

ALGUNS PONTOS SINGULARES DA QUÍMICA ANALÍTICA (*)

A. HERCULANO DE CARVALHO

Na exposição que vou fazer, correspondendo ao amável convite dos meus consócios do Núcleo de Coimbra, proponho-me focar alguns assuntos do âmbito da Química Analítica, os quais, por circunstâncias várias, apresentam aspectos um pouco estranhos, por vezes desconcertantes.

Escolho-os ao acaso, de entre vários que, durante um período infelizmente para mim já bastante longo de ensino e prática dessa disciplina, me vêm à memória.

Desde já peço desculpa da sua heterogeneidade, conservando a esperança de, num ou noutro ponto, poder interessar os meus ouvintes,

Começarei por uma questão que está longe de ser nova, mas que me foi trazida à memória, há tempos, por um artigo assinado por Ringbom, do *Journal of Chemical Education* (**), com o título sugestivo de «O analista e as inconstantes constantes». Todos nós, que temos de ensinar aos estudantes a maneira como a Química-Física nos dá as bases para o tratamento de certas questões de Química-Analítica, fornecendo-nos expressões que a lei de acção de massa nos indica como «constantes», todos nós, digo, temos sentido que tal tratamento, com evidentes qualidades esclarecedoras e de sistematização, é por demais simplificado, sugerindo por isto conclusões nem sempre admissíveis.

O Autor do artigo a que me refiro dá nele exemplos impressionantes a tal respeito, como seja o do produto de solubilidade do sulfureto de mercúrio, SHg , cujo valor experimental é 10^{-52} , o que significaria que numa solução aquosa saturada desse composto existe um único par de iões em ... 170 l!

(*) Exposição feita no Núcleo de Coimbra da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

(**) N.º de Julho de 1958.

Supondo que a solução contenha, como é o caso na prática, um excesso de iões sulfureto, a conclusão ainda será mais chocante. Assim, para um excesso correspondendo à solução deci-molar de SNa_2 , o volume contendo um par de iões seria equivalente ao de vários globos terrestres.

Passa-se certamente qualquer coisa que, na dedução da fórmula do produto de solubilidade, não foi prevista.

Admite-se, com efeito, que na fase líquida só poderiam existir os iões S^{-2} e Hg^{+2} , quando certamente (a enormidade daquela conclusão só por si o exige) as entidades presentes na solução devem ser vários iões complexos, como $(\text{SH})_2\text{Hg}$, S_2Hg^{-2} , etc. Aqui, como em muitos outros casos semelhantes, a simplicidade da hipótese da dissociação total tem de ser abandonada!

Mas, independentemente, do aspecto focado no artigo de Ringbom, também se verifica ensinarmos nós que as expressões dadas em função das concentrações das espécies iónicas variam com a força iónica das soluções e, ao darmos a noção de coeficientes de actividade, calculamos estes por uma expressão que não é válida, senão em soluções muito diluídas (lei limite de Debye e Hückel). Quer dizer, mesmo desconhecendo o fenómeno da formação de iões complexos, as nossas fórmulas são inaplicáveis a grande número de casos reais, por exemplo, nas dosagens gravimétricas, quando a precipitação se faça com grande excesso de reagente ou em meio fortemente salino — condições frequentes na prática corrente.

Mesmo sob o ponto de vista qualitativo, podemos ser levados a fazer erros de previsão pois, baseados na lei limite, admitimos que os coeficientes de actividade decrescem com a força iónica quando é certo que, pelo menos para alguns iões, esses coeficientes voltam a aumentar quando a salinidade ultrapassa certos limites.

Temos assim de confessar que, apesar dos grandes progressos realizados na teoria, os nossos meios de previsão são ineficazes ainda numa extensa zona, onde se situam... quase todas as dosagens macro-gravimétricas!

Nas soluções diluídas, a formação de complexos e o efeito salino podem ainda considerar-se substituindo as constantes termodinâmicas pelas constantes chamadas «aparentes», «formais» ou, como parece preferir Kolthoff, «convencionais». Não nos resta outro remédio, mas como ficamos longe da simplicidade dos esquemas que nos apresentava a teoria clássica da dissociação electrolítica!

Vejamos alguns casos concretos, não já da teoria, mas da Química Analítica aplicada.

