodão hidrófilo.

1 caixa com papel de filtro vulgar isento de ferro  $\phi = 9$  cm.

1 carteira com vários sobrescritos de gelatina contendo papeis embebidos de reagentes e papel Whatman N.º 120, em rectângulos de  $2 \times 1,5$  cm (ver fig. 4).

Dispositivo de electrodeposição (ver fig. 4).

1 pilha seca de 4,6 volts.

Lâminas metálicas de Al. para cátodos.

1 tripé de ferro.

2 triângulos de porcelana e cartões de amianto.

1 lamparina de álcool.

1 maçarico de gasolina «Barthel» N.º 101. (1)

1 martelo, 1 canivete, 1 pincel, 1 trapo limpo.

## Lista dos Reagentes

Os reagentes empregados são todos p. p. a.

Os reagentes orgânicos especiais para reacções de gotas são das casas Eastman Kodak e Schering-Kahlbaum.

### A — Reagentes sólidos :

N.º 12 Ácido cromotrópico.

N.º 20 Quinalizarina.

N.º 19 Cloreto estanoso.

N.º 13 Tartarato de amónio.

N.º 18 Fluoreto de sódio.

N.º 17 Silica.

(1) Actualmente os maçaricos destas dimensões não se encontram no mercado.

N.º 14 Tiosulfato de sódio.

N.º 15 Tiocianeto de amónio.

N.º 21 Limalha de Zn isenta de arsénio.

### B — Reagentes vários (usuais) :

N.º 33 Ácido clorídrico conc.

N.º 34 Ácido azótico conc.

N.º 35 Ácido sulfúrico conc.

N.º 27 Soda cáustica ~ 2N. (1)

N.º 30 Amónia ~ 3N. (2)

N.º 32 Ácido sulfúrico ~ 2N.

N.º 31 Ácido acético ~ 2N.

N.º 28 Acetato de sódio (sol. saturada).

E.º 29 Álcool a 95º

### C — Fundentes :

N.º 24 Soda cáustica (em lentilhas). (3)

N.º 23 Bióxido de sódio. (4)

N.º 22 Carbonato duplo de potássio e sódio.

N.º 26 Piro-sulfato de potássio.

N.º 25 Cianeto de potássio.

### D — Reagentes líquidos especiais — Sua preparação ;

N.º 1 Iodo azoteto de sódio — Dissolver 3 g de azoteto de sódio em 100 ml de I 0,1 N.

N.º 2 Molibdato de amónio (solução azótica — Á solução de molibdato a 5 0/0 juntar ~ 35 ml de  $\text{NO}_2\text{H}$  ( $d = 1,2$ ).

N.º 3 Benzidina (Solução acética a 1 0/0) — Dissolver 0,05 g de benzidina em 10 ml de ácido acético, diluir a 100 ml com água bi-destillada e filtrar.

N.º 4 Rodamina B — Dissolver 10 mg de rodamina em 100 ml de água.

N.º 5 Tiocianeto de mercúrio — Dissolver 12 g de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  e 13,5 de tiocianeto de potássio em 100 ml de água. Deixar repousar alguns dias.

N.º 6 Solução diluída de cobalto — Solução diluída dum sal de cobalto tal que não dê reacção com o tiocianeto de mercúrio. ( $\text{SO}_4 - 0,01$  0/0 de Co).

N.º 7 Difênilcarbazida — Solução alcoólica a 1 0/0.

N.º 8 Cacotelina — Solução aquosa saturada.

N.º 9 Água oxigenada.

N.º 10 Água de Bromo.

N.º 11 Nitrato de prata — Solução saturada.

E — Papeis embebidos em reagentes. Dados para a sua preparação (ver págs. 795, 796).

Papel usado — Papel Watman N.º 120 em rectângulos de  $2 \times 1,5$  cm.

Papel de Curcuma — Ferver 20 g de curcuma em 5 ml de álcool a 95º, filtrar e misturar com 50 ml de água.

(1), (2), (3) e (4) Guardados em frascos de vidro parafinados interiormente.

Embeber papel nesta solução 5 minutos. Enxugar entre papel de filtro e deixar secar.

*Papel ou algodão de cloreto de potássio* (Solução saturada aquosa de  $\text{ClK}$  — Embeber papel e algodão hidrófilo nesta solução, enxugar entre papel de filtro e secar a  $100^\circ$  na estufa.

*Papel de sulfato de potássio* — Solução aquosa saturada de  $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

*Papel de ferrocianeto de zinco*. —  $\text{FeCy}_6\text{Zn}_2$  (1) } Solução de  $\text{SO}_4\text{Zn}$  a 10 0/0.  
 } Solução de  $\text{FeCy}_6\text{K}_4$  a 10 0/0.

- 1) Embeber os papéis na solução  $\text{SO}_4\text{Zn}$   
 Tempo de imersão 10 minutos.  
 Enxugar com papel de filtro, secar na estufa até  $100^\circ$ . Deixar esfriar.
- 2) Embeber os papéis na solução de ferrocianeto de potássio.  
 Tempo de imersão 20 minutos.  
 Enxugar com papel de filtro e secar na estufa até  $50^\circ$ . Deixar esfriar.
- 3) Voltar a embeber na solução primitiva.  
 Tempo de imersão 10 minutos.  
 Enxugar com papel de filtro e secar na estufa até  $50^\circ$ . Deixar esfriar.
- 4) Mergulhar em água e lavar várias vezes até as águas de lavagem não darem a reação de  $\text{SO}_4$ .  
 Enxugar com papel de filtro e secar na estufa até  $50^\circ$   
 Guardar em frasco de vidro com rolha esmerilhada.

*Papel de sulfureto de zinco* —  $\text{SZn}$  — Prepara-se dum modo absolutamente semelhante ao anterior.

Soluções { 1.<sup>a</sup> —  $\text{SO}_4\text{Zn}$  a 10 0/0.  
 } 2.<sup>a</sup> —  $\text{SNa}_2$  a 5 0/20.

Nota — Tempo de imersão em  $\text{SNa}_2$ , 5 minutos.

*Papel de cromato de bário*  $\text{CrOBa}$  — Preparação como os anteriores.

Soluções { 1.<sup>a</sup>  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  a 10 0/0.  
 } 2.<sup>a</sup>  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  a 10 0/0.

*Papel de Xantogenato de Cádmio* — Idem.

Soluções { 1.<sup>a</sup>  $\text{SO}_4\text{Cd}$  a 10 0/0.  
 } 2.<sup>a</sup> Xantogenato de potássio a 10 0/0

*Papel de Quinalizarina*

Solução: Dissolver 2 mg de quinalizarina em 2 ml de piridina, juntar 20 ml de acetona.

Embeber papel Whatman nesta solução e deixar secar ao ar.

\*  
 \*\*

Este tipo de laboratório será com facilidade adaptado a quaisquer outros fins, análise de águas, caracterizações de ligas metálicas, etc. — bastará para tal substituir alguns reagentes e algum material —; poderá

(1) Nas condições em que se prepara o papel, o composto formado é  $\text{Fe Cy}_6 \text{Zn}_2$  e não  $\text{FeCy}_6 \text{Zn}_2 \text{K}_2$ .

ser aumentado ou simplificado conforme as necessidades.

Sob o ponto de vista económico pode dizer-se que é vantajoso quando se trate duma utilização intensiva; não será talvez aconselhável laboratório tão completo, para pesquisas ocasionais.

Para se fazer ideia da ordem de grandeza do seu custo, vai indicado o valor aproximado do material e reagentes empregados:

Cadinho de platina (com tampa)	1,200\$00
Idem de prata . . . . .	70\$00
Idem de quartzo. . . . .	80\$00
Colher de platina . . . . .	500\$00
Fio de platina . . . . .	20\$00
Almofariz de agata . . . . .	300\$00
Almofariz de Abich . . . . .	60\$00
Frascos para reagentes (com rolhas de vidro) . . . . .	165\$00
Maçarico a gasolina (portátil) .	80\$00
Lupa . . . . .	25\$00
Lamparina de álcool. . . . .	30\$00
Pinça de metal . . . . .	20\$00
Material diverso (placa para gotas, cadinhos, pipetas, etc.) .	150\$00
Papel para reações de gotas . .	25\$00
Carteira para papéis reagentes .	50\$00
Estojo para almofarizes, etc. .	150\$00
Caixa estojo de madeira, com tripé (1) . . . . .	600\$00
Total . . . . .	3.5250\$00

O preço não é, pois... proibitivo, e o laboratório, uma vez montado, passará a funcionar com um dispêndio mínimo.

\*  
 \*\*

Trabalhando com o laboratório assim organizado e segundo as técnicas adiante indicadas, procedeu-se a uma série de pesquisas, especialmente sobre minérios portugueses do Continente, cujos resultados estão resumidos nos quadros finais. Principalmente foi estudada a caracterização dos elementos com mais interesse e que mais correntemente se encontram naqueles; o problema das terras raras, bem como da prata, ouro, platina, alcalino-terrosos e alcalinos não foi encarado.

As amostras ensaiadas foram na sua maioria provenientes do Laboratório de Mineralogia do I. S. T., constituindo fragmentos de minérios «tal qual»; as outras

(1) Orçamento fornecido pela oficina de carpintaria do I. S. T.

foram provenientes do Laboratório de Análises do I. S. T. — em geral produtos de amostragem de minérios já concentrados.

As análises quantitativas apresentadas são deste último Laboratório.

## II — NOTAS GERAIS SOBRE OS MÉTODOS E TÉCNICAS AQUI USADAS

Em micro ou semi-micro qualitativa utilizam-se reacções coradas nas quais intervêm certos compostos — na sua maioria compostos orgânicos — cuja principal característica é a grande sensibilidade. Em virtude disto são suficientes pequenas quantidades de substância ou de soluto para a caracterização. Daqui a simplicidade do material usado e das técnicas, que quase se resumem em misturar gotas de reagentes e de solução a ensaiar.

