



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



IV Anno - n.<sup>os</sup> 1-2

1953





Orgão da SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA  
Fundada em 1905 pelos Professores: A. J. Ferreira da Silva, Alberto de Aguiar  
e José Pereira Saigado

SÉRIE IV — ANO IV — JANEIRO A JUNHO — 1953 — N.º 1 E 2

Editor: PROF. ABÍLIO BARREIRO — Administrador: DR. C. CASTRO FERNANDES

## SUMÁRIO

NO CENTENÁRIO NATALÍCIO DE FERREIRA DA SILVA (1853-1953).

A PRESENÇA DO MESTRE — PROF. PEREIRA FORJAZ.

RECORDANDO, EM NOME DA JUSTIÇA.

ALGUNS AXIOMAS FORMULADOS POR FERREIRA DA SILVA E OS «CURIOSOS»  
COM LARGA REPRESENTAÇÃO.

A GRANDE LIÇÃO DO MESTRE E AS INCUMBÊNCIAS DELE E DOS SEUS CON-  
TEMPORÂNEOS — A. B.

A MANDIOCA «Manihot utilíssima» Link — ENGENHEIRO AGRÓNOMO CÉSAR  
AUGUSTO VIEIRA.

A NATUREZA DA RADIAÇÃO CÓSMICA (1935) — THOMAS H. JOHNSON.

### INFORMAÇÕES:

A Normalização e a Química.

Condicionamento das indústrias.

Patentes de invenção concedidas em Portugal.

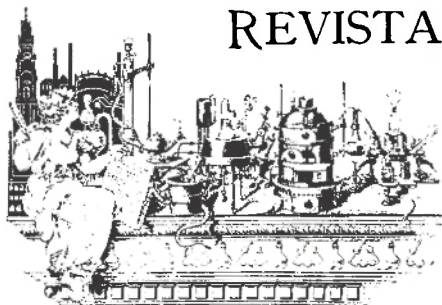
Biblioteca.

Sociedade Portuguesa de Química e Física.

Dirigir toda a **correspondência** destinada: à **Redacção** ao Prof. Abílio Barreiro,  
à **Administração**, incluindo as importâncias das assinaturas, ao Dr. Castro Fernandes.

LABORATÓRIO FERREIRA DA SILVA — FACULDADE DE CIÊNCIAS  
PORTO





# REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

IV SÉRIE — IV ANO — 1953  
(VOL. XXXVI DA COLECCÃO)

## NO CENTENÁRIO NATALÍCIO DE FERREIRA DA SILVA (1853-1953)

### A PRESENÇA DO MESTRE

**Q**UANDO em 7 de Dezembro de 1924 foi inaugurado o retrato de Ferreira da Silva na Associação Católica do Porto, convidaram-nos a dizer algumas palavras sobre o ilustre professor da Universidade do Norte. Presidia o Prelado da Diocese, D. António Barbosa Leão, — apostólico e lhano — ladeado pelo Prof. Gomes Teixeira, «Pedro Nunes do século XX», e pelo Prof. Bento Curqueja, insigne jornalista.

A nossa evocação modesta foi publicada pelo Instituto de Coimbra (vol. 72, 1925, pág. 481), com um destaque que não merecia. Mantém-se hoje a projecção do grande morto após estes trinta anos mal contados. Só a mesa da presidência desapareceu — também esbatida na sombra dos túmulos. E ao entusiasmo do orador de então, cheio de aspirações e de esperanças, veio substituir-se a fria reflexão do biógrafo de hoje, tocado dum leve cepticismo, endurecido talvez pelas desilusões da vida. Se em 1924 o fogo do seu sangue procurava animar a efígie tocada pela morte — em 1953 o mesmo biógrafo procura agora por seu turno, aquecer-se aos raios emanados pela memória gloriosa do Mestre. Os mortos mandam — aquecem-nos e confortam-nos! Conviver com eles é, afinal, receber

*uma parcela de Paz, prerrogativa dos sepulcros. Dessa Paz que fugiu, há muito, da convivência entre os vivos...*

*A visão sintética da vida de Ferreira da Silva abrange-se com facilidade.*

*Nasceu em Cucujães (onde lhe ergueram um monumento em 24 de Maio de 1924), na região ridente de Oliveira de Azeméis, em 28 de Julho de 1853 — e morreu, dum síncope cardíaca, em 23 de Agosto de 1923 em Santiago de Riba d'Ul.*

