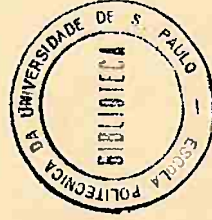


Alguns dados para

o

LANDOLT - BÖRNSTEIN

F. A. M. Hoffmann.



-1955-

FT-80

40

DEDALUS - Acervo - EPQI



32000006735

*Agua Régia
Ouro Calcimado
Latao e Mercúrio*

1º Or. 546.176
2º Or. 661.872.262
3º Or. 669.355: 546.49

546.176
661.872.262
669.355: 546.49
#26750
ft e.1

Trabalho apresentado como
tese para o concurso da cadei-
ra nº 24, "Complemento de Quími-
ca Inorgânica", da Escola Po-
litécnica da Universidade de
São Paulo.

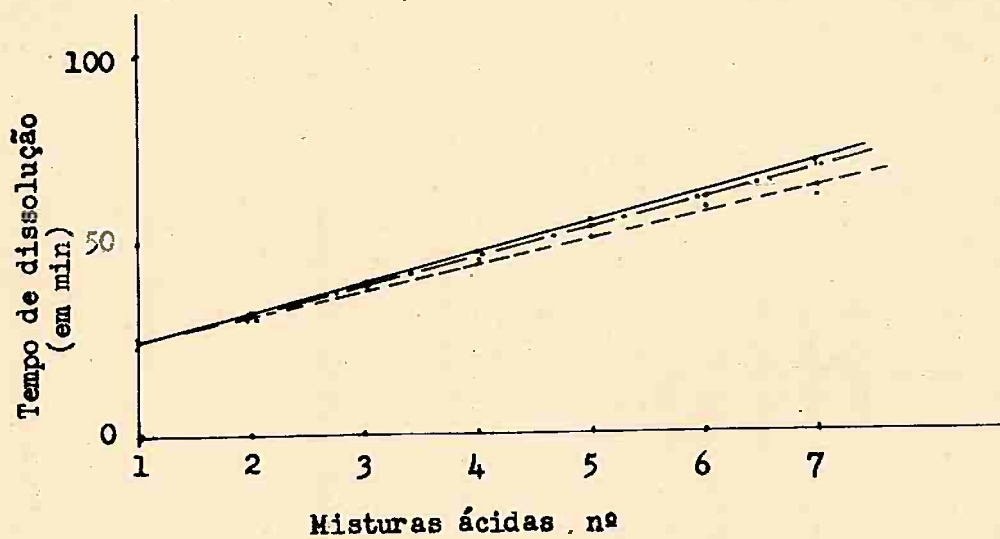


Fig. II

Variação do tempo de dissolução com a composição da mistura ácida.
(3 séries de experiências)

Na pessoa

do

Prof. Dr. Henrique Jorge Guedes

dedico êste trabalho

aos

meus ex-professores.

INDICE

Porque ?	pg. 3
--------------------	-------

P A R T E I

Qual a composição ótima da água-régia ?

Introdução	11
Parte experimental	13
Análise estatística	38
Conclusões	43

P A R T E I I

É a coloração do ocre calcinado função de seu teor em ferro ?

Introdução	47
Parte experimental	51
Conclusões	59

P A R T E I I I

É o latão atacado pelo mercúrio ?

Introdução	63
Parte experimental	65
Conclusões	72

P O R Q U E ?

Quando alguém faz alguma cousa que não se enquadra perfeitamente na ordem estabelecida ou por convenção ou por tradição ou por outro motivo qualquer -- surtem imediatamente inúmeros: " Porque ... ? " .

Diverge êste trabalho da norma habitual das teses apresentadas em concursos: pelos assuntos - (no plural), pelo título - e pela introdução que parece necessária.

Exige o regulamento de concurso a apresentação de uma tese inédita e original sôbre assunto à escolha do candidato.

Sendo, por definição, uma tese "uma dissertação escrita que uma pessoa se propõe a discutir ou defender" - é êste trabalho abrangido por essa definição.

Tratando-se de uma cadeira de ciência experimental, o trabalho se baseia na parte fundamental dessas ciências - na experiência.

É o trabalho inédito, como exige o regulamento, e, parece, também original.

Para o que é fóra do comum espera-se sempre u-

ma explicação, uma resposta aos "Porque...?". Portanto, respostas às primeiras interrogações que aparecem:

Porque a escolha destes três assuntos ?

Porque assuntos sem ligação um com o outro ?

Porque êste título ?

Nasceram os três assuntos de consultas repetidas feitas por pessoas neles interessadas e que não encontram informações satisfatórias na bibliografia existente. Essas consultas, desconexas, e essa pesquisa bibliográfica, despertaram a curiosidade científica e lembraram experiências que pudessem contribuir para seu esclarecimento.

Ao verificar a inexistência e escassês de dados na literatura, vendo que resultados práticos poderiam ser de utilidade, não só para os consulentes em questão, mas, também, para outros, e sabendo que os editores do Landolt-Börnstein vinham solicitando colaborações para a nova edição de suas "Physikalisch-chemische Tabellen" - surgiu um título para a reunião destes três assuntos heterogêneos:

" Alguns dados

para o

Landolt -- Börnstein ".

5

AS 3 CONSULTAS FORAM :

- 1 - Qual a composição ótima da água-régia para a dissolução do ouro ?
- 2 - É a coloração do ocre calcinado função de seu teor em ferro ?
- 3 - É o latão atacado pelo mercúrio ?

P A R T E I

Qual a composição ótima da água-régia ?

A 1ª consulta :

Qual a composição ótima da água-régia para a
dissolução do ouro ?

levou ao estudo da influência :

- A) - da proporção dos dois ácidos constituintes;
- B) - da temperatura sobre a dissolução;
- C) - de água adicionada;
- D) - de agitação.

Introdução.

Desde os tempos remotos é a água-régia conhecida como dissolvente do ouro e é a essa sua propriedade que deve seu nome: dissolvente de um metal nobre, uma água nobre também, uma água-régia.

Formada pela mistura de dois ácidos, o nítrico e o clorídrico, torna-se natural a pergunta: "Qual a composição "ótima" da água-régia?".

E foi essa pergunta a consequência das indicações vagas e discordantes existentes na literatura. Fica-se diante de um amontoado de números e de informações bastante divergentes: 1:3 (partes em volume), 1:4, 3:1, 18:82, etc.; outras ainda sem indicação alguma. Um dos autores (Fresenius) manda aquecer o HCl e, gradativamente, juntar HNO_3 até a dissolução completa do metal.

Sabe-se que a água-régia, mistura de HNO_3 e HCl, dissolve o ouro, dando anions AuCl_4 em solução. Pela ação do íon nitrato sobre o íon cloreto, há uma formação de Cl livre e ao mesmo tempo de cloreto de nitrosila:



Pode ser esta equação química a responsável pela água-régia mais usual, isto é, de 1:3.

Foi antigamente atribuída ao cloreto de nitro-sila a ação dissolvente sobre o ouro. Sabe-se hoje que os halógenos se combinam facilmente com esse metal, num pequeno intervalo de temperatura. Logo, misturas geradas de halógenos devem ter a mesma ação e a água-régia é considerada a mais prática das misturas para este fim.

Agindo sobre o ouro, a água-régia, que é uma solução a princípio incolor e depois amarelada, vai tomando uma tonalidade alaranjada cada vez mais escura.

Por evaporação da água-régia deposita o ácido auriclorídrico, HAuCl_4 .

Hoje em dia a mistura mais geralmente indicada é a de 1:3, ou seja, 1 parte de HNO_3 (em vol.) para 3 de HCl .

Interessante será, pois, verificar se há uma mistura ótima e se esta água-régia ótima é a comumente usada.

PARTE EXPERIMENTAL.

O preço do material em jogo justifica sua redução à quantidade mínima necessária para a obtenção de resultados garantidos e aproveitáveis. Ensaaios preliminares, com corpos de prova de alguns gramas, permitiriam uma diminuição gradativa desse peso até à ordem de 0,08 a 0,10 g de material - sem com isso alterar os resultados finais.

A extrema corrosividade e os vapores irritantes das águas-régias, por sua vez, tornaram desejável a máxima simplificação dos processos das determinações em vista. Concomitantemente era visada a redução do tempo de operação ao estritamente indispensável para permitir chegar a dados de confiança.

As manipulações foram aperfeiçoadas aos poucos, até o desaparecimento dos resultados discrepantes do início do trabalho e as divergências não irem além daquelas que são habituais quando se trata de experiências de laboratório desta natureza.

O processo finalmente seguido é extremamente simples, quando executado com um certo cuidado que sempre deve acompanhar os trabalhos experimentais.