Não quero aqui repetir o que disse no Congresso de Lisboa da União Internacional de Química sobre a dosagem gravimétrica do ião sulfato, operação corrente mas cuja técnica continua a ser discutida

actualmente. Em resumo, a despeito duma prática já centenária, as melhores técnicas são ainda hoje aquelas que dão lugar a uma auto-compensação de erros... porque estes não são evitados por nenhuma delas. Para substituir esse velho método, ainda não apareceu nada melhor. Os próprios métodos volumétricos, incluindo a quelatometria, ou são mais trabalhosos ou ainda menos fiéis. Enfim, o exemplo não serve para envaidecer o químico-analista...

Outro tanto sucede com a dosagem dum outro ião, de importância prática também muito grande. Refiro-me ao alumínio. Em macro-análise a precipitação deste elemento no estado de hidróxido ou de sal básico, mesmo realizada em condições óptimas — nem sempre fáceis de conseguir — dá um precipitado de difícil lavagem, às vezes incompleto e cuja desidratação irreversível, exigida numa análise rigorosa, só se consegue a temperatura superior à máxima atingida pelos fornos ordinariamente usados para calcinações. Com o fim de melhorar a textura deste precipitado e evitar a sua peptização parcial, atenda-se ao sem-número de bases orgânicas e de aniões básicos inorgânicos que a literatura tem proposto para a separação do ião alumínio e isto nos dará ideia de dificuldade do problema.

Na escala de micro e de semi-micro-dosagem do mesmo ião, também se vão encontrar mais duma dezena de corantes orgânicos como base de métodos espectro-fotométricos... todos imperfeitos.

O assunto foi recentemente relatado na última sessão da nossa Sociedade, em Lisboa, pelos bolseiros do Centro de Química do I. S. T., D. Maria Cristina Baraona e Costa e Eng.º Carlos Moura Pulido.

De todos estes métodos o melhor (deveria dizer: o menos mau) é ainda o do «aluminon», mas todos os que o temos praticado conhecemos a sua infidelidade.

Voltando à macro-análise, a situação pode resumir-se com o seguinte exemplo: na análise dum silicato natural, quem dela tenha uma certa prática não tem razão para desconfiar dos resultados que obtém quanto à percentagem, nesse produto, da sílica, ferro, titânio, cálcio, magnésio, sódio, potássio e mesmo de elementos existindo geralmente em menores concentrações, como boro, fluor, manganês, enxofre, fósforo, lítio. Mas não pode olhar com igual confiança para o número que obteve para a alumina, substância que, muito frequentemente, constitui 20 % ou mais da amostra analisada. Estou talvez a enegrecer um pouco o quadro: na verdade cada analista tem a sua «mêsinha», perdoem-me a expressão, para conseguir (também aqui!) uma razoável compensação de erros... Mas estamos em pleno empirismo quanto à execução da dosagem. Quanto ao conhecimento das razões da sua dificuldade, o caso é diferente, o que nos dá esperança de poder vir a eliminá-la. Como é sabido, essas razões são, principalmente a circunstância do ião $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ ser um ácido dando

origem, por neutralização, a aniões básicos e ao hidróxido $(OH)_3Al$ de carácter anfotérico, com uma zona de insolubilidade relativamente curta e de textura gelatinosa com tendência à peptização, volume específico elevado, pouco cómodo na filtração e dificilmente lavável. Por outro lado, como essa textura evolui rapidamente (costuma dizer-se «envelhece») no sentido de mais difícil solubilização nos ácidos, a técnica da dupla precipitação, ordinariamente tão eficaz para a purificação dos precipitados, torna-se de difícil aplicação. Finalmente como já fiz notar, o óxido O_3Al_2 é pronunciadamente higroscópico, a menos que seja calcinado a temperatura superior a 1.200° .

Dos métodos volumétricos para o alumínio, o mais atraente é também aqui a quelatometria indirecta com E. D. T. A.

Mas a despeito dos numerosos trabalhos publicados, onde se descrevem técnicas variadas, o método não me parece ainda maduro para entrar na prática corrente. Esperemos, no entanto, que assim possa ser brevemente.

Não só a teoria e as técnicas mas também a própria tarefa em si e as atitudes de quem a executa apresentam na Química Analítica aspectos singulares que merecem relevo.

Uma das características actuais do trabalho do analista é a deslocação evidente no sentido dos semi-micro e mesmo dos micro-métodos.

Se dermos à expressão «micro-análise» o significado não ortodoxo de «pesquisa e dosagem de componentes existindo em muito baixa concentração na amostra», verifica-se que as aplicações dessa modalidade de análise química tem aumentado vertiginosamente nos últimos anos.

Já de há muito sabíamos dosear vestígios de certas substâncias como o arsénio, o mercúrio, o fósforo, o óxido de carbono. São tóxicos violentos, muito em moda numa época que podemos chamar romântica, sem ofensa para o romantismo pròpriamente dito. E como os envenenamentos com eles eram frequentes, o engenho dos toxicologistas teve de descobrir os métodos para a sua detenção e dosagem em micro quantidades.