Algumas das reacções são específicas; muitas outras podem tornar-se específicas convertendo os elementos interferentes em complexos inactivos com o reagente; em casos concretos (como por ex.: o dos minerais, cujas associações se conhecem) não há por vezes a temer interferências; assim na grande maioria dos casos basta apenas fazer a pesquisa do elemento procurado sem a necessidade de proceder a separações — Neste facto reside uma das maiores comodidades da semi-micro análise. Mas ainda mesmo quando assim não acontece é fácil conseguir a separação trabalhando com pequenos volumes de líquidos e pequenos precipitados; basta empregar material adequado a esse fim e que é extremamente simples.

De resto todas as operações da macro-análise são comuns à semi-micro, tomando porém um aspecto mais simplificado.

Não se fará aqui uma descrição de todas essas operações, mas apenas daquelas utilizadas neste trabalho e que são as de caracterização propriamente dita e as de dissolução (ataque).

### I — OPERAÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO

Em semi-micro qualitativa as reacções fazem-se em:

1) Tubos de ensaio.

2) «Godets» de placa de porcelana ou de vidro.

3) Directamente sobre a amostra a analisar.

4) Sobre gelatina ou papel embebidos de reagentes.

1 e 2) — A técnica consiste apenas em deitar por meio duma pipeta gotas da solução e do ou dos reagentes, e observar a mudança, o aparecimento ou desaparecimento da coloração, característica para cada caso.

3) — Em alguns casos basta lançar gotas de reagentes sobre a própria amostra sem a necessidade de solução — a cor produzida é suficiente para o reconhecimento; ou então pondo em contacto com as superfícies, papéis embebidos de reagentes (pag. 26).

O método aplica-se com vantagem na caracterização de revestimentos metálicos, minérios (Feig. loc. cit. (1)), etc.

### 4) — Reacções sobre papel

Sobre papel sem cinzas, embebido de reagente apropriado, coloca-se uma gota da

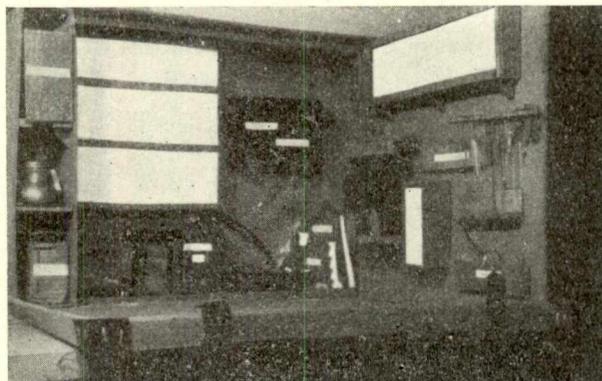


Fig. 1 — Interior do laboratório: Reagentes e todo o material ficam ao abrigo de poeiras.

«Maquette» em papelão e cortiça

solução a estudar; o líquido difunde-se por capilaridade pelas fibras do papel, reage com o reagente que o impregna formando mancha corada.

O método tem bastante generalidade e grandes vantagens sendo uma das principais a de permitir a caracterização simultânea de vários elementos que reagem todos com o mesmo reagente; devido a desigual difusão

e possivelmente a diferentes velocidades de reacção de cada um dos elementos realiza-se uma separação «automática» feita pelas fibras capilares e observa-se em vez de uma única mancha corada, manchas concêntricas características de cada um, ou auréolas coradas.

O processo a que se dá o nome de «separação capilar» é apenas eficiente para certas proporções relativas dos elementos, mas é útil em muitíssimos casos.

Há no entanto a notar, que quando se coloca uma gota sobre papel embebido de reagente solúvel em água (ou mesmo em alguns solventes orgânicos) acontece frequentemente que o próprio reagente é dissolvido ou arrastado por aquela até à periferia da gota, ficando demasiadamente diluído ou formando zona corada que se pode confundir com mancha proveniente da reacção (precipitação de ordem física devido a diferença de solubilidade).

O inconveniente evita-se pelo emprego dos papéis embebidos de

#### Reagentes insolúveis

Consegue-se um papel embebido de reagente insolúvel, provocando a sua precipitação sobre as próprias fibras do papel (ver adiante).

Esta variante tão engenhosa como cómoda, tem a grande vantagem de além de permitir uma separação capilar muito mais nítida — conseguem-se zonas perfeitamente distintas — tornar possível uma separação selectiva, porque regulam também agora a deposição, os produtos de solubilidade do constituinte do papel e do composto que se forma.

Assim, pelo emprego de vários papéis escolhidos convenientemente, é possível caracterizar vários elementos coexistentes em solução, sem recorrer aos métodos vulgares que, por simples que sejam, são sempre mais demorados.

Há ainda outro facto a favor dos papéis embebidos de reagentes insolúveis — a sua estabilidade que se verifica em grande número de casos, ao passo que os reagentes solúveis são na sua maioria instáveis (sais alcalinos especialmente).

Alguns papéis assim preparados podem durar três anos e mais, desde que estejam convenientemente guardados.

No caso presente, dum laboratório portátil — são bastante úteis devido ao pequeníssimo peso e espaço que ocupam.

Clarke e Hermance (5), ou autores deste aperfeiçoamento, usam para as soluções uma microbureta capilar, cuja extremidade assenta sobre o papel.

O líquido espalha-se assim simetricamente em relação ao «ponto» em que aquela toca no papel: os produtos da reacção (no caso de mais de um elemento) dispõem-se a par-

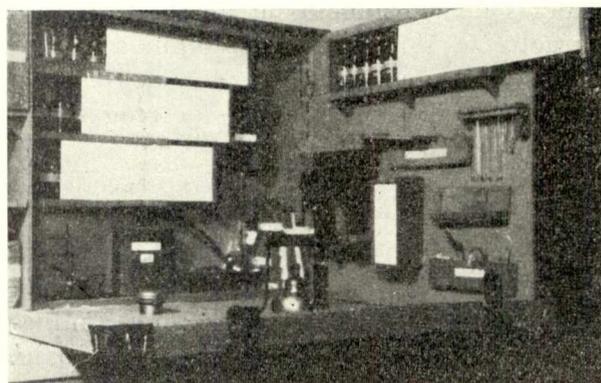


Fig. 2 — Interior do laboratório: as divisórias corridas mostram a bateria de reagentes. Depois de aberta, a tampa da caixa serve de «mesa».

tir do centro para a periferia por ordem de solubilidade crescente.

A área da mancha corada fica assim muito menor do que quando se deixa cair uma gota sobre o papel. Seguindo este processo, não só a separação capilar é mais perfeita, como também se consegue para as reacções sensibilidade muito maior.

A microbureta possui um dispositivo apropriado que permite incliná-la com ângulo variável, sendo assim possível regular-se a velocidade de saída do líquido de acordo com a velocidade de reacção.

O aparelho é muito vantajoso especialmente para o estudo da sensibilidade numa reacção sobre o papel, permite com segurança a reprodutibilidade dos ensaios e pode servir ainda para fins semi-quantitativos.

No entanto para ensaios correntes não

convém aparelho assim tão delicado e dificilmente transportável.

Procedendo análogamente, apenas com micropipetas capilares, como já anteriormente fora aconselhado por F. L. Hahn (6), é possível também obter muito bons resultados (até com soluções de concentração da ordem de 1/100.000 ou 1/1.000.000 ou mesmo mais — depende da sensibilidade da reacção).

A vantagem do uso das pipetas capilares para os casos correntes está em que não são tão delicadas, nem necessitam de ser lavadas; podem inutilizar-se depois do ensaio, tão fácil se torna construí-las (obtêm-se a partir de tubo de vidro estirado até tubo capilar e afilando este numa das extremidades).

É conveniente empregar uma pipeta do seguinte modo: apoiando-a constantemente sempre no mesmo ponto sobre o papel embebido de reagente, que previamente se deve ter colocado sobre uma lâmina de vidro, e conservando-a perpendicular àquele, ou inclinada conforme os casos — (fig. 3).

Atendendo aos factos anteriormente mencionados devem pois usar-se sempre pipetas (ou microburetas) capilares quando se realizam reacções sobre papel embebido de reagentes (quer insolúveis, quer solúveis).

As pipetas (e microbureta) enchem-se e esvaziam-se por capilaridades, esta propriedade pode aproveitar-se com vantagem para tirar gotas de líquidos sobrenadantes aos precipitados sem ser necessário recorrer a filtração.

Note-se no entanto que se as soluções são turvas, e em especial quando o precipitado que está em suspensão é corado, é conveniente deixá-lo assentar ou centrifugá-lo se possível (o laboratório não está equipado para esse fim), fazendo em seguida a reacção, pois caso contrário dá-se uma filtração no próprio papel e todo o precipitado se deposita num ponto ocultando o próprio produto ou confundindo-se com o produto da reacção<sup>(1)</sup> (o que induz em erro).

(1) Em caso de dúvida fazer um «ensaio em branco» isto é, depositar o precipitado sobre papel não embebido. Verifica-se assim se a cor é devida a aglomeração deste ou não.

Quando o composto corado que se forma se difunde numa mancha mais ou menos espalhada não há a recear este inconveniente; é até cómodo utilizar o próprio papel para filtração.