Material empregado:

Ouro - puro, de 24 quilates. Laminado, em forma de fita fina, com uma espessura praticamente uniforme, permitindo cortar corpos de prova de igual tamanho, pesados cuidadosamente em seguida.

Para a preparação das águas régias ou misturas ácidas:

Ácido nítrico - HNO_3 puro p.a. (D = 1,43)

Ácido clorídrico - HCl puro p.a. (D = 1,19)

ambos satisfazendo as respectivas especificações.

Aparelhamento:

Pequenos bequers de 30 ml, para as misturas ácidas, enfileirados, um ao lado do outro.

Acima deles, em posição horizontal e presa nas duas extremidades em suportes apropriados, uma haste de vidro. Pendentes desta haste, ganchos de vidro de cerca de 10 cm de comprimento. A extremidade inferior destes ganchos, que chegava mais ou menos ao centro dos bequers, era afilada e ligeiramente recurvada.

Nestes ganchos ficavam pendurados os corpos de prova, pequenos quadrados de ouro perfurados no centro, de

tamanhos praticamente iguais com pesos variando dentro do limite de 10%.

Quantidade de mistura ácida em cada bequer :
20 ml .

Processos empregados:

Depois de pesados, os corpos de prova eram pendurados nos ganchos da haste de vidro, levantada o necessário para a extremidade inferior dos ganchos ficar um tanto acima dos bequers.

As misturas ácidas eram colocadas nos bequers respectivos e a haste com os ganchos abaixada cuidadosamente até o ouro ficar suspenso praticamente no centro do líquido. O dispositivo acima descrito permite que a reação principie no mesmo instante em toda a série de bequers empregados, o que facilita a observação do processo e aumenta a exatidão do método.

Era, em seguida, observado e anotado o tempo decorrido entre o início da experiência e a dissolução completa dos vários corpos de prova,

A - Estudo da influência da proporção dos 2 ácidos constituintes da água régia.

Foram preparadas águas régias ou misturas áci-

das das seguintes composições:

Misturas ácidas 1 2 3 4 5 6 7

HNO_3
(partes, em vol.) 1 1 1 1 1 1 1

HCl
(partes, em vol.) 1 2 3 4 5 6 7

Feita uma primeira experiência com apenas três das misturas, nº 1, nº 3 e nº 7, foram anotados os seguintes tempos de dissolução (em minutos):

25, 31 e 73,

respectivamente, indicando uma diminuição da velocidade de dissolução ou um aumento progressivo do tempo de dissolução com o aumento da proporção de HCl na água régia. Tem po mínimo com a mistura nº1 e máximo com a mistura nº7.

O gráfico correspondente é a curva da Fig. I, que faz imaginar a possibilidade de uma linha reta, mas ainda não dá uma idéia clara a esse respeito.

Três séries de experiências, cada vez com as 7 misturas ácidas acima indicadas, forneceram números bastante concordantes:

<u>Misturas ácidas</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Tempo de dissolução	23	31	40	49	56	62	73
(em min.)	26	30	39	45	53	60	65
	26	33	39	48	57	60	63

Confirmaram os resultados da 1ª experiência e a previsão da curva: 3 linhas retas.

A representação gráfica (fig. II) mostra o agrupamento dos pontos registrados ao redor das retas.

- - -

Tomando como resultados finais as medias dos ensaios anteriores, chega-se ao seguinte:

<u>Misturas ácidas</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Tempo de dissolução	24	31	39	47	55	61	67
(em min.)							

Varia, portanto, e bastante, o tempo de dissolução conforme a água régia que se emprega, indo de 24 a 67 minutos, quando a proporção dos ácidos varia de 1:1 a 1:7. É possível predeterminar, assim, o tempo que se deseja gastar, empregando uma água régia adequada; ou en

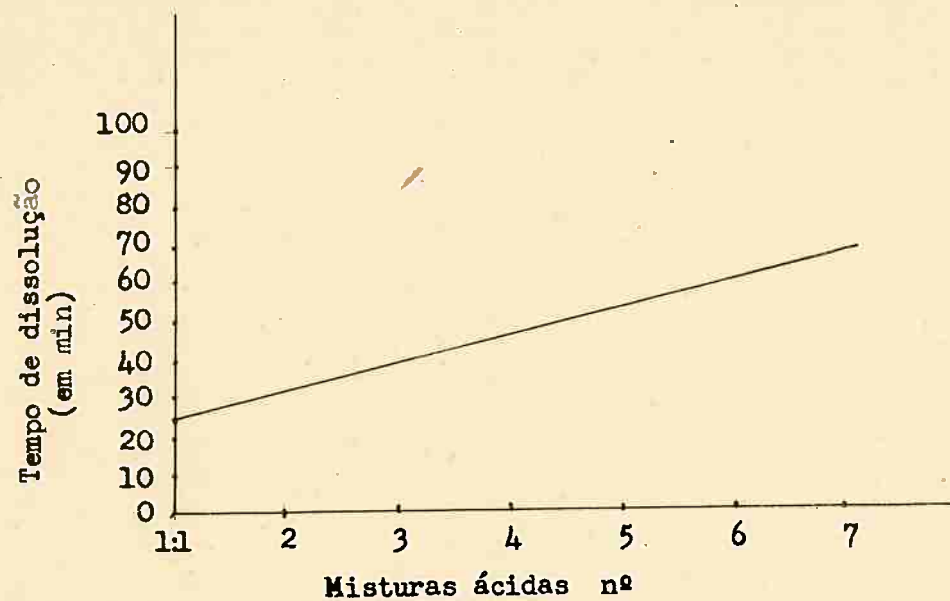


Fig. I

Variação do tempo de dissolução com a composição da mistura ácida.

(experiência preliminar)

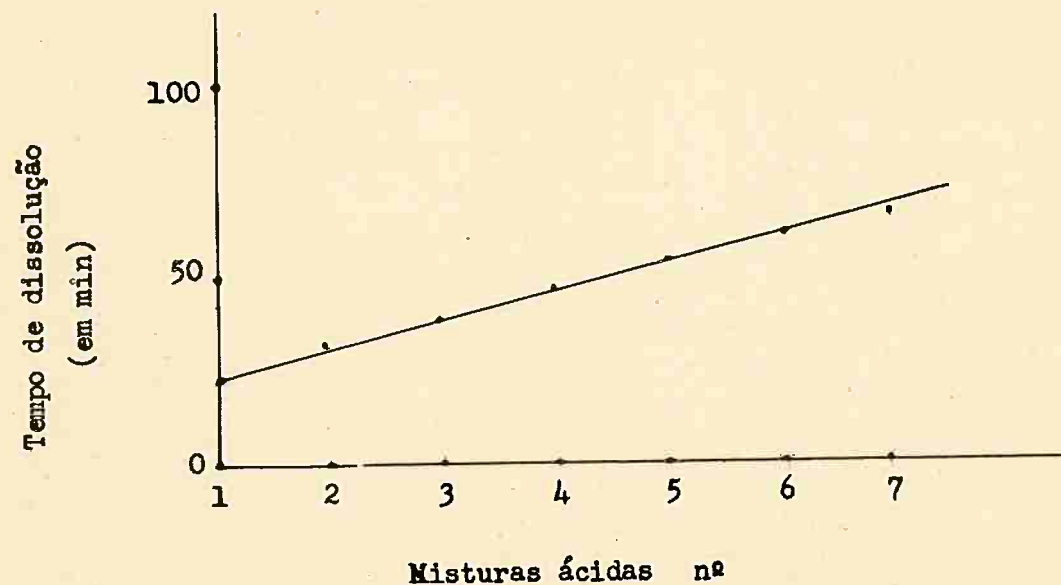


Fig. III

Variação do tempo de dissolução com a composição da mistura ácida.

(resultado médio)

tão, quando a quantidade de ácidos à disposição ou outras razões, recomendarem uma certa mistura ácida, prevêr o tempo necessário para a dissolução do metal.

Uma representação gráfica dos resultados médios obtidos constitue a Fig. III.

- - -

Pela inspecção dos resultados e das curvas, nota-se uma concordância bastante boa entre os dados obtidos nas várias experiências, o que fala em favor do método improvisado.

Apenas com a mistura ácida nº 7, na 1ª experiência, observa-se um certo afastamento, o que parece ser devido a qualquer engano ou erro na operação. A análise estatística, feita dos resultados em questão, também leva à conclusão de ter havido qualquer engano naquela determinação.