Ainda em nome da saúde pública, houve mais modernamente que estender as investigações a outras substâncias, também tóxicas, que a indústria, cada vez com mais intensidade, atira para a atmosfera e para os cursos de água: sulfídrico, sulfuroso, óxidos de azote, numerosos compostos orgânicos, etc.

Por outra via, foi ainda o progresso industrial que obrigou a estudar micrométodos para outras substâncias: as especificações de pureza dos produtos e das matérias-primas tornam-se cada vez mais exigentes e a determinação de teores da ordem de grandeza das partes por milhão e, até já, das partes por mil milhões, torna-se obrigatório em casos cada vez mais frequentes.

Ora as dosagens no domínio destas pequeníssimas concentrações não sòmente exigem técnicas delicadas mas impõem ao analista cuidados que não eram do âmbito da sua tarefa tradicional.

Já não são suficientemente puros os reagentes da qualidade «pró-análise» e toda a vidraria tem de ser cuidadosamente «desinfectada» ou mesmo substituída por material de plástico.

Quase se justifica para o químico uma formação de bacteriologista.

Dois exemplos, que darei a seguir, ilustram o grau de precauções a tomar em certos casos.

A dosagem do chumbo em alimentos onde o seu teor máximo admissível anda em volta de 10^{-6} (1 p.p.m.) exige, além de reagentes especialmente purificados e de vidraria especial, a ausência na sala de trabalho de canalizações de chumbo e de pinturas com tintas onde entrem compostos desse elemento.

No controle sanitário das instalações nucleares e nas pesquisas geoquímicas para urânio, recorre-se ao método fluorimétrico que permite fixar teores da ordem de grandeza de 10^{-9} .

O analista que executa estas dosagens não pode frequentar qualquer secção em que se manuseiem amostras de minério ou soluções de teor elevado de urânio.

Mais ainda: o fluorímetro e o pequeno forno de fusão de pastilhas não deve estar no laboratório. Sem estas precauções podem cometer-se erros de 1.000 % ou mesmo maiores, por contaminação, até pelos próprios dedos, bem lavados, do analista.

Conheço um caso em que houve que deslocar a aparelhagem de fluorimetria para a biblioteca do edifício e é caso para perguntar se, mesmo assim, os resultados não poderão ser falseados pela palavra «urânio» escrita nos livros...

As coordenadas da tarefa do químico-analista são sensivelmente diferentes quando se trata dum laboratório muito especializado ou de um laboratório onde se faz um pouco de tudo.

Em Portugal, com excepção de certos laboratórios de indústria e de um ou outro laboratório oficial, a especialização nunca é suficientemente avançada para que se possa beneficiar da automatização, quer do pessoal auxiliar quer da que já hoje se consegue com aparelhagem cuja aquisição só se justifica quando haja que fazer uma mesma operação em grandes séries.

Somos pois obrigados a gastar mais tempo, quer na análise, quer no estabelecimento prévio do seu esquema, quando se trate de casos novos que aparecem afinal com muita frequência. Após minuciosa consulta da bibliografia, há que praticar e re praticar os métodos seleccionados até poder dominá-los a ponto dos resultados nos merecerem confiança.

Ora acontece, também frequentemente, que ao executar todo esse trabalho nos interrogamos sobre a sua utilidade pois que a amostra recebida no laboratório é um simples fragmento, por exemplo dum minério, colhido à superfície e portanto longe de corresponder áquilo que se chama «amostra média».

Por princípio, o analista executa conscienciosamente o seu método, que escolheu por lhe parecer mais rigoroso e mais sensível, esmerando-se na sua aplicação e trabalhando pelo menos em duplicado. Mas, para quê tantos cuidados se a composição da amostra em causa se pode afastar grandemente da composição média, a única que pode efectivamente ser útil?

É, como disse, uma questão sagrada de princípio, pois é da ética da profissão fazer o melhor que se sabe. Mas confrange-nos a inutilidade de tanto trabalho pois, como costuma dizer-se sensatamente: os resultados duma análise não podem valer mais do que amostra sobre a qual incide.

Quantas vezes isto se explica ao portador duma pedra, apanhada ao acaso em qualquer sítio, sem convencê-lo a desistir duma análise quantitativa que pretende!

Apesar de habituais, estes casos continuam a fazer-me impressão, também por saber que o boletim analítico irá ser exibido como representando a composição de toda uma zona mineralizada e, como tal, poderá ser aceite por outros, isto com boa-fé e santa ignorância de ambas as partes!