A fig. 3 mostra um exemplo deste último caso: a determinação do estanho em presença do volfrâmio ( $\text{Sn} = 1,25\%$ ;  $\text{W}_2\text{O}_7 =$

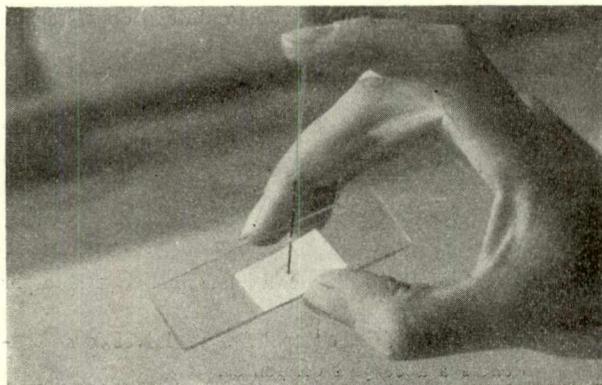


Fig. 3 — Caracterização do estanho na wolframite ( $\text{Sn} = 1,25\%$ ;  $\text{W}_2\text{O}_7 = 69,5\%$ ) sobre um «papel de cacotelina»; processo da pipeta capilar.

$= 69,5\%$ ) sobre papel embebido numa solução aquosa de cacotelina — os óxidos azuis do tungsténio que se formaram por redução, depositam-se no centro; em volta do precipitado azul estende-se a mancha violácea resultante da reacção do estanho com a cacotelina.

#### Papéis usados para as reacções

##### Papéis sem cinzas.

São, segundo aconselha F. Feigl, o papel Schleicher 989 de tarja azul e Whatman No. 120 (Feigl's Spot Tests Paper).

Devem usar-se cortados em rectângulos de pequenas dimensões ( $2 \times 1,5$  cm por ex.)

#### Preparação de papéis embebidos de reagentes

##### A) Reagentes solúveis (em água ou outros solventes)

Basta mergulhar o papel numa tina contendo o reagente em solução. A imersão deve ser feita rapidamente, de modo que o líquido cubra o papel todo por igual. Dei-

nar este imerso durante 5 a 10 minutos e em seguida retirá-lo com o auxílio duma vareta e colocá-lo sobre papel de filtro vulgar, previamente lavado (1) com  $\text{ClH}$  (isento de Fe), enxugá-lo e secá-lo na estufa. A temperatura de secagem depende do reagente; se este se decompõe, deixar secar o papel ao ar (ao abrigo de poeiras).

*B) Reagentes insolúveis.*

Segundo a técnica de Clarke e Hermance (7):

- 1) Mergulhar rapidamente o papel na solução dum sal dum dos constituintes do produto a depositar, de modo a que este fique molhado por igual.
- 2) Conservá-lo imerso entre 5 a 10 minutos.
- 3) Tirá-lo (por meio duma vareta) e colocá-lo sobre papel de filtro, enxugando bem.  
Em certos casos convém secá-lo na estufa.
- 4) Mergulhar o papel numa solução do outro constituinte do produto a formar, tendo sempre o cuidado, agora dobrado, de que a imersão se faça toda por igual.  
Caso contrário, o papel fica aos laivos correspondentes a absorções diferentes.
- 5) Conservar o papel imerso entre 10 a 15 minutos (conforme os casos) e proceder como em 3.
- 6) É conveniente, às vezes, voltar a mergulhá-lo na solução primitiva (se era esta que continha o catião).
- 7) Lavar muito bem o papel com água destilada corrente até que as águas de lavagem já não dêem a reacção do último líquido.
- 8) Enxugar com papel de filtro; secar na estufa ou ao ar.

Os papéis uma vez preparados devem guardar-se em frascos de vidro amarelo de rolha de vidro esmerilhada. Deste modo é possível conservar alguns durante bastante tempo.

A preparação dos papéis é por vezes um pouco enfadonha, mas como se pode de cada vez preparar um número destes muito grande, e o seu emprego é muito vantajoso, fica assim compensado o trabalho e o gasto do tempo.

Em especial no caso dum laboratório portátil o seu emprego é muito útil devido ao pequeno espaço que ocupam.

Aqui, como atrás se disse, os papéis vão acomodados numa pequena carteira em so-

(1) Mergulhar o papel numa solução de  $\text{ClH}$  a 5% e conservá-lo durante algum tempo — 12 horas, lavar o papel com água e por fim com água destilada até já não dar a reacção de  $\text{Cl}^-$ ; secar na estufa.

brescritos de gelatina e esta encerrada numa caixa ao abrigo do ar, luz e humidade.

\* \* \*

O emprego dos papéis embebidos em reagentes é ainda extensivo aos ataques por contacto superficial sem ou com dissolvente:

**Método de «impressão» (Printing)**

Este método aplica-se em especial a superfícies planas.

O papel posto em contacto com a superfície é premido contra ela. — Ao fim de algum tempo obtém-se uma «impressão», cuja imagem corresponde à disposição das heterogeneidades. — O papel especialmente usado para este fim é o papel de gelatina (para maiores detalhes ver Feig. loc. cit.) (1)

**Método de «Revelação» (Developing)**

Muitas vezes não basta aplicar o reagente directamente sobre a superfície; torna-se necessário empregar primeiramente um dissolvente. Depois do ataque o papel é introduzido em reagente apropriado (ou se deitam gotas sobre ele); a reacção tem lugar nos pontos onde se deu o ataque; este é assim «revelado» e a posição das heterogeneidades fica conhecida.

Este processo tem grande vantagem para o estudo dos minerais (ver adiante).

## II — ATAQUE

Exceptuando os casos em que o reagente se aplica directamente sobre as superfícies das amostras, quer por simples contacto quer por electrografia, o ataque faz-se como sempre empregando dissolventes ou fundentes se necessário.

Como porém são suficientes apenas algumas miligramas (1) de substância, os ataques são

(1) As tomas dependem da percentagem dos vários constituintes do mineral. Como aqui não se trata de investigar vestígios mas sim caracterizar os principais elementos, é mais do que suficiente empregar tomas da ordem de 1-2 mg.

pouco demorados<sup>(1)</sup>. — Em geral fazem-se em cadinhos e algumas fusões podem fazer-se em fio de platina — pérolas —; exceptuando os casos de ataque por contacto.

Tal como habitualmente — depende do fundente utilizado — empregam-se cadinhos de porcelana, quartzo, platina e prata mas de dimensões adequadas aos ensaios (de 0,5 a 2 ml).

#### A) Ataque ácido por contacto

Muitas vezes com substâncias facilmente solúveis, basta rápida acção superficial — sendo assim os ataques podem fazer-se por «impressão» empregando um papel embebido de dissolvente ácido (exceptuando-se o ácido sulfúrico conc.)

Se as amostras a analisar têm as faces lisas é fácil obter um bom contacto; porém se as superfícies são angulosas — como nalguns minerais — torna-se então mais difícil.

Quando assim aconteça pode proceder-se do seguinte modo: sobre uma lâmina de vidro coloca-se um pouco de algodão hidrófilo e em seguida sobre ele o papel com o dissolvente — o papel fica assim almofadado —; depois aperta-se todo o conjunto de encontro à superfície angulosa que se molda assim sobre aquele.

Pode ainda recorrer-se à pulverização se não importa inutilizar a amostra — e então é cómodo usar o seguinte processo que por abreviatura e analogia se pode designar por «sandwich»:

Sobre papel onde se deita uma gota de ácido espalha-se fina camada de minério; coloca-se o papel entre duas lâminas de

vidro e aperta-se entre os dedos o tempo julgado necessário para o ataque.

Devem usar-se sempre os papéis sobre lâminas de vidro (de preferência parafinadas) para que não fiquem em contacto com os dedos não só porque poderiam ser contaminados, como também para que o operador não se queime com os ácidos concentrados.

Convém não empregar minerais muito finamente pulverizados; com alguns deles forma-se uma pasta que empregna de tal modo as fibras do papel que dificilmente se pode eliminar em seguida.

Uma vez realizado um ataque é quase sempre necessário eliminar o excesso do ácido; no caso do papel aquece-se este sobre a lâmina de vidro ou sobre o vidro de relógio com pequena chama, ou se neutraliza o excesso expondo-o aos vapores de amoníaco.

Quando seguidamente se proceda à reacção é preferível fazê-la no lado do papel oposto ao que esteve em contacto com o mineral porque nem sempre é fácil eliminar por completo o resto do pó (isto em especial quando a coloração que se deve formar é da cor do pó).

Depois de se juntarem os reagentes o ataque é «revelado» aparecendo «pontos» ou manchas coradas nos lugares onde aquele se deu.

Os ataques por contacto ácido são muito vantajosos pois são dos mais rápidos e simples. Somente se torna um pouco mais difícil avaliar a possível quantidade de elemento caracterizado presente; esta quantidade será directamente proporcional ao tempo de ataque, mas depende também muito da superfície exposta à acção do ácido.

#### B) Electrografia

Neste método a «revelação» do ataque é quase simultânea com ele; daqui uma grande rapidez de análise. Porém o método não é aplicável a todos os minerais.

Dados os seus fundamentos, de natureza diferente da dos métodos anteriormente mencionados, o seu estudo é, a seguir, feito mais detalhadamente em capítulo especial.

(1) Quando se trata de caracterizar pequenas inclusões em rochas, às quais não seja possível aplicar o contacto ácido, pode fazer-se (no caso da substância ser facilmente solúvel) um ataque apenas pelo vapor ácido.

Para isso basta colocar o exemplar sobre um cadinho onde se ferve ~ 2 ml de ácido, durante 2 minutos.

Em seguida lava-se a inclusão com 1 ou 2 gotas de água, recebendo esta no «godet» da placa de gotas e fazendo a reacção.

É fácil improvisar outros métodos de ataque conforme os casos a considerar.

### III — MÉTODO ELECTROGRÁFICO

É muito interessante este método aplicado por Jirkovsky (1) aos minerais. Consiste numa electrólise — na qual se dá a dissolução anódica ao mineral — seguida de reacção corada.