Fazendo-se um estudo comparativo dos ensaios acima em relação à dissolução por unidade de tempo, levando em conta os pesos dos corpos de prova empregados em cada caso, chega-se aos resultados seguintes, expressos em percentagens do material dissolvido por minuto:

1ª experiência:

Mistura ácida	1	3	7
Material (em décimos de mg)	932	954	949
Material dissolvido (em %/min)	3,95	3,35	1,36

2ª experiência:

Mistura ácida	1	2	3	4	5	6	7
Material (em décimos de mg)	987	918	954	932	930	959	964
Material dissolvido (em %/min)	4,35	3,25	2,51	2,03	1,82	1,56	1,34

3ª experiência:

Mistura ácida	1	2	3	4	5	6	7
Material (em décimos de mg)	930	898	902	924	924	885	911
Material dissolvido (em %/min)	4,30	3,24	2,54	2,26	1,94	1,69	1,63

4ª experiência:

<u>Mistura</u> <u>ácida</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Material (em decimos de mg)	890	953	960	921	936	900	922
Material dissolvido (em % / min.)	3,93	3,14	2,60	2,06	1,70	1,66	1,62

5ª experiência:

<u>Mistura</u> <u>ácida</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Material dissolvido (médias das % de 2,3 e 4)	4,19	3,24	2,55	2,11	1,83	1,93	1,49

A título de melhor ilustração acham-se esses resultados, graficamente, nas Figuras IV, V e VI.

Comparando-a com a Fig. V, nota-se logo na Figura IV a insuficiência de apenas esses poucos dados para delas tirar qualquer conclusão. Ainda mais pelo fato de haver entre eles um resultado duvidoso, como já foi apontado.

As outras curvas, baseadas em resultados bastante concordantes apresentam boa harmonia e dão uma idéia a respeito da influência que exerce, sobre a dissolução do ouro, a composição da água-régia.

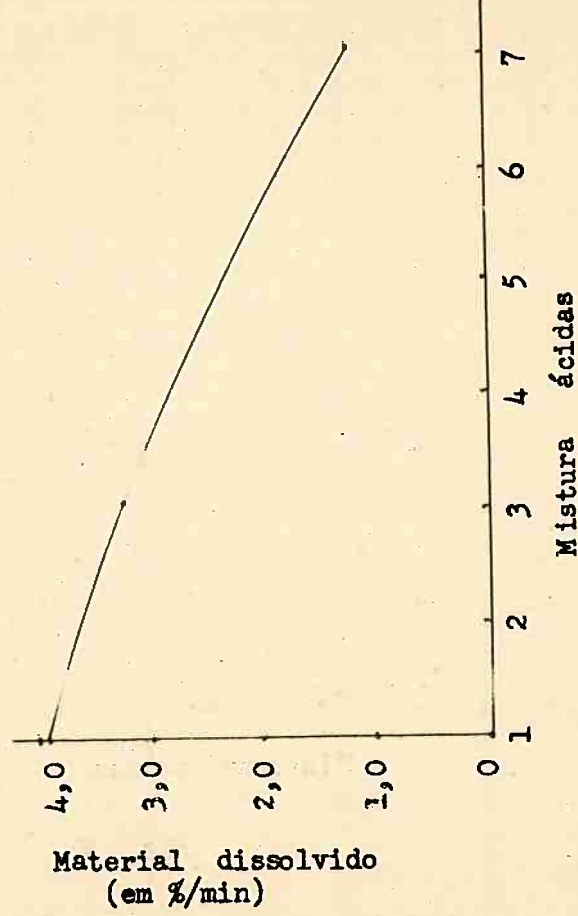


Fig. IV

Material dissolvido por unidade de tempo.

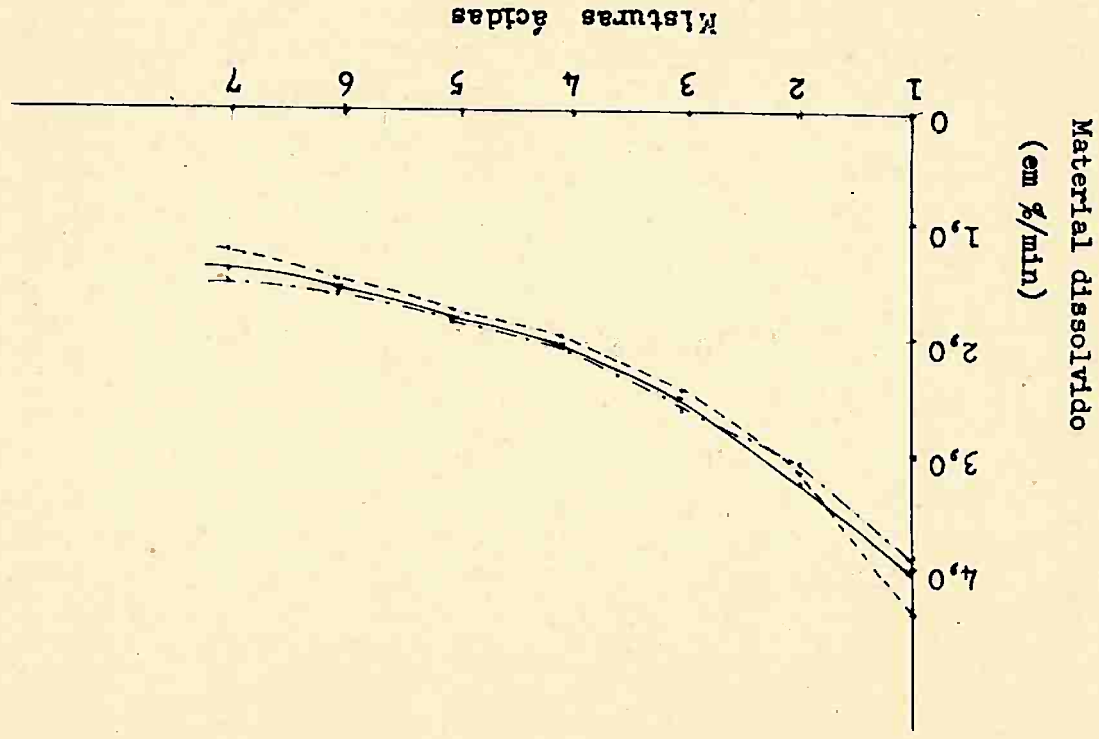


Fig. V

Material dissolvido por unidade de tempo.

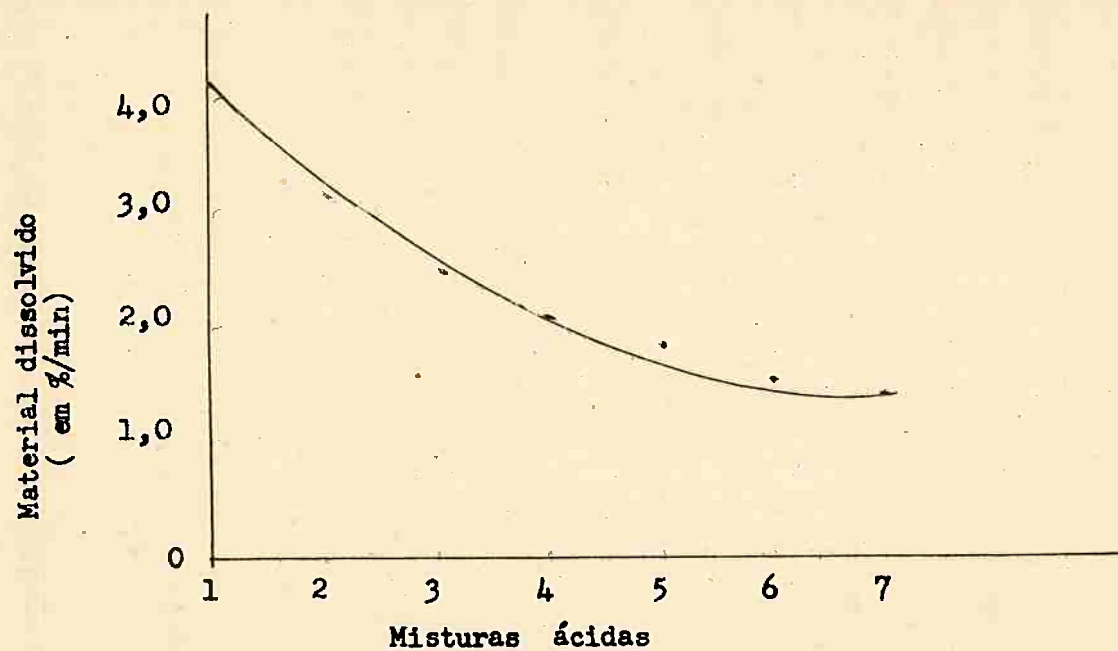


Fig. VI

Material dissolvido por unidade de tempo.

B - Estudo da influência da temperatura sobre a dissolução :

Todas as determinações anteriores foram feitas à temperatura ambiente de 25º C.