Esta crença no poder mágico e dogmático duma análise é, para o químico-analista, tanto ou mais perturbante do que a atitude oposta, a qual também não é muito rara: a desconfiança nos resultados quando estes discordam das previsões ou palpites do interessado, por este convertidas em certezas. «Esta análise não pode estar certa porque a amostra deve ter tanto por cento do elemento tal», eis uma frase que se escuta de vez em quando, mesmo da parte de pessoas responsáveis. Ela é muitas vezes injusta mas tem a sua desculpa. Por exemplo, tratando-se dum produto fabricado, parece muito menos grave admitir um erro de análise do que um erro na produção. Como consideramos pecado venial ter um engano na escala dos miligramas, com ele estamos sempre prontos a desculpar os grandes pecados mortais, isto é, os da escala das toneladas.

Esses são desagradáveis condicionamentos exteriores da nossa tarefa.

Mas no próprio centro da sua actividade, o químico-analista tem contrariedades constantes e não pode relaxar, nem momentaneamente, um tenso estado de alerta. Os alçapões espreitam-no a cada passo. Já nem falo de problemas novos, mas do dia-a-dia.

Há, por vezes, uma série de circunstâncias que quase diabòlicamente se somam e conjugam de tal maneira que convidam à superstição.

Lembro-me neste momento dum desses casos, passado no Laboratório do Instituto Superior Técnico, que chama a atenção para o princípio de que o esquecimento de qualquer preceito, por muito trivial que pareça, pode conduzir a conclusões inesperadas e falsas. O preceito, aqui, é comestinho mas sagrado: não deve começar-se a preparação, para a análise, duma amostra sem primeiro... olhar para ela. A prática é de tal maneira terra-a-terra que sentimos a necessidade de dignificá-la com título um pouco enfático: exame macroscópico da amostra. Tratava-se da análise completa duma amostra de chumbo muito puro. Num laboratório devidamente especializado, o problema resolvia-se rápida e elegantemente por espectroscopia quantitativa, de preferência com o quantómetro. Quimicamente há que dissolver uma amostra grande (10-20 g) e, com repetidas técnicas de separação, isolar e dosar impurezas duma ordem de grandeza inferior a 0,1 % e mesmo a 0,01 %. No caso que lhes conto, tudo correu bem até ao isolamento do ferro e do alumínio. Aqui apareceu uma anomalia, porque os hidróxidos apresentavam volume exagerado e cor arroxeada. Verificámos que se tratava de crómio em quantidade apreciável. Ora o chumbo puro do comércio não tem essa impureza. Mas o duplicado da análise comportava-se idênticamente, não restando pois dúvidas sobre a existência do crómio. Era desconcertante!

Procedendo a averiguações, verificou-se que a chapa de chumbo remetida para análise provinha dum ânodo de cromagem e apresentava à simples vista, manchas superficiais de cromato que deveriam ter sido previamente limpas!

Em resumo: quem dera entrada à amostra limitara-se a ler... incompletamente, a carta de remessa, sem abrir a caixa que continha a amostra, e o funcionário que habitualmente faz a sua preparação para análise tinha sido, por motivo fortuito, substituído por outro, o qual não se lembrou de chamar a atenção do analista para aquelas nódoas amarelas, difíceis de notar depois da redução da chapa a pequenas aparas. Por sua vez — e esta é que é a parte mais grave — o analista esquecera-se do tal exame macroscópico obrigatório, antes de se começar a preparação da amostra para análise!

Deste mesmo esquecimento já tem resultado iniciar-se a análise dum calcário pela fusão com CO_3Na_2 ... só porque o remetente lhe chamou «feldspato», confusão esta mais frequente do que se julga.

Referi-me há pouco ao poder mágico que os leigos frequentemente dão ao resultado duma análise.

Mas o próprio analista tem, sem querer, superstições perigosas.

Aponto apenas um exemplo: o arrefecimento dum precipitado, após a calcinação, num exsicador, é automaticamente considerado como prática infalível para evitar a sua re-hidratação. Ora quantas vezes a substância usada no exsicador já tem o seu poder dissecante esgotado ou, pelo menos, muito diminuído!

Dois factos que ainda lhes vou contar ilustram outro aspecto da vida do químico-analista que tenha de fazer análises para o público. A miúdo lhe surgem problemas que dizem respeito ao fôro e esta circunstância exigiria uma coisa que não é vulgar: que do lado do perito e do lado do jurista existisse compreensão mútua de natureza real das suas tarefas.