Os eléctrodos são constituídos pelo mineral a analisar (ânodo) e uma lâmina metálica (cátodo); entre os electrodos colocam-se papéis embebidos de reagentes: um com reagente apropriado à caracterização do elemento pesquisado (junto ao ânodo); outro embebido num electrólito (junto ao cátodo que serve de condutor da corrente), ver fig. 4.

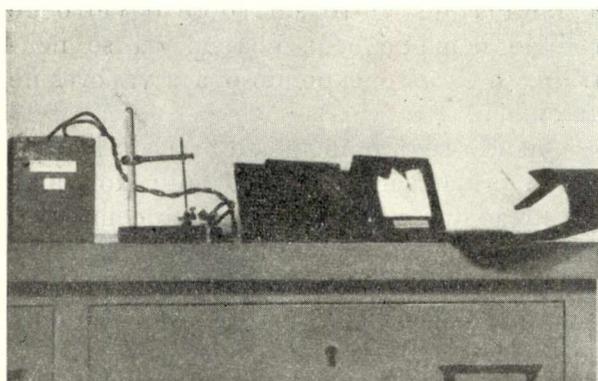


Fig. 4—Dispositivo para electrografia. Junto encontram-se uma pilha seca e a «carteira» contendo os papéis embebidos de reagentes.

Uma pilha seca como a das lâmpadas de algibeira pode servir de gerador de corrente. Pela passagem desta, o metal do mineral deixa mancha corada característica sobre o papel com o qual fica em contacto. O processo é extremamente rápido, elegante e cómodo permitindo fazer uma caracterização sem que o exemplar fique inutilizado (2);

(1) Ao proceder à documentação não foi possível obter a revista «Chem. Zbl.», 1931, II, 1721», onde se encontra publicada a memória original de Jirkovsky; assim serviram apenas como elementos de referência as breves notas incluídas por Feigl no seu livro «Qualitative Analysis by Spot Tests», pág. 382.

(2) Devido às reacções secundárias que se dão no ânodo, a superfície de contacto é por vezes bastante atacada.

no entanto vários factores limitam o seu emprego.

A principal limitação é inerente ao próprio processo em si: a dissolução anódica.

Não parece simples a previsão (e a interpretação) da dissolução anódica no caso dum mineral.

Nas suas notas sobre o trabalho de Jirkovsky, F. Feigl apenas menciona os metais nos respectivos minérios que o autor conseguiu caracterizar e os reagentes empregados, sublinhando por fim que numa «mistura» de metais é o menos nobre que entra primeiro em solução.

Ignoramos se existe algum estudo mais pormenorizado do problema (1) e se no seu trabalho Jirkovsky se baseou somente em dados experimentais ou se partiu de considerações teóricas.

O processo de estudo aqui seguido foi semi-empírico e o problema somente tratado muito por alto: as condições experimentais foram um tanto precárias e o número de experiências muito reduzido para assunto tão complexo; de resto para se poder partir de base mais segura seria necessário conhecer os valores de certas constantes, que se supõe não terem sido determinadas para os minerais (potenciais de equilíbrio em relação às soluções, resistências específicas, etc.)

Logo que seja possível procurar-se-á fazer um estudo mais completo; as notas que adiante se seguem — pequeno complemento às citações anteriores — servirão apenas de orientação na aplicação do método aos vários casos a considerar.

\* \* \*

Tendo já sido estabelecido paralelismo tão estreito entre as ligas metálicas e alguns minerais (7) no que respeita a várias das suas propriedades físicas (curvas de solidificação, etc.), parece a «priori» admissível procurar paralelismo de comportamento no caso da dissolução anódica.

(1) O método electrográfico foi também aplicado por Glazunow e Jirkovsky e outros experimentadores ao estudo de ligas metálicas. As respectivas memórias originais encontram-se porém na mesma revista atrás mencionada.

Porém, mesmo para as ligas, não se conhece a «lei» que rege a dissolução, muitos sendo os factores que condicionam o fenómeno: a composição daquelas, a sua estrutura interna, tratamentos sofridos (térmico e mecânico), natureza do electrólito, densidade de corrente, etc.; e embora o assunto tenha sido largamente estudado, o que se conhece são estudos de aplicação a casos definidos.

Não parece mesmo haver possibilidade de estabelecer regra geral para o problema.

O caso dos minerais torna-se ainda mais complicado e não será também certamente possível definir um caminho geral.

Outra dificuldade se levanta ainda ao procurar a analogia entre um caso e outro: para as ligas a maioria das experiências foi feita em condições diferentes das do processo electrográfico e por isso não é lícito aplicar em absoluto as conclusões dessas experiências ao caso presente.

No entanto alguns pontos há com certa similitude e se os resultados obtidos para os minerais não podem com segurança ser interpretados do mesmo modo do que para aquelas, nada há porém à primeira vista, que contradiga a analogia.

Ao colocar em paralelo um campo e outro, não se ganhou, de facto, base segura de apoio, mas a semelhança procurada serviu por vezes de guia, sobretudo no caminho a seguir para a escolha das experiências.

Resumindo, embora abreviadamente, alguns resultados gerais sobre o comportamento das ligas:

Experiências feitas (8) com ligas binárias mergulhando numa solução dum sal dum dos seus metais — o mais electronegativo — e sem acção química sobre elas, mostraram que ligas constituídas pelos mesmos metais (em proporções diferentes) se podem comportar anòdicamente de várias maneiras: o seu potencial de equilíbrio pode ser «definido» pelo do menos nobre dos seus metais, pelo do mais nobre dos seus metais ou ainda tomar valor intermédio.

Estes casos correspondem ao modo por que os metais se encontram na liga. Assim

considerando entre os principais, os casos mais simples:

1) A liga é formada por cristais «separados» (agregado de cristais) dos dois metais: o seu potencial de equilíbrio é igual ao potencial do metal menos nobre (a não ser que este exista na liga numa percentagem muito pequena).

2) Os dois metais formam um composto: o potencial de equilíbrio será em geral um valor intermédio dos potenciais dos dois metais.

3) Os dois metais formam «cristais mixtos» ou soluções sólidas: o potencial vai aumentando progressivamente à medida que o teor do metal mais electropositivo aumenta.

Portanto quando a dissolução anòdica duma liga se dá reversivelmente <sup>(1)</sup> o comportamento da liga depende não só da natureza e proporção relativa aos dois metais, como das fases em presença. Assim, se é constituída por uma só fase, dissolver-se-á como um todo único, variando o seu potencial de equilíbrio em relação à solução, com a percentagem do seu metal mais electropositivo; se é constituída por mais duma fase, a que primeiro se dissolve <sup>(2)</sup> será aquela cujo potencial de equilíbrio em relação à solução fôr o mais baixo.

Porém, acontece com algumas ligas formando cristais mixtos — e o facto é bastante geral — que para lá de certas proporções relativas dos dois metais a variação do potencial não segue a lei acima indicada: a liga comporta-se como o seu metal mais electropositivo. Este parece realizar acção «protectora» sobre o metal mais electro-negativo. O fenómeno é atribuído por Tammann ao arranjo dos átomos na rede cristalina.

A concentração «crítica» do metal mais nobre necessária para que aquela acção se dê depende no entanto da natureza dos metais e muito especialmente do agente de corrosão.

(1) A dissolução duma liga mergulhada num sal dum dos seus metais, sem acção química sobre ela, é um fenómeno reversível.

(2) O metal mais nobre não dissolvido forma por vezes «lamas» que têm acção «protectora» sobre o outro, impedindo a continuação da dissolução.

Ainda a acção protectora é menos acentuada nas ligas de baixo ponto de fusão do que naquelas de ponto de fusão mais elevado. Segundo Tammann, nas primeiras os átomos possuem certa mobilidade que enfraquece a protecção. Esta é igualmente diminuída pelo aquecimento ou por outra acção que modifique o estado interno da liga.

Quando porém a liga, ou o metal estão sujeitos a fenómenos irreversíveis, as condições de dissolução podem mudar completamente.

O processo de Jirkovsky está incluído neste último caso. Portanto se se pretender esclarecer os mesmos pontos mencionados nos casos anteriores, haverá que atender à diferença fundamental que separa daqueles o método electrográfico: trata-se nos primeiros de fenómenos reversíveis, ao passo que neste é geralmente uma transformação irreversível que se dá (formação de iões complexos, compostos insolúveis, etc.). Embora este facto seja importante não será, no entanto, o único a ter em atenção quando se considera aquele método.

Assim ao estudar o método electrográfico, ter-se-á de tomar em linha de conta:

- 1) Todos os factores que normalmente influenciam a electrólise
- 2) Acções dos electrólitos — nos quais estão compreendidos os factos acima citados
- 3) A natureza do ânodo.

No que respeita aos primeiros, nada há em especial a dizer.

*Acções dos electrólitos* — Primeiramente há a contar com as reacções que se passam sobre o papel embebido de reagente: aqui dá-se uma alteração no equilíbrio da dissolução, porque os iões resultantes da substância dissolvida, uma vez postos em presença doutros com os quais possam reagir para dar origem a complexos ou compostos «insolúveis» passam a ter de satisfazer a novas condições de equilíbrio impostas pelas respectivas constantes de dissociação e produtos de solubilidade.

Ainda há que pensar na possibilidade dos compostos que impregnam os papéis sofrerem eles próprios reacções secundárias (de oxidação por exemplo, visto encontrarem-se junto ao ânodo) e também, se forem condutores, a electrólise.