Agora, com a água-régia de composição mais usada, isto é, 1:3, foram feitas experiências com variações de temperatura, indo desde a temperatura ambiente até à temperatura de fervura, com os seguintes resultados interessantes e bem expressivos (Fig. VII):

<u>Temperatura</u> (em ºC)	25	40	58	66	95
(em ºC)					
Tempo de dissolução (min.)	39	8	4	2	0,5

Notamos que já com pequeno aumento de temperatura o tempo de dissolução é consideravelmente reduzido, chegando a ser quasi instantânea na temperatura mais elevada, fato que permite acelerar o processo de dissolução quando desejado.

Feita novamente, a título de comparação, a redução à unidade de tempo, obteve-se:

<u>Temperatura</u> (em ºC)	25	40	58	66	95
Material dissolvido (em % / min.)	2,55	12,4	24,9	49,9	200,0

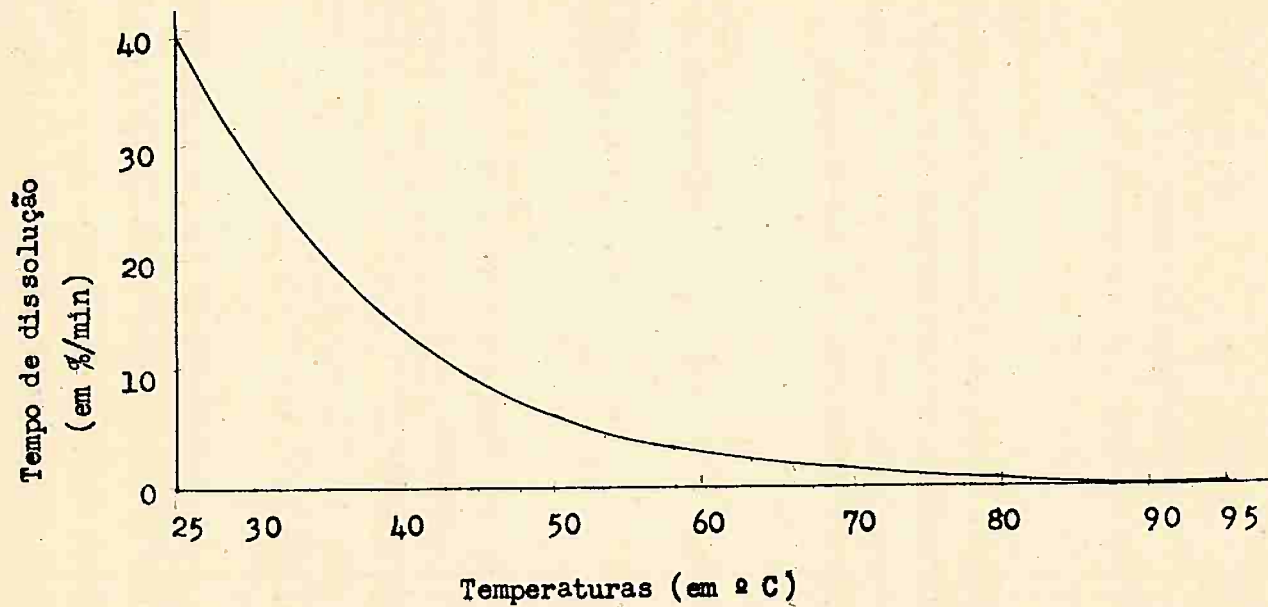


Fig. VII

Variação de temperatura (acima de 25 °C).

O gráfico VIII, adiante representado, baseado nestes números, dá uma idéia bem nítida da influência do fator temperatura sobre a ação solubilizante da água-régia, permitindo reduções a um mínimo do tempo necessário para a dissolução do metal.

O mesmo ensaio foi repetido com temperaturas a baixo da temperatura ambiente, evidenciando o que era de esperar baseado na experiência anterior, isto é, um acen-
tuado retardamento na dissolução:

Resultados:

Temperatura (em <u>ac</u>)	9	15	25
Tempo de dissolução (em min.)	104	96	39

Gráficamente foi obtida a curva da Fig. IX.

Com a redução à unidade ou percentagem de material dissolvido por minuto, foi feita a Fig. X, baseada nos resultados:

Temperatura (em <u>ac</u>)	9	15	25
Material dissolvido (em %/min.)	0,95	1,03	2,55

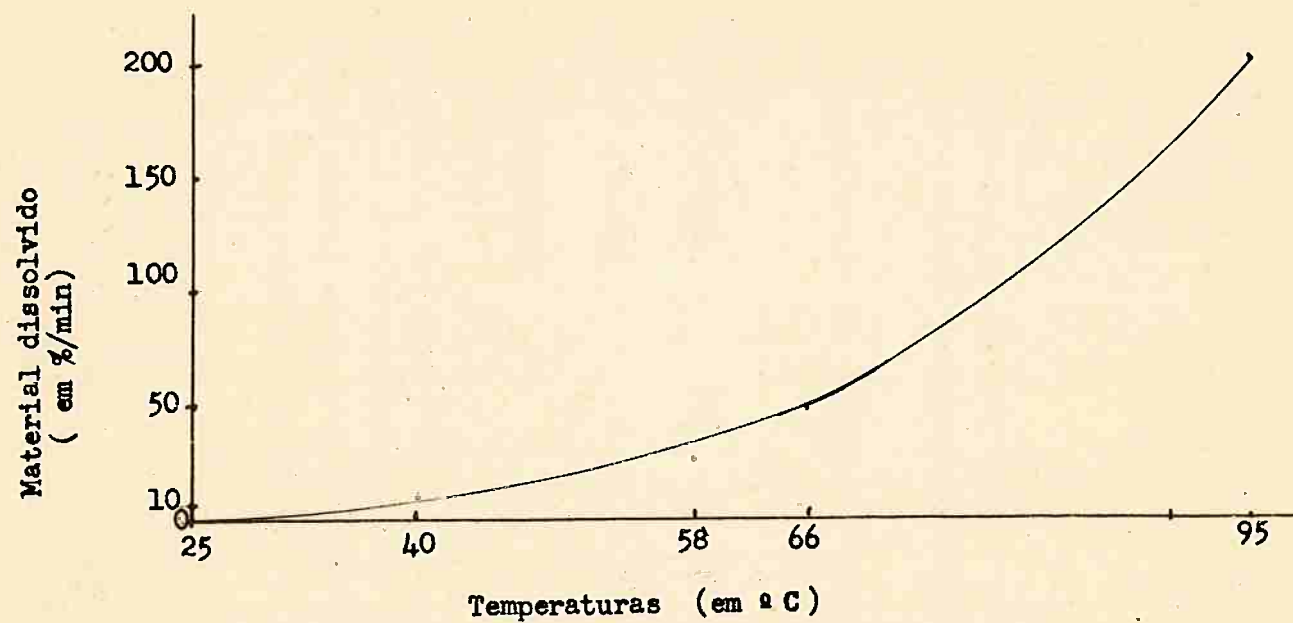


Fig. VIII

Variação de temperatura (acima de 25 °C):

Material dissolvido por unidade de tempo.

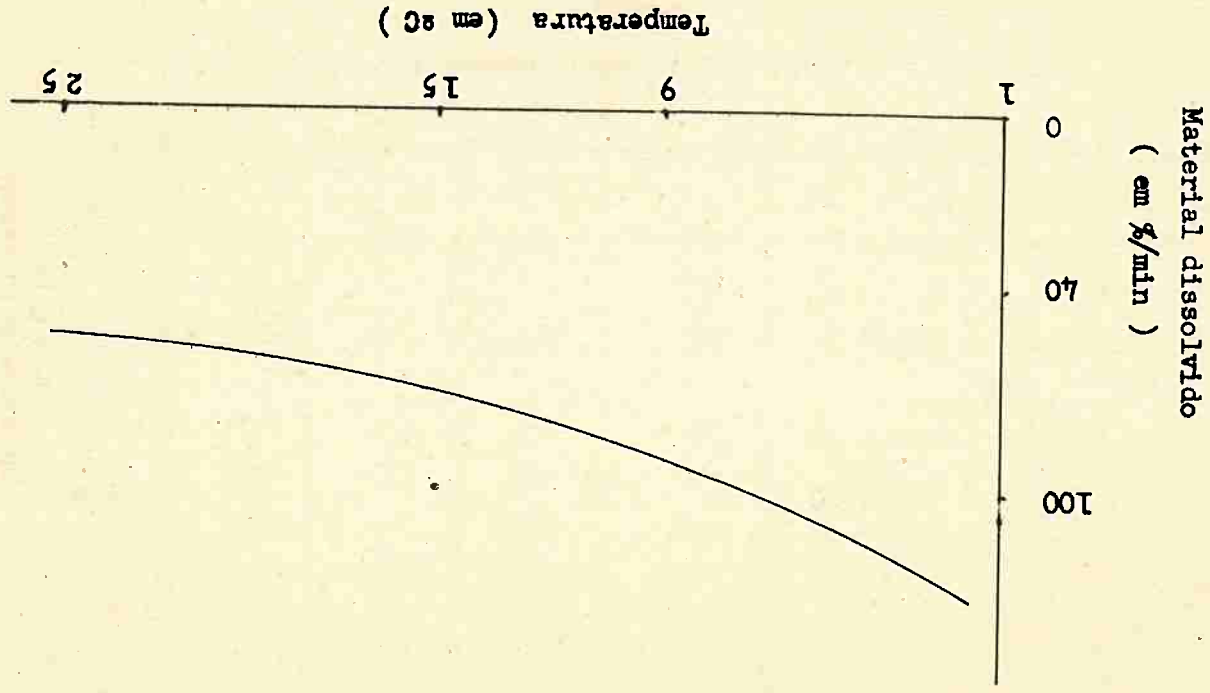


Fig. IX

Variação da temperatura (abaixo de 25 ºC).