Um dos factos passou-se comigo e dele tenho de me penitenciar.

Andava uma questão em julgado sobre amostras de tintas, que o fornecedor garantia não terem chumbo. Estava eu nos meus primeiros tempos de analista e fui encarregado de fazer a análise. Fiz um exame analítico o mais minucioso possível e, empregando as reacções mais sensíveis daquele elemento, encontrei, numa das amostras, ténues vestígios de chumbo. Encontrei e escrevi o que encontrei no relatório da análise. Não se pode dizer que não tenha sido consciencioso. Mas não fui sensato, porque a ordem de grandeza encontrada para a concentração do chumbo, significava, para o caso em questão, ausência deste metal. A ordem de grandeza em causa era, pelo menos, cem vezes maior! Para explicar isto, o advogado teve, por minha culpa, que dispendar grande soma de oratória.

Isto porque, do outro lado, também geralmente se ignoram as coordenadas do nosso campo de trabalho, como o mostra o segundo facto. Não se passou este comigo mas foi-me relatado por quem a ele assitiu.

Foi durante o período da última guerra, num julgamento em que estavam em causa umas amostras de minério de volfrâmio. A certa altura um dos advogados exibiu perante o juiz duas análises feitas em laboratórios diferentes duplicados dessas amostras. Os resultados eram, respectivamente, 64,75 % e 64,70 % de WO_3 . Conclusão do magistrado: não pode tratar-se da mesma amostra, senão os resultados seriam *iguais*. Aparece neste exemplo um abismo escancarado entre dois conceitos de igualdade!

Mas já fatiguei demasiadamente os meus ouvintes e vou finalizar com um último exemplo, que costumo citar aos meus alunos e que incita à prática duma virtude também essencial ao químico-analista: a humildade perante as limitações das suas possibilidades. É sabido como as reacções «de toque», sobretudo com os reagentes orgânicos, permitem hoje a pesquisa e identificação de elementos em concentrações mínimas. Sentimos a tentação de nos envaidecer com

a extrema sensibilidade dessas reacções, que atingem vulgarmente limites de identificação de 10^{-6} a 10^{-7} g, isto é, 1 a 0,1 μ g, na toma.

Ultrapassando largamente esse limite, cita a bibliografia, uma ultra-micro-reacção para o ouro, em que se aproveita o poder catalítico deste elemento na oxidação de Mn^{+II} a Mn^{+IV} . A reacção tem limites de identificação de 10^{-7} μ g, quer dizer, é mais de um milhão de vezes mais sensível que as reacções de toque habituais. É realmente maravilhoso!

Façamos agora as contas ao número de átomos correspondente a esse quase imponderável. Encontra-se um valor um pouco superior a ... 300 milhões de átomos.

Quer dizer, a reacção química mais sensível que hoje se conhece exige a presença dum número quase astronómico daquelas partículas fundamentais do químico.

E trata-se duma sensibilidade excepcional: nos ensaios correntes, serão precisos 300 milhões de milhões de átomos para que possamos atestar a existência duma espécie química.

Podemos, em boa verdade, dizer que a unidade normalmente acessível ao analista é ...o bilião de átomos!

Eis uma verificação que dissipará qualquer assomo de vaidade quanto à sensibilidade dos nossos próprios métodos. É certo que o aperfeiçoamento da Radioquímica, em especial do seu método de activação com neutrões, alargou de modo espectacular as fronteiras do nosso domínio, tanto na detecção como na dosagem... mas poder-se-á dizer ainda que se trata de Química Analítica?

Ao terminar esta exposição, de cuja heterogeneidade peço, mais uma vez, desculpa, diz-me a consciência que os meus ouvintes, aos quais aliás não teria a pretensão de dar novidades, me poderão acusar de pèssimista. Só falei em dificuldades e defeitos da Química Analítica.

A minha defesa contra tal suspeita é afinal a circunstância de estar a falar a um auditório esclarecido e não a leigos. Citei um pequeno número de casos ou de aspectos ingratos. Mas V. Ex.^{as} sabem bem que essas singularidades aparecem e avultam precisamente pelo contraste com o enorme progresso realizado nos últimos tempos, o qual, se ainda não foi bastante para solucionar as questões citadas, já resolveu um sem-número de outras dificuldades que nos preocupavam dantes.

Se esta minha ligeira exposição despertou em alguns dos meus ouvintes o desejo de contribuir para o esclarecimento dos problemas analíticos que referi, dar-me-ia por satisfeito, pois não terá sido totalmente inútil o tempo que lhes roubei.