O ideal seria poder utilizar-se sempre papéis embebidos de reagentes tais, que lhes permitissem funcionar apenas como «diaphragma detector». — Às vezes é possível atingir este caso ideal empregando compostos orgânicos não electrólitos e inertes perante as acções oxidantes nas vizinhanças do ânodo. —

Há ainda a atender a uma acção que se pode considerar de ordem «mecânica»: a formação, com toda a área de contacto, de compostos que não sejam condutores nem porosos e que portanto impeçam a dissolução de continuar. — Durante as experiências realizadas não se deparou porém nunca este caso.

*Natureza do ânodo*: Primeiro que tudo terá de ser condutor, o que no caso presente limita a aplicação do processo apenas a certos grupos de minerais.

Depois há a pensar que um mineral raramente é formado por um composto químico puro; quase pode dizer-se em absoluto que é sempre constituído por mais duma substância. Algumas porém são tão constantes lado a lado e em quantidades tais que quase não se podem considerar como impurezas sob o ponto de vista mineralógico, mas sim como constituintes dos próprios minerais. Estes possuem pois uma composição quase sempre «complexa»; além disto ainda as proporções relativas das substâncias que os constituem são variáveis.

É possível que o facto tenha influência sobre a dissolução, mas é também natural supor que ainda sejam responsáveis pelo comportamento do mineral, a sua estrutura, o seu modo de formação, as acções sofridas.

Porém aqui surgem dúvidas e dificuldades grandes, naturais num problema tão complexo, às quais se junta ainda ignorância pessoal sobre o assunto.

O comportamento dum mineral perante a dissolução anódica ficaria completamente definido se fosse possível verificar:

1.º) Se quando da dissolução, apenas alguns elementos constituintes do mineral são dissolvidos ou se aquela é simultânea, e a dar-se a primeira hipótese, qual a ordem de dissolução seguida; se esta depende do modo por que esses constituintes se encontram no mineral.

2.º) Se a dissolução parcial, na hipótese de se confirmar, depende do agente de corrosão, da natureza dos constituintes ou das suas proporções relativas.

Foram pois estes pontos que se tentou esclarecer ao abordar o problema<sup>(1)</sup>.

Com este fim realizou-se um pequeno estudo experimental, contudo muito incompleto e de modo algum se pretende com ele dominar o assunto. Porém o caminho seguido tem um carácter bastante geral, e se com segurança só se pode aplicar como base em casos semelhantes aos que foram analisados, poderá no entanto servir de indicativo no caso de se deparar com um comportamento diverso.

Ao procurar ponto de partida para escolha das espécies sobre as quais se realizaram os ensaios, encarou-se um mineral sob os três principais aspectos:

- 1) Formando um composto.
- 2) Formando soluções sólidas ou «cristais mixtos» — é o caso dos compostos isomorfos.
- 3) Um agregado cristalino de espécies diferentes — mais de uma fase. Mineral com inclusões.

Parece nem sempre haver distinção nítida entre os dois primeiros casos, mas muitos são os minerais que constituem séries contínuas isomorfos. Entre estes contam-se os silicatos que têm sido dos mais bem estudados mas tiveram que ser postos de parte devido à sua má condutibilidade.

Como exemplo de soluções sólidas escolheu-se o grupo dos sulfuretos complexos que obedecem à fórmula geral  $4SR_2, S_3R'_2$  onde R pode ser Cu, Pb, Zn, Mn, Ag, Hg, Au, e mais raramente Ni e Co e R' é As, Sb ou Bi; e dentre estes, exemplares das séries dos sulfo-antimonietos de cobre e de chumbo.

<sup>(1)</sup> De facto, de início não houve outra intenção senão caracterizar os elementos com interesse em cada minério, mas uma aparente anomalia primeiramente verificada com um minério de cobre, conduziu a orientar as pesquisas em sentido diverso (de resto não contrário ao primeiro).

Ainda se fez em paralelo, a fim de poder obter resultados comparativos, o estudo dos minerais de cobre.

## I) Estudo experimental

As experiências sobre os minerais foram realizadas nas seguintes condições:

1) Utilizou-se para a electrólise um dispositivo como mostra a fig. 4.

*Eléctrodos* — lâmina de alumínio (cátodo) e chapa de latão (anodo).

*Electrólito* — papel ou algodão hidrófilo embebidos (conforme os casos) em soluções saturadas de cloreto de potássio, sulfato de potássio ou nitrato de amónio, humedecidos no momento em que se fez o ensaio.

(Deve empregar-se algodão hidrófilo quando o pedaço de minério tenha uma fractura muito irregular; deste modo obtém-se melhor contacto — ver pág. 737).

*Papel embebido de reagente* — variável conforme o elemento a caracterizar.

Sempre que foi possível, empregaram-se papéis embebidos de reagentes insolúveis (e sempre humedecidos)

*N. B.* O produto de solubilidade do reagente que impregna o papel, deve ser maior do que o do composto que se vai formar.

No dispositivo de electrólise estes elementos foram distribuídos pela seguinte ordem (que deve ser a ordem habitual):

- 1.º Lâmina de alumínio (cátodo).
- 2.º Electrólito (papel ou algodão).
- 3.º Papel impregnado de reagente.
- 4.º Fragmento de mineral a ensaiar (anodo).
- 5.º Chapa de latão (anodo).

A posição desta última é regulada de modo a apertar todo o conjunto de encontro à lâmina de alumínio.

2) Submeteram-se aos ensaios sempre superfícies de fractura recente (quando se analisaram amostras compactas).

3) Usaram-se pequenos fragmentos de mineral depois de escovados e lavados com água.

4) Como gerador de corrente usou-se normalmente uma pilha seca de 4,6 V.

Quando se necessitou de maior tensão, utilizou-se uma bateria de acumuladores.

5) Densidade de corrente. Devido à rugosidade das superfícies expostas não se torna fácil avaliar a densidade de corrente. O que se fez foi variar a intensidade e observar os resultados obtidos com um mesmo fragmento.

6) Antes de se submeter qualquer amostra ao ensaio electrográfico foi primeiramente verificado se o «ataque» se dava já só por simples contacto — o que é frequente quando se utiliza o meio ácido. Todas as indicações que adiante se encontram dizem apenas respeito a uma dissolução anódica (excepto em casos especiais).

7) Note-se que de experiência para experiência não é nunca possível manter as mesmas condições: os fragmentos de mineral que se utilizam não são «talhados» de modo a apresentarem as mesmas dimensões e faces lisas; daqui uma área variável de contacto e bem assim a densidade de corrente; os papéis (e em especial o algodão hidrófilo) ao serem humedecidos absorvem, de cada vez, quantidade de água diferente, e, portanto, há variação na concentração dos iões em presença.

Os resultados experimentais obtidos encontram-se resumidos nos quadros juntos.

Para maior facilidade de comparação e rapidez de consulta, as experiências não estão indicadas pela ordem por que foram realizadas, mas sim agrupadas as que dizem respeito ao mesmo exemplar.

As várias experiências indicadas para cada espécie mineralógica correspondem todas a fragmentos da mesma amostra, menos para a calcopirite para a qual se ensaiaram três amostras diferentes.

#### QUADRO N.º 1 — Pesquisa de cobre (e de ferro)

Caracterização feita pela cor dos respectivos ferrocianetos<sup>(1)</sup>, castanho-avermelhado (ou rosado quando em muito pequena concentração) e azul.

(1) Reacções muito sensíveis. Limites de dectetabilidade sobre papel de ferrocianeto de zinco: 0,05  $\gamma$  de Fe+++ e 0,02  $\gamma$  de Cu++ (obtidos com microbureta de Clark e Hermance e segundo estes autores)  $\gamma = 10^{-8} = 1 \mu g.$

#### I — Dissolução na presença de reagentes capazes de originar compostos «insolúveis».

a) *Faces macroscopicamente homogêneas.* Ao observar o quadro, postas de parte a bornonite e a malaquite por fracos ou maus condutores, nota-se que todos os outros minérios, excepção feita para a calcopirite, formam ferrocianeto cúprico de cor normal, isto é, castanho-avermelhado. Na maior parte dos casos, a calcopirite forma por dissolução, a par de manchas azuis ou esverdeadas de ferro, manchas castanho-amareladas, ou castanho de tom «sujo» e perfeitamente diversas das manchas habituais do ferrocianeto cúprico.

Ainda no que respeita à bornite, a caracterização do ferro foi negativa.

Estes factos confirmados por umas poucas de experiências, fizeram de início atribuir o comportamento dos dois minerais à sua estrutura. Sòmente não era compreensível porque no caso da calcopirite era o cobre que não se dissolvia, e no caso da bornite, tal acontecia com o ferro, uma vez que os principais constituintes destes minérios são considerados como um «composto molecular» (o que é natural dada a sua formação).

Porém ao proceder-se à repetição dos ensaios com a calcopirite, utilizando como habitualmente uma face recente e sem aspecto de alteração, encontrou-se resultado diferente dos anteriores: as cores naturais dos ferrocianetos férrico e cúprico, que por adição de CIH dil. foram progressivamente tomando os tons naturais cada vez mais acentuados; noutra experiência ainda, em que de início apenas se tinham formado colorações castanhas e esverdeadas, se notou modificação de cor, acentuada e nítida, ao fim de 1/2 a 1 hora, virando para as cores normais.