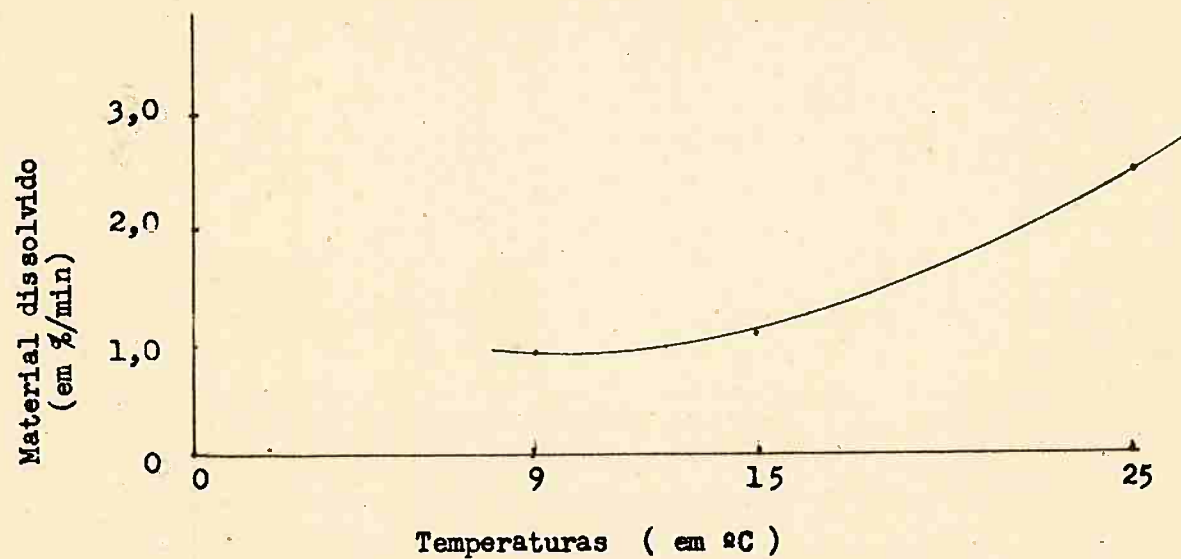


Fig. X

Variação da temperatura (abaixo de 25° C):
Material dissolvido por unidade de tempo .

Temperatura
(em °C)

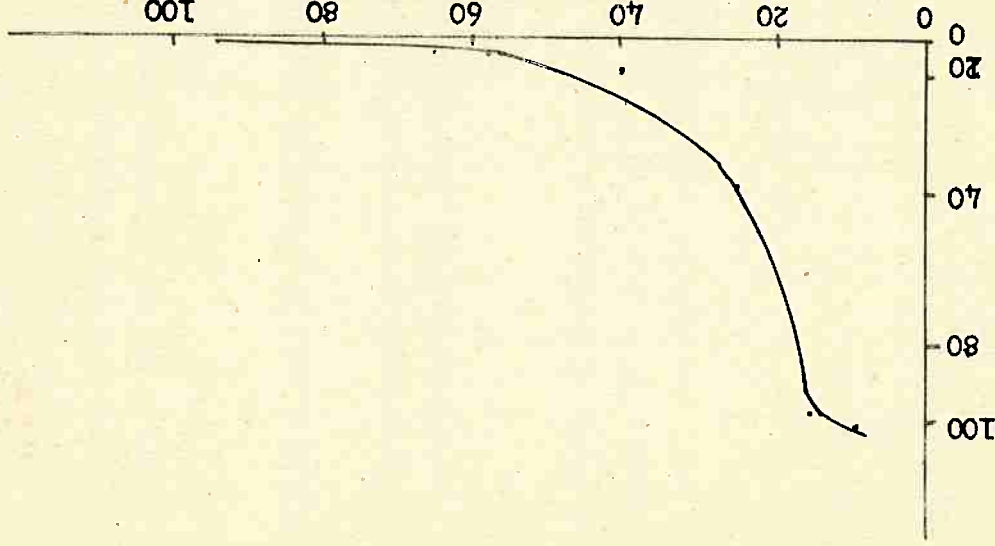


Fig. XI
Tempo de dissolução (em min)

Variação da temperatura.

No gráfico XI foram ligadas as 2 curvas anteriores, abaixo e acima do ponto obtido a 25°C, que foi a temperatura normal de trabalho, na época dos ensaios e na cápsula usada. Mesmo quando a temperatura ambiente era um pouco inferior a 25°C, a temperatura das soluções se elevava imediatamente no momento em que os corpos de prova eram introduzidos nas mesmas.

C - Estudo da influência da adição de água à água-régia:

As experiências anteriores foram repetidas, apenas modificando a composição das águas-régias pela adição de água às mesmas.

Tomando por base a concentração mais usual de 1:3, isto é, 1 parte de HNO₃, para 3 de HCl, foram variadas as adições de água do seguinte modo:

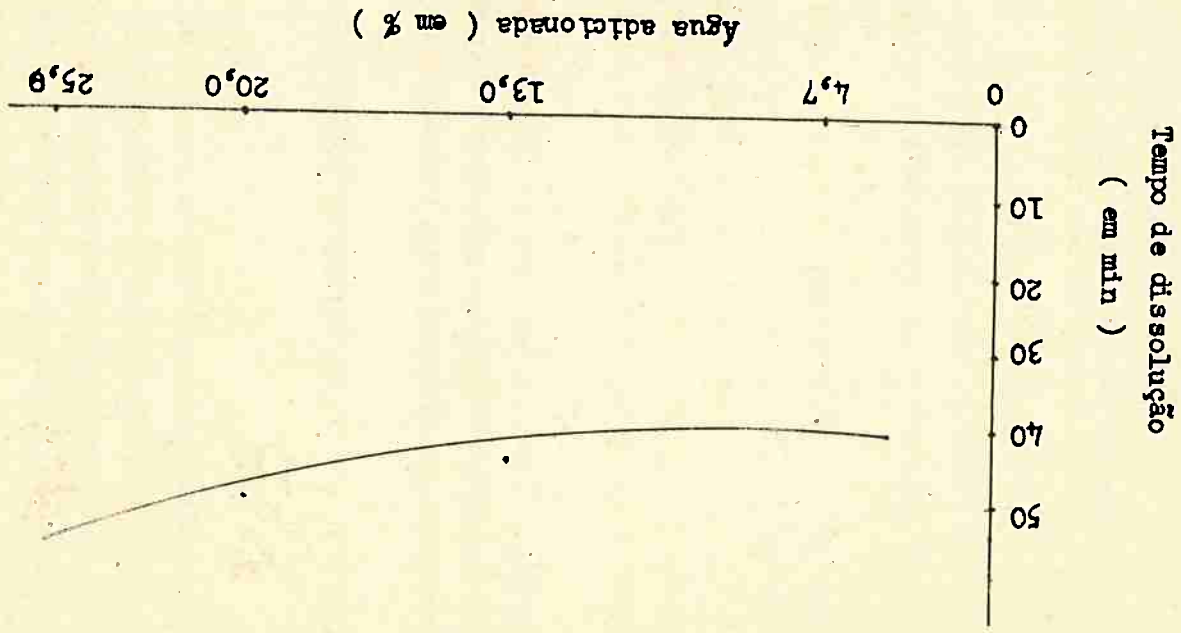
adição de 1 ml de água			
"	" 3	" "	a 20 ml
"	" 5	" "	de
"	" 7	" "	água - régia.