Isto veio provar que o cobre se pode dissolver originando ferrocianeto cúprico com a cor normal e também que a cor castanha obtida devia ser um composto de cobre. Realmente assim é: as manchas castanhas são «solúveis» em OHAm dando tom azulado, (por vezes muito ténue, devido possivelmente a pequena concentração); porém

QUADRO N.º 1

Resultados das experiências para a pesquisa do cobre nos seus minérios por Electrografia

Minérios (Em fragmentos compactos)	Aspecto da face exposta (fractura recente)	Electrólito	Papel reagente impregnado de:	Tempo de electrólise	Intensidade da corrente	Mancha ou manchas coradas resultantes da electrólise	Reacções de «revelação» ou confirmação, feitas sobre o papel impregnado de reagente depois de submetido à electrólise	Caracterização		OBSERVAÇÕES
								Positiva	Negativa	
Bornite	Sem aspecto de alteração	«Papel de CIK»	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	de 1/2 a 4 min	—	Intensa mancha castanho avermelhada	—	Cobre	Ferro	Resultados de várias experiências realizadas com fragmentos diferentes da mesma amostra
	c/ aspecto de alteração	«Algodão de CIK»	»	~ 2 min	E = de 0 a 7,5 V I = subiu a 6 mA desceu a 3 mA	Manchas azuis e castanho-avermelhada	—	Ferro e Cobre		Fez-se variar E de 0 a 7,5 V. A intensidade subiu a 6 mA quando E = 7,5 V e ao fim de alguns segundos desceu a 3 mA e manteve-se constante
	»	»	»	»	I = 2 mA E = 4,5 V	»	—	»		
	c/ veios de calcopirite	«Algodão de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> »	»	1 min	—	Só mancha castanho avermelhada muito nítida (em toda a superfície)	—	Cobre	Ferro	
	»	»	»	4 min	—	Manchas castanho-avermelhada e azuis	—	Cobre e Ferro		Ensaio feito com o mesmo fragmento anterior e exposto a mesma face
Bornonite (Exemplar de Cornwall)	s/ aspecto de alteração	«Algodão de CIK»	»	~ 5 min	—	—	—		Cobre Ferro	
	»	»	Ferrocianeto de zinco acidulado com CIH dil.	»	—	—	—		Cobre Ferro	
	»	»	Idem com CIH conc.	»	—	Leve mancha azul	—	Ferro	Cobre	
	»	«Algodão de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> »	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	»	—	—	—		Ferro Cobre	
	»	»	Sulfureto de zinco	»	—	—	—		Cobre	
Calcopirite (Amostra N.º 1)	Brilhante; cor amarelo-latão	«Papel de CIK»	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	1/2 a 1 min	—	Manchas misturadas azuladas, esverdeadas e castanho sujo	Juntando CIH a cor esverdeada passa a azul; a cor castanha mantém-se	Ferro Cobre?		
	»	»	»	~ 1 min	—	Marcando o contorno da superfície em contacto, «lama» esverdeada e acastanhada com reflexos metálicos. Em volta mancha azul	Juntando CIH a cor esverdeada passa a azul; lavando a mancha azul com água, vê-se que a cor castanha se manteve inalterável	Ferro Cobre?		
	»	»	»	»	—	Idem ao ensaio anterior	Juntando Fe Cy <sub>6</sub> K <sub>1</sub> → intensa coloração azul. A cor castanha mantém-se	Ferro Cobre?		
	»	«Algodão de CIK» (humedecido)	»	~ 3 min	E = 7,5 V I → subiu a 20 mA; ao fim de alguns segundos caiu a 6 mA	Mancha esverdeada, «lamas» e mancha azul	Ao fim de ~ 1/2 h depois do ensaio aparece cor vermelho-acastanhada	Ferro (Cobre)		
	»	»	»	~ 1 min	E = 4,5 V	Mancha castanho-amarelada «lamas» e manchas esverdeadas	As cores vão progressivamente virando para castanho-avermelhado e azul; são nítidas ao fim ~ 1/2 h a 1 h	Ferro (Cobre)		
	Com aspecto de alteração	»	»	~ 1 min	—	Manchas castanho-avermelhada e azul	—	Ferro Cobre		
	s/ aspecto de alteração	»	»	~ 1 min	—	Manchas castanho-amarelada e azul; «lamas» esverdeadas	Juntando OH Am a mancha azul passa a castanho (Fe); a mancha castanha desaparece (coloração azul muito leve) — Juntando CIH intensa mancha azul que depois de lavada com água deixa a descoberto mancha castanho-avermelhada nítida (Cu)	Ferro Cobre		
»	Algodão de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> (humedecido)	»	~ 1 min	—	«Lamas» verdes manchas azul vivo e castanho levemente para avermelhado	—	Ferro (Cobre)			
»	»	Sulfureto de cádmio (humedecido)	~ 1 min	—	Mancha negra	—	Cobre		Sobre este papel apenas precipitam Hg, Ag, Bi, Pt, Au, Mo, (?), Cu	
Calcopirite (Amostra N.º 2)	»	Algodão de CIK (humedecido)	»	~ 1 min	—	«Lamas» verdes com reflexo metálico; manchas castanho-amarelada e azul	Juntando CIH acentua-se a cor azul. Mantém-se as manchas esverdeadas e castanhas	Ferro (Cobre)		
	»	»	»	~ 1 min	—	Idem ao anterior	Juntando Fe Cy <sub>6</sub> K <sub>4</sub> → a mancha azul torna-se mais intensa. A cor castanha mantém-se inalterável.	Ferro (Cobre)		
	»	Algodão de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	»	~ 1,5 min	—	Manchas intensas azul e castanho vivo «Lamas» esverdeadas	Juntando OH Am: Azul → castanho Castanho → azul (leve) Juntando CIH → azul intenso e castanho avermelhado nítido	Ferro Cobre		
	»	»	Papel de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> (solução saturada)	~ 5 min	—	Coloração azul (Cu) rodeando precipitado gelatinoso acastanhado (Fe)	Juntando Fe Cy <sub>6</sub> K <sub>4</sub> → castanho avermelhado e azul	Ferro Cobre		
Calcosina	»	Algodão de NO <sub>2</sub> Am (humedecido)	Papel de NO <sub>2</sub> Am (solução saturada)	~ 3 min	—	»	»	Ferro Cobre		
	c/ inclusões de galena	»	»	4 min	—	Coloração azul precipitado acastanhado rodeando precipitado branco (cuja posição corresponde à blenda)	Juntando Fe Cy <sub>6</sub> K <sub>4</sub> → azul e castanho avermelhado — (Cu e Fe). Lavando bem com água o pp. br. e juntando cloreto estano-iodeto de potássio → coloração alaranjada (Pb).	Cobre Ferro Chumbo		A galena ficou esbranquiçada; a calcopirite esverdeada (como habitual.)
Calcopirite (Amostra N.º 3)	s/ alteração	Algodão de CIK ou de SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	~ 1 min	—	Resultados análogos aos 3 primeiros da amostra N.º 2	Tal como nos primeiros ensaios da amostra N.º 2	Cobre Ferro		
	c/ inclusões de galena	«Algodão de CIK» (humedecido)	Cromato de Bário (humedecido)	~ 2 min	—	Manchas avermelhadas e amarelas	—	Cobre (Ferro) Chumbo		Os veios de galena, sobre a amostra ficaram «desenhados» a amarelo claro (Cr O <sub>3</sub> Pb)
Covelina	—	«Papel de CIK»	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	1/2 min	—	Mancha castanho-avermelhada	—	Cobre		
Covelina	—	»	»	»	—	»	—	Cobre		
Malaquite	»	»	»	5 min	—	—	—		Cobre	
Tetraedrite	»	»	»	1/2 min	—	Mancha de intensa cor castanho-avermelhada	—	Cobre		
Tenantite	—	»	»	1/2 min	—	»	—	Cobre		

QUADRO N.º 2

Resultados das experiências sobre os sulfoantimonietos de cobre e de chumbo  
(Electrografia)

Minérios (Em fragmentos compactos)	Aspecto da face exposta (fractura recente)	Electrólito	Papel reagente impregnado de:	Tempo de electrólise	Intensidade da corrente	Mancha ou manchas coradas resultantes da electrólise	Reacções de «revelação» ou confirmação, feitas sobre o papel impregnado de reagente depois de submetido à electrólise	Caracterização		OBSERVAÇÕES
								Positiva	Negativa	
Tetraedrite	S/ aspecto de alteração	«Papel de CIK» (humedecido)	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	1/2 min	—	Mancha castanho-avermelhada	—	Cobre	Ferro	Elementos pesquisados depois da dissolução da amostra em $\text{NO}_3\text{H} + \text{ClH}$ : Positivos — Cu, Sb, Zn, Fe Negativos — Pb, Mn (?) Não pesquisados — Ag, Hg, Au, Ni, Co
	»	»	Rodamina B (solução aquosa saturada)	2 min	—	—	Juntando 1 gota de $\text{ClH}$ conc. + $\text{NO}_2\text{K}$ , aquecendo + 1 gota de rodamina → Mancha violácea	Antimónio		
	»	»	Tiocianeto de mercúrio + fluoreto de sódio	»	—	—	Juntando 1 gota de $\text{ClH}$ conc. + 1 gota da solução de cobalto, etc. (ver técnica) → cor azul violácea (influência de Cu)	Zinco		
	»	»	Sulfureto de zinco (humedecido)	»	—	Mancha negra	Lavando a mancha negra com $\text{S}_2\text{Am}_2$ (pipeta capilar), o sulfosal destruído com ácido acético → nada	Cobre	Antimónio	
	»	«Algodão de $\text{SO}_4\text{K}_2$ » (humedecido)	Sulfato de sódio (solução saturada) (humedecido)	»	—	Coloração azul (ião $\text{Cu}^{++}$ )	Juntando $\text{FeCy}_6\text{K}_4$ → pp. vermelho-acastanhado	Cobre		
	»	»	»	»	»	»	Juntando 1 gota de $\text{ClH}$ conc. + $\text{NO}_2\text{K}$ , aquecendo + 1 gota de rodamina B → coloração violácea	Antimónio		
	»	»	»	»	»	»	Juntando 1 gota de $\text{ClH}$ conc. + $\text{FNa}$ + tiocianeto de mercúrio + etc. (ver técnica) → cor azul	Zinco		
Bornonite	»	«Algodão de CIK» (humedecido)	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	5 min	—	—	—		Cobre	Todos estes elementos, depois da dissolução da amostra em $\text{NO}_3\text{H}$ conc., puderam ser caracterizados — A quantidade de chumbo parece ser superior à de cobre
(Exemplar de Cornwall)	»	»	Rodamina B em solução aquosa saturada	»	—	—	Juntando $\text{ClH}$ conc. e 1 gota de rodamina B → nada		Antimónio	
»	»	»	Cromato de Bário (humedecido)	»	—	—	—		Chumbo	
Jamesonite	—	«Papel de CIK» (humedecido)	Rodamina B (solução aquosa saturada)	3 min	—	—	Juntando 1 gota de $\text{ClH}$ conc. + 1 gota de rodamina + etc. → mancha violácea (muito leve) pouco nítido	Antimónio ?		
»	»	»	Cromato de Bário (humedecido)	»	—	—	—		Chumbo	
Zinkenite	»	»	»	2-5 min	—	—	—		Chumbo	
(Amostra classificada como tal)	»	»	Rodamina B (solução aquosa saturada)	2 min	—	—	Juntando 1 gota de $\text{ClH}$ conc. + 1 gota de rodamina → mancha violácea	Antimónio		Nota — As zinkenites portuguesas do continente têm pequena quantidade de chumbo ~ 3 %
(Origem desconhecida)	»	»	Tiocianeto de mercúrio + fluoreto de sódio	»	—	—	Juntando 1 gota de $\text{ClH}$ conc. + 1 gota da solução de cobalto, etc. → mancha azul	Zinco		Pb confirmado numa pesquisa por dissolução

ao destruir o complexo amoniacoal por  $\text{ClH}$ , aparece nítida a cor castanho avermelhada normal.

Estava assim pois demonstrado que na calcopirite o cobre também se dissolve anódicamente, e posta de parte a ideia de inibição devida à estrutura do mineral.

Procurando ainda confirmar este resultado utilizou-se outro papel reagente — sulfureto de cádmio <sup>(1)</sup> — com o qual a caracterização foi imediata <sup>(2)</sup>.

No que respeita à bornite, não é natural a reacção negativa para o ferro (umas poucas de vezes confirmada). No entanto, pode talvez supor-se que os fragmentos utilizados (dum dos extremos da amostra, que numa grande parte estava associada a calcopirite) não correspondessem já a bornite.

Atribuir esta anomalia à estrutura do mineral é hipótese que aqui se não justifica.

#### b) *Faces heterogêneas — com inclusões*

Apenas dois dos minérios em estudo apresentavam inclusões:

1) Calcopirite com galena (amostra n.º 3) — Papel de cromato de bário (ver quadro n.º 1).

<sup>(1)</sup> A reacção para o cobre, sobre este papel, é menos sensível do que a anterior.

<sup>(2)</sup> Sob o ponto de vista prático nada mais interessa uma vez que o método electrográfico conduz a caracterizar o cobre na calcopirite, permitindo assim rápida diferenciação da pirite.

Mas parece estranho o comportamento deste mineral em relação ao ferrocianeto de zinco, diverso do dos outros minerais de cobre. Embora as condições variem de experiência para experiência (ver alinea 7), o fenómeno repetiu-se muitas vezes e até mesmo com três amostras de calcopirite, o que indica pois que outra ou outras causas existem, independentemente das variações atrás mencionadas.

Com o electrólito inicialmente empregado —  $\text{ClK}$  — pode dar-se a descarga do anião  $\text{Cl}^-$ , com libertação de cloro gasoso; é pois natural admitir que este provoque a oxidação do ferrocianeto de zinco a ferricianeto o que poderia explicar a cor castanha ou amarelada por vezes obtida (de ferricianetos cúprico e férrico). Note-se no entanto que a presença da celulose do papel, redutor que actua sobre os ferricianetos, contraria esta acção.

Substituição do electrólito: emprego de  $\text{SO}_4\text{K}_2$  (os sulfatos decompõem os ferri em ferrocianetos). As cores que então se obtêm são mais próximas das normais; a do

Dos resultados obtidos não se pode com segurança concluir se se deu ou não uma dissolução conjunta de ambas as fases. Porém dado o aspecto que a face do mineral apresenta depois do ensaio é-se levado antes a supor que o cromato de chumbo (mancha amarela) teria resultado duma acção secundária do anião  $\text{CrO}_4^{=}$  com o chumbo do ânodo, e que aparece «mecanicamente» sobre o papel devido ao contacto íntimo deste com o ânodo. Esta hipótese não contraria a possibilidade da dissolução; talvez mesmo se dêem os dois casos.

2) Bornite com calcopirite — Papel de ferrocianeto de zinco — O primeiro resultado obtido ( $t = 1$  min) mostrou que apenas a bornite se dissolveu (não apareceu a cor do ferro da calcopirite); quando se aumentou o tempo da electrólise, então deu-se a dissolução das duas fases.

#### II) *Dissolução em presença de reagentes que não formam compostos insolúveis*

##### a) *Faces macroscòpicamente homogêneas*

1) Calcopirite (amostra n.º 2) — Em presença de  $\text{NO}_3\text{Am}$  e  $\text{SO}_4\text{K}_2$  a dissolução é

ferro em especial aparece nitidamente azul. Parece pois que a hipótese anterior tinha razão de ser; no entanto não explica a mudança de cor com o tempo, anteriormente observada.

Segundo Müller (ver Qualitative Chemical Analysis — Mc Alpine — Soule — 1933) a reacção do ferrocianeto de potássio com o sulfato cúprico dá origem a três compostos:

$(\text{Fe Cy}_6)_2 \text{Cu}_3 \text{K}_2$  —  $\text{Fe Cy}_6\text{Cu}_2$  —  $\text{Fe Cy}_6 \text{Cu K}_2$  dos quais os dois primeiros são castanhos e o terceiro amarelo. As suas condições de formação são possivelmente dependentes das proporções relativas de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  e  $\text{FeCy}_6\text{K}_2$ . No caso presente poder-se-á pensar que se passa fenómeno semelhante com formação dum complexo de zinco e cobre, transformando-se lentamente em ferrocianeto cúprico castanho-avermelhado?

Observa-se fenómeno análogo quando se dá a precipitação de Hg sobre o papel de sulfureto de cádmio: forma-se um composto intensamente vermelho que em certas condições de acidez (?) se transforma lenta ou rapidamente em sulfureto de mercúrio negro. Pode tratar-se de complexo de cádmio e mercúrio ou de forma alotrópica do sulfureto mercúrico. De facto, em solução nunca foi possível observar o fenómeno; mas sobre papel, dada a grande superfície de contacto realizada pelas fibras capilares, é natural que se dêem condições favoráveis a estes equilíbrios

positiva. — Com estes reagentes não se formam complexos de cobre ao contrário do que acontece com  $\text{Cl}^-$ .

2) Tetraedrite (Quadro n.º 2) — A dissolução do cobre também se dá (igualmente a do antimónio e zinco).

b) *Faces heterogêneas — com inclusões*

Calopirite com blenda (amostra n.º 2 — quadro n.º 1) — Sobre o papel de  $\text{NO}_3\text{Am}$ , a par de coloração azul (cobre) e precipitado gelatinoso amarelo  $(\text{OH})_3\text{Fe}$  (?), aparece precipitado branco; igualmente a inclusão de galena se apresenta esbranquiçada.

No que respeita à calopirite (ferro e cobre) é um facto a sua dissolução.

Quanto à galena: decerto que o precipitado branco que se nota sobre o papel é de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  (confirmado pela reacção do cloreto estanoso — iodeto de potássio); mas porque com o nitrato o chumbo originaria um sal solúvel, deve atribuir-se a formação do sulfato à reacção secundária da descarga do anião  $\text{NO}_3^-$  sobre o ânodo (SPb) e o seu aparecimento sobre o papel deve pois ser de ordem mecânica.

QUADRO N.º 2 — *Estudo dos sulfoantimónios*

I — *Dissolução em presença de reagentes capazes de originar compostos insolúveis ou iões complexos.*

Tetraedrite — Elementos caracterizados separadamente, isto é, cada um em presença do reagente respectivo): cobre antimónio e zinco.

Não se chegou a verificar se a dissolução é ou não conjunta por falta de reagente capaz de revelar simultaneamente os três, aqui não sendo de aconselhar o processo adiante seguido, de expor sempre a mesma face, porque este ficaria sujeito às acções secundárias de três reagentes diferentes. Todavia, na caracterização do zinco, a cor obtida mostra ligeira interferência de cobre, o que indica a dissolução simultânea, pelo menos destes dois elementos.

Procurando verificar o mesmo facto com cobre e antimónio utilizou-se como reagente,

sulfureto de zinco, mas a reacção para este último elemento foi negativa, porém isto não prova em absoluto que a dissolução se não tenha dado, sendo então natural pensar-se em precipitação fraccionada devido a uma questão de proporções relativas dos 2 iões, — (note-se que os dois produtos de solubilidade são relativamente afastados).

No que respeita aos outros minerais: A bornonite há que pô-la de lado por má condutora.

Para a jamesonite fizeram-se muito poucos ensaios devido ao facto da amostra ser em pequena quantidade; os resultados são indecisos e não se torna fácil explicá-los.

Quanto à zinkenite, as caracterizações do antimónio e do zinco foram positivas, se bem que também não se tivesse averiguado da simultaneidade da dissolução.

Para o chumbo a reacção foi negativa, mas o facto parece ter a sua explicação, como adiante se verá.