Os respectivos tempos de dissolução observados:

com adição de:	1 ml	3 ml	5 ml	7 ml
com a adição (em %):	4,7	13,0	20,0	25,9
tempo de dissolução: (em min.)	45	50	53	54

Variação da dissolução com adição de água.

Fig. XII



deram origem a uma curva representada na Fig. XII.

Pelo que se vê, no intervalo abrangido pela experiência, o tempo de dissolução já é bem influenciado pela diluição de 5% da mistura ácida primitiva, tendo-se tomado como início da curva o resultado das experiências iniciais.

D- Estudo da influência da agitação.

Permanecendo fiel à concentração 1:3, nova experiência foi feita com dois ensaios colaterais: em um deles, o material deixado em repouso, no outro, continuamente agitado.

Água-régia: 1:3

Tempo de dissolução	sem agitação - 34 min.
(em min.)	com agitação - 32 min..

Devido à igualdade dos pesos utilizados, a velocidade de dissolução por unidade de tempo foi praticamente a mesma.

Note-se que se tratou aqui de simples agitação manual por meio duma bagueta de vidro.

Análise estatística das retas

obtidas em A.

Análise estatística

Foi feito um estudo estatístico dos resultados obtidos nas primeiras experiências desta parte, isto é, relativas à influência da proporção dos ácidos constituintes da água-régia sobre a dissolução do ouro.

Confirma esta análise o tipo de curva apresentada nos gráficos das Figs. I, II e III e a boa concordância entre os resultados numéricos experimentais e os calculados.

Resumo dos Dados

Ácidos	x	1	2	3	4	5	6	7
tempo metal	t	23	31	40	49	56	62	73
	m	987	918	954	932	930	958	964
tempo metal	t	23	30	39	45	52	60	65
	m	930	898	902	924	924	885	911
tempo metal	t	26	33	39	48	57	60	63
	m	890	953	960	921	936	900	922

Colocação do problema:

1a) Verificar se é preferível usar como variável dependente o tempo t ou o tempo por unidade de massa de metal t/m .

2a) Estabelecer a função $t = f(x)$ ou $t/m = f(x)$ ligando o tempo ao ácido.

1a Parte: escolha de t ou t/m .

Vejam os qual varia menos para um dado x , t , ou t/m .

a) t

x	1	2	3	4	5	6	7 total
Σt	72	94	118	142	165	182	973
Σt^2	1734	2950	4642	6730	9089	11044	13523
$(\Sigma t)^2/3$	1728,0	2945,3	4641,0	6721,3	9075,0	11041,3	13467,0
$\Sigma (t-\bar{t})^2$	6	4,7	1	8,7	14	2,7	33,1

$$\text{Estimativa do erro } s^2 = \frac{33,1}{7-2} = 6,65$$

$$s = 2,58$$

$$\text{Média geral dos } t = \frac{973,8}{3 \times 7} = 46,37$$

$$\text{Coeficiente de variação } C_v = \frac{2,58}{46,37} = 0,055$$

$$b) \ t/m = y$$

x	1	2	3	4	5	6
$\sum y$	77,2	101,8	125,7	153,3	177,4	188,0
$\sum y^2$	2005,62	3455,16	5270,21	7842,35	10502,54	118631E
$(\sum y)^2/3$	1986,61	3454,41	5266,83	7833,63	10490,25	11781,33.
$\sum (y - \bar{y})^2$	19,01	0,75	3,38	8,72	12,29	81,85

	7	total
...	215,3	1038,7
...	15497,07	
...	15451,36	
	27,71	150,33

$$\text{erro } s^2 = \frac{150,33}{2 \times 7} = 10,73$$

$$S = 3,28$$

$$\text{Média geral} = \frac{1038,7}{3 \times 7} = 49,46$$

$$\text{Coeficiente de variação} = \frac{3,28}{49,46} = 0,0663$$

1ª conclusão: Como o coeficiente de variação de t/m é maior do que o coeficiente de variação de t é mais interessante considerar este último.

2ª Parte: equação ligando t a x.

x_1	1	2	3	4	5	6	7
$\bar{t}_1$	24	31,3	39,3	47,3	55	60,7	67

$$\sum n_1 x_1 = 3,28$$

$$\sum n_1 \bar{t}_1 = 3 \times 324,6$$

$$\sum n_1 x_1^2 = 3,140$$

$$\sum n_1 \bar{t}_1^2 = 3 \times 16535,96$$

$$\sum n_1 x_1 \bar{t}_1 = 3 \times 1501,9$$

$$S_{xx} = \left[3 \times 140 - \frac{(3 \times 28)^2}{21} \right] = 84$$

$$S_{tt} = \left[3 \times 16535,96 - \frac{(3 \times 324,6)^2}{21} \right] = 4451,4$$

$$S_{xt} = 3 \times 1501,9 - \frac{3 \times 28 \times 3 \times 324,6}{21} = 610,5$$

Análise de Variância:

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Variância
devido à regressão	$\frac{610,5^2}{84} = 4437,02$	1	4437,02
sobre a regressão	14,38	5	2,87
total	4451,4	6	

Comparando o erro sobre a regressão 2,87 com o erro do método 6,65 se verifica que a equação de 1ª grau é boa.

2ª conclusão: A equação que relaciona t a x é:

$$(t - \bar{t}) = b(x - \bar{x})$$

$$\text{com } \bar{t} = 46,37, \quad \bar{x} = 4, \quad b = \frac{610,5}{84} = 7,26$$

TABELA DE COMPARAÇÃO

X	Valores observados	Valores calculados
1	24	24,59
2	31,3	31,85
3	39,3	39,11
4	47,3	46,37
5	55	53,63
6	60,7	60,89
7	67	68,15

Experiência analisada pela Cadeira de Economia Política,
Estatística Aplicada e Organizações Administrativas, da
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, a cargo
do Dr. Ruy Aguiar da Silva Leme.

CONCLUSÕES

Vimos que a ação dissolvente da água-régia, sobre o Au, é influenciada por vários fatores:

- é acelerada pela diminuição da proporção de HCl; ou seja, é retardada pelo aumento da proporção de HNO_3 ;
- é acelerada pelo aumento de temperatura, ou se-

ja, retardada pela diminuição da mesma;

- é pouco influenciada pela adição de água; praticamente não é influenciada pela agitação.

Existe, portanto, uma chamada composição ótima da água-régia, mas para certas condições prefixadas, já que o fator temperatura tem um papel tão importante na dissolução.

Resta saber a influência ou não de impurezas presentes nos ácidos comerciais, caso se trate de uma aplicação industrial.

P A R T E I I

É a coloração do ocre calcinado

função de seu teor em ferro ?

I N T R O D U Ç Ã O

Ocre é um material largamente usado na pintura. Pode ser de origem natural ou de fabricação sintética.

Os ocres naturais são encontrados em numerosos depósitos espalhados pelo mundo; daí a denominação de algumas das variedades mais importantes:

ocre francês,
ocre americano,
óxido amarelo natural,
também chamado:
ocre indiano, ou
ocre africano, etc.

Incluem-se, às vezes, algumas sienas claras nessas variedades.

São os ocres amarelados, de um amarelo esverdeado do característico, mais ou menos vivo, mas um tanto indefinido; a intensidade da coloração varia bastante, abrangendo grande número de tonalidades.

Extraídos dos depósitos naturais, são os materiais moidos até o gráu que se deseja e, em seguida, lavados. O aspécto final depende, pois, consideravelmente, desse tratamento, devido à eliminação de maior ou menor quantidade de sílica e de outros elementos que entram na sua composição.

Existem muitos modos de classificar os materiais naturais. Um dos mais comuns é:

ocres - quando a coloração é amarela esverdeada característica, podendo ir até a tonalidade avermelhada;

sienas - quando apresentam coloração vermelha, característica, mais ou menos forte, e

âmbares - quando a cor é marão, geralmente escuro.

Consta que essas 3 colorações fundamentais, distintas, mas cada uma com uma larga escala de graduações, são devidas, principalmente, ao pigmento corante básico de sua composição: o ferro. Se da quantidade deste elemento dependem, não são, todavia, estritamente proporcionais tais colorações, à sua porcentagem, o que indica a influência de outros elementos ou de outros fatores sobre a cor do material.

De acôrdo com alguns autores, contem o ocre só compostos de ferro; as sienas, com cerca de 50% de ferro, encerram quantidades ínfimas de manganês e, quanto aos âmbarés, contêm esses, além do ferro, grandes quantidades de manganês.

A análise química de qualquer desses 3 materiais não permite conclusões quanto à cor e à intensidade da mesma.