II) *Dissoluções em presença de reagentes que não originam compostos insolúveis*

Apenas se ensaiou um dos quatro minerais, a tetraedrite, e se procurou o seu comportamento em relação à solução de sulfato de potássio.

Tal como acima se disse, não se torna fácil sobre o mesmo papel, adicionar os reagentes necessários à caracterização de cobre, antimónio e zinco. Então procedeu-se como indicado (ver quadro n.º 2). Os resultados foram todos positivos o que prova a dissolução simultânea destes elementos.

Aplicou-se ainda o método electrográfico a muitos outros minerais (quadros 3, 4... ). O que se encontrou concorda dum modo geral com o que aqui foi observado; apenas uma anomalia: na cromite não foi possível caracterizar crómio quando no mesmo exemplar se conseguiu caracterizar magnésio e alumínio o que se pode atribuir a insuficiência da técnica empregada (utilizou-se como electrólito um oxidante procurando oxidar o cromio a  $\text{CrO}_4^-$  e reconhecer este com a difenilcarbazida).

QUADRO N.º 2

Resultados das experiências sobre os sulfoantimonietos de cobre e de chumbo  
(Electrografia)

Minérios (Em fragmentos compactos)	Aspecto da face exposta (fractura recente)	Electrólito	Papel reagente impregnado de:	Tempo de electrólise	Intensidade da corrente	Mancha ou manchas coradas resultantes da electrólise	Reacções de «revelação» ou confirmação, feitas sobre o papel impregnado de reagente depois de submetido à electrólise	Caracterização		OBSERVAÇÕES	
								Positiva	Negativa		
Tetraedrite	S/ aspecto de alteração	«Papel de CIK» (humedecido)	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	1/2 min	—	Mancha castanho-avermelhada	—	Cobre	Ferro	Elementos pesquisados depois da dissolução da amostra em $\text{NO}_3\text{H} + \text{CIH}$ : Positivos — Cu, Sb, Zn, Fe Negativos — Pb, Mn (?) Não pesquisados — Ag, Hg, Au, Ni, Co	
	»	»	Rodamina B (solução aquosa saturada)	2 min	—	—	Juntando 1 gota de CIH conc. + $\text{NO}_2\text{K}$ , aquecendo + 1 gota de rodamina → Mancha violácea	Antimónio			
	»	»	Tiocianeto de mercúrio + fluoreto de sódio	»	—	—	Juntando 1 gota de CIH conc. + 1 gota da solução de cobalto, etc. (ver técnica) → cor azul violácea (influência de Cu)	Zinco			
	»	»	Sulfureto de zinco (humedecido)	»	—	Mancha negra	Lavando a mancha negra com $\text{S}_2\text{Am}_2$ (pipeta capilar), o sulfosal destruído com ácido acético → nada	Cobre	Antimónio		
	»	»	«Algodão de $\text{SO}_4\text{K}_2$ » (humedecido)	Sulfato de sódio (solução saturada) (humedecido)	»	—	Coloração azul (ião $\text{Cu}^{++}$ )	Juntando $\text{FeCy}_6\text{K}_4$ → pp. vermelho-acastanhado	Cobre		
	»	»	»	»	»	—	»	Juntando 1 gota de CIH conc. + $\text{NO}_2\text{K}$ , aquecendo + 1 gota de rodamina B → coloração violácea	Antimónio		Nos três ensaios foi exposta sempre a mesma face
	»	»	»	»	»	—	»	Juntando 1 gota de CIH conc. + $\text{FNa}$ + tiocianeto de mercúrio + etc. (ver técnica) → cor azul	Zinco		
Bornonite (Exemplar de Cornwall)	»	«Algodão de CIK» (humedecido)	Ferrocianeto de zinco (humedecido)	5 min	—	—	—		Cobre	Todos estes elementos, depois da dissolução da amostra em $\text{NO}_3\text{H}$ conc., puderam ser caracterizados — A quantidade de chumbo parece ser superior à de cobre	
»	»	»	Rodamina B em solução aquosa saturada	»	—	—	Juntando CIH conc. e 1 gota de rodamina B → nada		Antimónio		
»	»	»	Cromato de Bário (humedecido)	»	—	—	—		Chumbo		
Jamesonite	—	«Papel de CIK» (humedecido)	Rodamina B (solução aquosa saturada)	3 min	—	—	Juntando 1 gota de CIH conc. + 1 gota de rodamina + etc. → mancha violácea (muito leve) pouco nítido	Antimónio?		Nota — As zinkenites portuguesas do continente têm pequena quantidade de chumbo ~ 3% Pb confirmado numa pesquisa por dissolução	
Zinkenite (Amostra classificada como tal) (Origem desconhecida)	»	»	Cromato de Bário (humedecido)	»	—	—	—		Chumbo		
	»	»	Rodamina B (solução aquosa saturada)	2 min	—	—	Juntando 1 gota de CIH conc. + 1 gota de rodamina → mancha violácea	Antimónio			
		»	Tiocianeto de mercúrio + fluoreto de sódio	»	—	—	Juntando 1 gota de CIH conc. + 1 gota da solução de cobalto, etc. → mancha azul	Zinco			

## II) Conclusões

Ao aplicar-se o processo electrográfico, o problema foi encarado sobre dois aspectos: o ponto de vista prático com o objectivo apenas de reconhecer o ou os elementos da espécie estudada (principalmente aqueles de valor económico); um ponto de vista mais geral — o caso teórico. Decerto que não são dois problemas diferentes, mas uma sobreposição, o primeiro estando compreendido neste último; não há portanto separação de resultados.

No entanto ao procurar «conclusões» há que distinguir os dois aspectos porque os interesses de cada um são diferentes: o segundo pretende servir o primeiro fornecendo-lhe caminho rápido e seguro, mas tem «exigências» para poder construir esse caminho; ao primeiro, uma vez assegurada a confiança, basta-lhe apenas saber por onde deverá seguir.

No que respeita às «exigências daquela», que se traduzem pela necessidade de demonstração segura de efeitos e respectivas causas, o estudo realizado não as pôde satisfazer porque foi muito incompleto; assim toda a dúvida é preferível a afirmações baseadas em hipóteses que embora admissíveis não puderam ser nitidamente verificadas.

Analisando os casos observados, parece poder dizer-se que se encontram incluídos nos seguintes casos gerais:

1) *A dissolução dum só fase (composto ou solução sólida) dá-se tal como se fosse constituída por um todo único (como acontece com as ligas).*

Este facto foi verificado bastantes vezes quer em presença de reagentes com os quais se não dá reacção, quer em presença de reagentes com os quais se formam compostos insolúveis, etc.

Porém encontraram-se algumas excepções, ferro, tetraedrite, na bornite (?), chumbo ou zinkenite, blenda (1) (ver quadros finais), etc.

(1) Poder-se-á considerar a amostra estudada como solução sólida dos sulfuretos de zinco, antimónio e chumbo, ou como uma mistura «mecânica»? Macroscopicamente não se notava heterogeneidade.

O resultado negativo para o chumbo parece no entanto explicável. Com tempos de electrólise da ordem de 1 — 5 min. a quantidade de elemento dissolvida será pequena, donde somente em presença de reagente de sensibilidade adequada a reacção será positiva (reacção utilizada neste caso — papel de  $\text{CrO}_4\text{Ba}$  — tem sensibilidade pequena).

Lembrando o que foi observado para as ligas poder-se-ia atribuir os resultados negativos a qualquer acção «protectora», porém nada há que possa provar esta hipótese, a explicação anterior sendo mais plausível.

### 2) *Dissolução de mais de uma fase*

Poucos foram os exemplares ensaiados e os resultados apresentam-se indecisos. Mas um caso houve em que se notou uma dissolução não conjunta de ambas as fases) Quadro n.º 1 bornite com calcopirite). Este resultado por si só nada representa mas mostra que é possível dar-se o caso (geral para as ligas): *Quando existe mais duma fase, uma delas tende primeiro a dissolver-se* o que leva a supor a possibilidade de se encontrarem outros semelhantes.

Aqui no entanto as coisas passaram-se dum modo um pouco diferente do que sucede com as ligas. O que se verificou de início foi uma dissolução parcial ( $t=1$  min. só cobre) seguida de dissolução conjunta ( $t=4$  min. ferro e cobre). O resultado foi porém obtido em presença dum reagente com o qual elementos de ambas as fases reagiam; pode pois atribuir-se ao agente de corrosão. Ainda é possível admitir potências de equilíbrio suficientemente próximos de ambas as fases.

No que respeita à ordem por que a dissolução parcial se deve dar, nada se pode prever, não sendo lógico seguir a série electroquímica dos metais; o que deve regular a dissolução (aparte as acções de corrosão) será o potencial de equilíbrio de cada fase e esta é um «composto» em cuja molécula o metal está incluído.

No que respeita aos outros exemplares observados, pode admitir-se que se tenham dado reacções secundárias, não se sabendo

a que atribuir os resultados, se aquelas se à dissolução. Praticamente, isto é sem importância uma vez que o reconhecimento é possível. De resto o facto demonstra a influência que tem sobre o fenómeno, o reagente utilizado.

Quanto ao lado prático há que encará-lo doutro modo: as incertezas apontadas não o afectam a não ser neste sentido, de condicionarem a generalidade das conclusões.

O método electrográfico tem especial-

mente a seu favor ser um dos processos mais rápidos de caracterização e embora só se possa aplicar aos minerais bons condutores, é útil em muitos casos. Não parece no entanto recomendável para pesquisar «pequenas» quantidades.

Ao aplicá-lo dever-se-á atender a todos os pontos atrás mencionados sem pôr no entanto de lado a possibilidade de deparar com minerais de comportamento diferente.

*(Continua)*