Diz a especificação da "Associação Brasileira de Normas Técnicas", "fixando os característicos exigíveis para o ocre destinado a ser usado como pigmento na confecção de tintas":

" O ocre deve se apresentar sob a forma de um pó seco e finamente moído, cuja cor provém exclusivamente de compostos inorgânicos de ferro, não sendo permitida adição de matéria corante estranha".

E ainda:

" Teor mínimo de Fe_2O_3 17,0% ".

Diverge o comportamento dos materiais em questão na pintura, por exemplo, na secagem, o que dizem ser devída à ausência ou à presença de maior ou menor quantidade de manganês. Assim, os ocre, sem traços de manganês, na prática são de secagem lenta; as sienas já são um pouco mais

rápidas e os âmbares apresentam uma rapidês bem mais acen-
tuada devido a seu maior teor em manganês.

Às vezes, os ocres apresentam uma coloração a-
vermelhada, em consequência de uma desidratação parcial
dos compostos de ferro e de sua transformação em óxido fér-
rico vermelho.

O ocre queimado e calcinado também adquire uma
coloração vermelha, pela mesma razão, coloração mais ouu
menos escura, bastante variável.

Surge aí a pergunta interessante: essa colora-
ção vermelha do ocre queimado - é função de que ?

Depende ela:

- do seu teor em ferro - como afirmam alguns - devidamen-
te desidratado ?
- da composição granulométrica - como dizem outros ?
- da presença de outros óxidos ?
- da temperatura de calcinação ?
- do tempo de calcinação ?
- de calcinações repetidas ?
- da presença de manganês ?

Biblioteca da Escola Politécnica
SÃO PAULO

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Foram escolhidas 3 amostras de ocre nacional e marcadas "A", "B" e "C":

Essas amostras tinham o seguinte teor de ferro
(em Fe_2O_3):

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
60%	47%	63%

Apresentavam todas as 3 a côr "ocre" característica, um amarelo esverdeado, sendo "A" a mais "viva" delas. "B" era bastante mais escura, mas pouco se diferenciava de "C".

A análise espectrográfica de A revelou a existência de cádmio, material esse ao qual pode ser atribuído o tom dourado, como foi verificado por adição do mesmo às outras amostras.

Portanto, já pelo primeiro ensaio feito verificou-se que a coloração, apesar de proveniente do pigmento corante, o ferro, não era absolutamente proporcional à porcentagem deste elemento presente nas 3 amostras. Infelizmente na hora não foi possível encontrar outras amostras com teores em ferro ainda mais divergentes.

As amostras foram secadas, primeiramente, à temperatura usual de 100 °C: a eliminação da unidade em nada alterou sua côr fundamental.

Foram, em seguida, calcinadas com elevação gratuita da temperatura, até se chegar a 400 °C: o resultado foi o seguinte:

Amostra "A" - vermelho vivo

Amostra "B" - vermelho escuro

Amostra "C" - vermelho menos escuro

manteve-se, portanto, inalterada a ordem de coloração dos ocos originais.

Note-se que à temperatura de 200 ° as amostras começavam a apresentar a coloração do material calcinado, porém, apenas a quente; resfriadas, readquiriram a côr original.

Para estabelecer a temperatura de "viragem" com mais precisão, foi feita uma série de calcinações, a várias temperaturas, a partir de 200, chegando-se a determinar que no ponto de viragem definitiva da côr - de amarelo para vermelho - a temperatura fica ao redor de 320 °C. Portanto idêntico, tanto para a calcinação brusca como para outra mais gradativa.

A elevação de temperatura acima da indicada, não teve influência sobre a cor de nenhuma das amostras e nem, tão pouco, o tiveram as calcinações repetidas.

Convém, aqui, observar o seguinte: falando de cores e de intensidades, trata-se sempre de fatos perceptíveis a olho nú; são observações subjetivas e imperfeitas, mesmo quando se possui a capacidade de distinguir as cores, suas graduações, semelhanças e diferenças, em grau bastante desenvolvido, tanto por natureza como por longa prática no assunto. Uma diferenciação e identificação perfeita - só com aparelhagem adequada.

Do mesmo modo como a elevação de temperatura, também não influe sobre a coloração o tempo de calcinação: uma série de experiências, variando o mesmo de meia hora até várias horas, levaram a esta conclusão.

O material original foi depois submetido a uma separação granulométrica. Separados os resíduos das várias peneiras: não foi observada nenhuma diferença de intensidade de coloração nas diversas frações.

Essas amostras granulométricas preparadas foram as seguintes:

Material passado pela peneira	80
" retido na "	100
" " " "	150
" " " "	250
" " " "	325
" passado pela "	325

que passaram a constituir as amostras:

A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ e A₆

B₁, B₂, B₃, B₄, B₅ e B₆

C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ e C₆

Repetidos os vários ensaios de calcinação com essas 3 séries de amostras, foram feitas as mesmas constatações como no caso do material original. Verificou-se que também a temperatura de mudança de coloração era a mesma para todas as frações e igual à das amostras originais, isto é, 320°C.

Quanto aos componentes das 3 séries, apresentavam todos o mesmo resultado: a coloração vermelha era mais clara nas amostras de partículas mais grossas, escurecendo gradativamente, até a intensidade máxima nas de partículas mais finas; a olho nú o aumento é praticamente imperceptível de uma granulometria para a seguinte; só

de 3 em 3 torna-se mais acentuada.

Pelo exposto a granulometria tem papel importante na coloração de ocre calcinado.

Note-se que os materiais originais calcinados apresentavam todos os 3 uma cor semelhante às respectivas frações calcinadas, porém uma tonalidade diferente de todas elas - mais viva e levemente mais clara.

O interessante era que todas as amostras das 3 séries conservavam sempre o mesmo grau de diferença de tonalidade das 3 amostras originais.

A coloração do material calcinado, dada como "vermelha", não é uma cor pura, mas sim um vermelho que tende para o marrom ou para o preto e que tem mesmo a designação de "vermelho siena" ou "siena". O tom dourado da amostra A faz a coloração tender para o lado do marrom; o tom um tanto escuro e indefinido da amostra B faz tender o vermelho para o lado do preto.

Como a análise das 3 amostras, tanto espectrográfica, como analítica, revelou a presença de apenas traços de manganês, não parece esse elemento o responsável pela diferença de coloração, nem das amostras originais e nem das amostras calcinadas.

Resumindo os dados obtidos, temos:

Amostra

" A "

Original

a mais clara de todas

a mais viva

a mais amarelada, tonalidade dourada.

Calcinação a 320°C vermelho vivo.

Frações peneiradas

Originais

1
2
3
4
5
6

conservam
todas

a
coloração
da amostra
original.

Calcínadas a 320°C

1
2
3
4
5
6

vermelho vivo
que vai
escurecendo
lentamente.

Amostra

" B "

Original

a mais escura das três
amarelo esverdeado para marrom
tom sujo, o menos vivo das três

Calcinadas a 320 °C

vermelho escuro

Frações peneiradas

Originais:

1
2
3
4
5
6

conservam
todas

a

coloração
da

amostra original.

Calcinadas a 320 °C:

1
2
3
4
5
6

vermelho
mais escuro das três
que vai
escurecendo
lentamente.

Amostra

" C "

mais clara do que B
mais viva
mais amarela

Original

Calcínada a 320 °C
vermelha bem vivo.

Frações peneiradas

Originais:

1	conservam
2	todas
3	a
4	coloração
5	da
6	amostra original.

Calcínadas a 320°C:

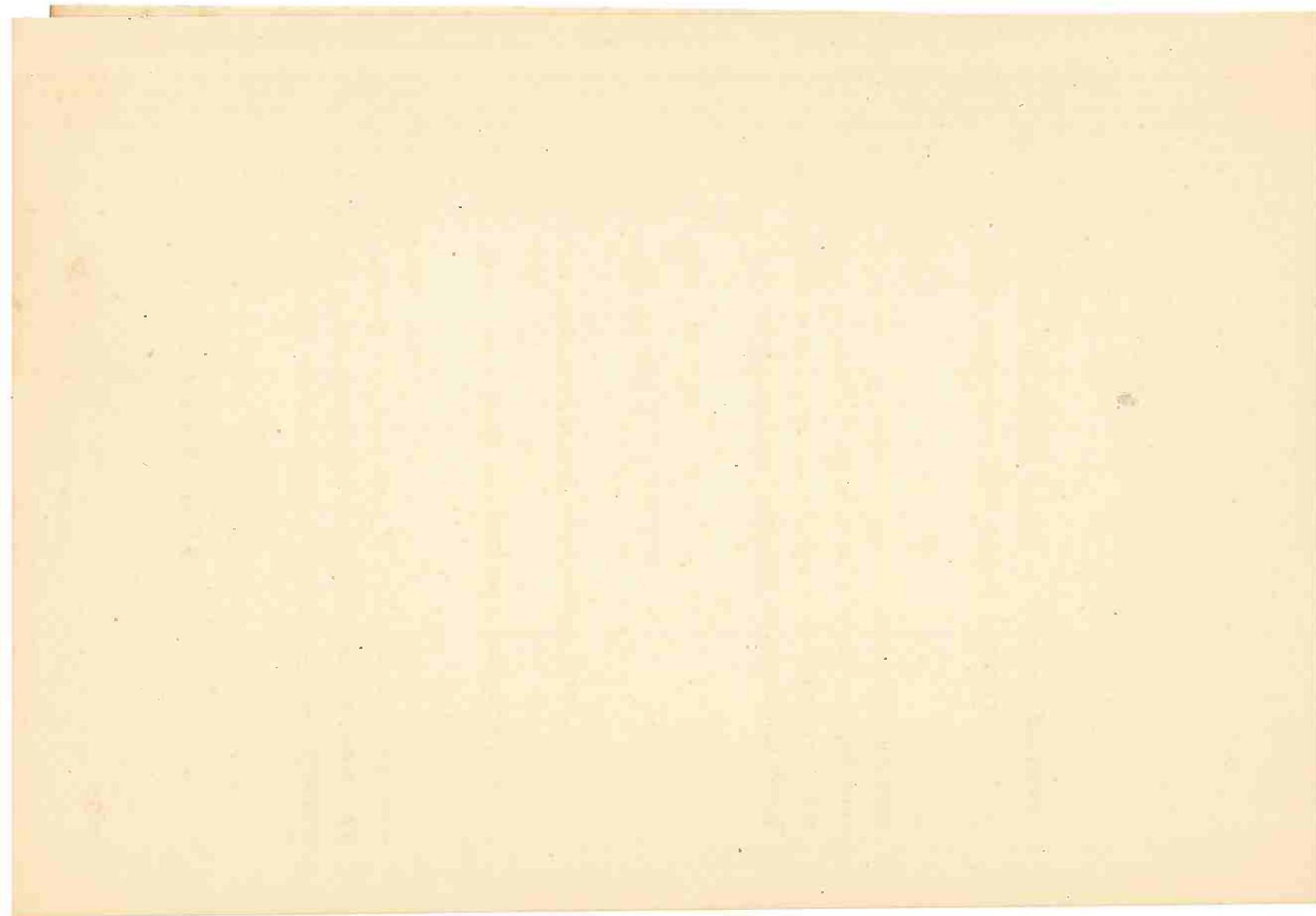
1	vermelho
2	mais claro do que B
3	que vai
4	escurecendo
5	lentamente.
6	

CONCLUSÕES

- 1 - A coloração dos ocre, tanto originais como calcinações, não é somente função do seu teor de ferro, pois não lhe é estritamente proporcional.
- 2 - No ocre calcinado a temperatura de mudança de coloração é uma só e independe da composição da amostra.
- 3 - O aumento da temperatura acima deste ponto não modifica a coloração do material.
- 4 - O tempo de calcinação e as calcinações repetidas não têm influência nenhuma sobre a coloração final.
- 5 - A granulometria tem influência na calcinação, mas somente quando a composição da amostra não varia.

P A R T E I I I

É o latão atacado pelo mercúrio ?



I N T R O D U Ç Ã O

Pessoas interessadas em construção de aparelhos para estudos e ensaios desejavam substituir os tubos de vidro, de emprêgo habitual para conter mercúrio, por outros de latão. Mas :

É ou não o latão atacado pelo mercúrio ?

As respostas tinham sido sempre vagas :

" Não sei ... "

" Acho que não ... "

É conhecida a facilidade de se obter uma combinação, ou seja a formação de amálgamas de mercúrio com grande número de metais, entre elles o zinco, um dos componentes do latão. E também o cobre, sabe-se, é atacado pelo mercúrio.

Resta saber se a liga desses 2 metais - o latão - sofre qualquer ataque quando em contacto prolongado com o mercúrio.

Foi o que se pretendeu verificar.

January 11, 1881

My dear Mr. Brewster

I have just received your letter of the 10th inst. and am glad to hear from you. I am well and hope these few lines will find you the same. I have not much news to write at present, but I am sure you will be interested to hear from me occasionally. I am sure you will be interested to hear from me occasionally. I am sure you will be interested to hear from me occasionally.

I am, dear Mr. Brewster, very truly yours,

Wm. Brewster

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Pequenos bequers cheios de mercúrio puro p.a..

Corpos de prova de zinco puro, de cobre puro e de 3 tipos de latão, postos em contacto com o mercúrio, foram observados paralelamente, durante muitas horas.

De tempos em tempos foram pesados os corpos de prova e seus pesos anotados.

Para vêr qual a influência da natureza da superfície em contacto com o mercúrio, foram preparados 2 corpos de prova de cada metal em estudo. Um desses corpos de prova era usado com a superfície natural áspera que apresentava na forma original; o outro era polido o mais possível.

Os corpos de prova foram preparados e limpos com todo o cuidado antes de submetidos à prova.

Os resultados obtidos ficam aquí registrados :

são os seguintes: em aumento (Cu) ou diminuição (Zn) de peso (em décimos de miligrama), dos corpos de prova:

T A B E L A I

Material: Cobre

Tempo (horas)	Aumento de peso	
	Superfície áspera	Superfície lisa
3	62	9
17	65	10
26	68	25
40	68	75
49	103	125
63	177	197
87	310	275
111	415	330
183	603	390
351	802	482
423	805	502
567	903	557
Peso em décimos de miligrama.		

T A B E L A I I

Material: Zinco

Tempo (horas)	Diminuição de peso	
	áspera	Superfície lisa
3	5	23
17	10	447
26	385	1050
40	498	1212
49	517	1395
63	557	1560
87	550	1687
111	575	1755
183	607	1905
351	585	2113
423	708	2218
567	800	2370

Pêso em décimos de miligramas.

As amostras de zinco e de cobre sofreram forte ataque do mercúrio. Das amostras de latão: uma se manteve inalterada, outra só apresentou alteração depois de 351 horas. A 3ª foi atacada, em pequeno grau.

Uma amostra de aço inoxidável, submetida ao mesmo ensaio, a título de curiosidade, não sofreu a mínima modificação.

TABELA III

Material: Latão

Tempo (horas)	Superfície	
	áspera	lisa
3	6	12
17	18	18
26	25	34
40	45	32
49	40	32
63	45	38
87	28	56
111	32	32
183	45	48
351	87	85
423	92	91
567	105	106

TABELA IV

Material: Latão

Tempo (horas)	Superfície	
	áspera	lisa
351	142	0
423	142	0
567	175	0

Foi tentado controlar o aumento do pêso dos corpos de prova pela diminuição do pêso do mercúrio. Não concordavam estas diferenças de pêso com as outras: eram sempre um pouco mais elevados, provavelmente devido à volatilidade do mercúrio. A diferença não era constante, o que deve ser devido à variação de temperatura ambiente, que era bem acentuada.

T A B E L A V

Diminuição de pêso do Hg

Material ensaiado: Cobre

Tempo (horas)	Superfície	
	áspera	lisa
3	53	10
17	80	26
26	83	53
40	88	116
49	160	166
63	236	248
87	373	330
111	481	383

continua.

(Continuação da Tabela V)

Tempo (horas)	Superfície	
	áspera	lisa
183	678	380
351	838	558
423	918	593
567	1038	666

T A B E L A V IAumento de peso do Hg.Material ensaiado: Cobre

Tempo (horas)	Superfície	
	áspera	lisa
3	13	3
17	37	629
26	417	1239
40	535	1396
49	549	1556
63	697	1724
87	597	1761
111	635	1947
183	695	2029
351	724	2294
423	872	2374
567	1037	2552

T A B E L A V I I

Diminuição de peso do Hg.

Material ensaiado: Latão

Tempo (horas)	Superfície	
	áspera	lisa
3	27	8
17	45	10
26	62	23
40	62	20
49	62	25
63	62	25
87	60	40
111	75	32
183	107	50
351	209	85
423	282	90
567	374	105

CONCLUSÕES

Pelo exposto conclue-se que:

não é possível garantir que o Hg não ataca um latão, pois foi verificado o ataque em 2 corpos de prova de amostras diferentes.

Para um estudo completo da questão será necessário idealisar processo mais perfeito, talvêś controlando o ataque verificado por ensaios metalográficos e por análises químicas, tanto do mercúrio como do latão.

A temperatura, cuja influência também é desconhecida, deverá ser mantida constante, os recipientes hermeticamente fechados, etc. - assunto para um estudo bem longo para o qual será preciso fixar diretrizes especiais.