*De 1872 a 1874 frequentou o Seminário do Porto. No dia 24 de Maio de 1877 fez concurso de provas públicas para lente substituto da Academia Politécnica (passando a proprietário em 20 de Maio de 1880). Acumulará as suas funções docentes com as de professor de toxicologia na Escola Superior de Farmácia a partir de 13 de Novembro de 1902. Exerce também o magistério na Faculdade Técnica e no Instituto Industrial. Desde 19 de Outubro de 1911 a 13 de Agosto de 1912 desempenha as funções de Director da primeira destas escolas superiores, transformada em Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.*

*Uma das suas primeiras análises (1880) recaí sobre a água do Rio Sousa. Origina polémica e celeuma.*

*Em 1882 consegue a fundação do Laboratório Municipal do Porto, que lhe vai motivar sérios desgostos. De 1877 a 1891 vê-se envolvido num processo toxicológico conhecido pelo caso Gonçalves. 1890 acarreta a sua interferência no processo Urbino de Freitas — e modifica então a reacção de Lafon (do sulfoselenito de amónio).*

*Com os seus dilectos colaboradores Alberto de Aguiar e Pereira Salgado, funda em 1905 a Revista de Química Pura e Aplicada — órgão da Sociedade Química Portuguesa, também criada por ele em 1911.*

*De 1900 a 1902 decorre a questão com o Laboratório Central de Análises, do Rio de Janeiro, que considerava os nossos vinhos como fraudulentamente salicilados. Apedrejam-no? É uma forma*

de coroação. Assume a presidência da nossa Comissão dos Métodos Químico-Analíticos, onde vai prestar relevantes serviços. Num opúsculo auto-bibliográfico estão registadas 110 memórias científicas até 1913: o seu labor não se compadece com desânimos.

Em 9 de Dezembro de 1922, comemorando o seu jubileu científico, o laboratório químico da Faculdade de Ciências do Porto passou a chamar-se Laboratório Ferreira da Silva. Criava-se com o seu nome, um prémio anual. A antiga Rua da Academia passava a denominar-se Rua Ferreira da Silva. E descerrava-se um busto em bronze, da autoria de Teixeira Lopes. Ele não assistiu: pungente desgosto dilacerava-lhe o coração. E a doença visitara-o. Falou Alberto de Aguiar, — que principiou com palavras e terminou com soluços. . .

Quando o Mestre morreu, na Lameira, no lugar de Figueiredo, em casa de Ferreira Alves, já invalidado por um Parkinson, às 7 1/2 da tarde, inesperadamente, a impressão produzida foi muito grande, em Portugal e no Estrangeiro.

D. José Carracido, então reitor da Universidade Central de Madrid, chamá-lo-á, muito simplesmente,

«tan sábio, como santo».

Paternó, em Roma, escreverá:

«... coi suo lavori onoró altamente la chimica  
nel Portugallo».

SABATIER, de Toulouse, afirma então:

«son souvenir demeurera dans le domaine chimique».

E SENDRENS, o Padre do catálise, Director do Instituto Católico de Toulouse:

«... dès que j'ai été avisé de la mort de ce savant éminent et de ce grand chrétien j'ai eu pour lui un souvenir tout particulier dans mes prières».

DÉNIGÈS, em Bordeus, exclama:

«Vient de disparaître un grand nom de la science chimique».

GUILLAUME, de Sevrès, comentará:

«... Il m'avait été donné de rencontrer pour la première fois le prof. Ferreira da Silva à des reunions pour la création d'un Institut International des méthodes d'analyse et j'avais été frappé, comme chacun, de son intelligence claire et vive, de sa netteté dans l'ex-



Cabinete do director

Lem. Imo Y - Dr. A. J. Ferreira da Silva  
 M. e Ca. Senr. D. A. J. Ferreira da Silva  
 e meu presadissimo amigo

Venho agradecer-lhe o exemplar da sua com-  
 munição á Academia das Sciencias de France,  
 e ao mesmo tempo protesto contra as qualificações  
 com que a sua delicadissima, offerta me honra.  
 O protesto procede de que V. Ex.º diz de mim a proprie-  
 dade sem consentimento meu; porque todos esses qualifi-  
 cativos, são os que emprego e empregarei para exaltar  
 os talentos preclarissimos, e os valores seruos de V. Ex.º  
 São vocabulario meu. V. Ex.º não tem direito de me res-  
 cosar, porque não lhe assiste a mesma justiça como  
 a que eu a uso a seu respeito. O primado de la Chimica  
 pertence indiscutivelmente, hy. V. Ex.º Ha mais chimicos  
 portuguezes de muita habilit.º no officio e de muito ta-  
 lento e erudição, sem duvida, mas repito que em  
 consciencia recta não vejo outro como V. Ex.º que mais  
 e ~~se~~ <sup>tem</sup> abrothou tudo com tão variados e importantes  
 trabalhos, e se divide em dedicação tão constante e  
 productiva nos seruos de laboratório, O genio da chimica  
 nicarman em V. Ex.º, Não o queira endossar a quem não tem  
 munda sufficiente para o pagar, bora seja uma victima



além de commetter uma ingratidão. Assentado isto,  
mas uma vez me compenso de Ti:

amigo gratissimo, mais admirado e levado

Ferreira Lima

1.º de Set.º de 90

P. de S. Rochaal f.º de Mello

68-1.º-

position et de sa puissance de réalisation, en même temps que de son immense savoir...»:

*Portugal estava, efectivamente, de luto carregado...*

\*

\* \*

Um dia, D. António Barroso, o grande bispo missionário, de longas barbas e largas visões, bispo que encheu de glória a Diocese do Porto, foi procurar Ferreira da Silva, ao seu ninho modesto e aconchegado da Rua de Santa Catarina:

...«que o ajudasse na árdua campanha de converter civilizados, mais refractários que os selvagens»!

A D. António Barroso ninguém resistia. Ferreira da Silva lembrou-se dos artiguinhos que escrevera quando moço — e aceitou. Dessa colaboração surgiu um dos seus volumes: «Sciencia e Crenças». Principia esta sua obra pela oração inaugural pronunciada na Universidade do Porto em 1 de Novembro de 1911, sob a presi-

dência do então ministro do Fomento, Sidónio Pais: *Impressiona a actualidade das suas considerações! Socorre-se largamente do opúsculo de HERCULANO sobre a Escola Politécnica — escola sacrificada ao fogo das invejas. E dá todo o aplauso às palavras de CANNIZARO: «Se confiardes mais de 25 alunos a cada assistente a vossa escola não dará proveito»; é ponto fundamental, assim como «a mesquinhez das dotações anuais dos laboratórios, aos quais pouquíssimo ajudam as próprias propinas pagas pelos alunos».*

*No mesmo volume encontramos a sua alocução inaugural na Sociedade Química Portuguesa em 26 de Janeiro de 1912 no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa. Depois de recordar que «a Nação visinha já tem desde 1903 a sua Sociedad Española de Física y Química» — cujas bodas de ouro vão ser celebradas dentro de alguns dias, em 15 — 21 de Abril, com notória opulência — e depois de citar as palavras de OTTO WITT — «sem a Química não há civilização» — afirma que todos os Industriais portugueses terão a lucrar sobremaneira com a nova instituição e que os grandes espíritos de Vila-Maior, Lourenço, Aguiar, José Júlio, se sentirão satisfeitos e auxiliarão «a cruzada civilizadora». Últimas palavras do Mestre:*

«Como os apóstolos temos o dever de pregar o nosso Evangelho da Química!»

*Estas palavras não são duma simples retórica: Ferreira da Silva era antítese de retóricas... É importante o comentário que faz à nomeação feita em 1895 e 1896, duma comissão para estudo dos métodos a seguir na análise dos vinhos, vinagres e azeites: desse comentário vai resultar a instituição duma comissão permanente (1904), a que vai presidir, e de que falará com orgulho em Genebra e em Paris.*

*No Congresso Nacional de 1909 produz afirmações que continuam em plena actividade — ou, se quiserem, em pleno esquecimento...*

*Três escritos são consagrados à Farmácia e ao ensino farmacêutico: comenta a reforma de 1902, ocupa-se da constituição química dos medicamentos, consagra comovidas palavras à memória de Sousa Martins, de Bernardino António Gomes e de Roberto Duarte Silva.*

*O volume fecha com palavras dedicadas a Sousa Gomes e ao seu passamento, acentuando as suas nobres qualidades — e descrevendo as fases da doença que precedeu a morte, em Coimbra, em 8 de Julho de 1911: nem uma palavra de recriminação para a população, que mal se conduzira em tão solene momento: É que Ferreira da Silva foi um altíssimo exemplo de virtude e trabalho; de tolerância e bondade.*

*Nos seus últimos dias universitários aquele velhinho sorridente passou horas inteiras na Biblioteca, adjunta ao Laboratório, e de lá saiu, altas horas da noite, trémulo e alquebrado, encostando-se às paredes, em procura dum eléctrico que o transportasse a sua casa — e preparando-se para recommençar na manhã seguinte, as suas aulas e as suas pesquisas: finava-se, na verdade, como um justo — que vai enfim repousar. . .*

*Continua presente a Mensagem do Mestre!*

*E o Pregão do Apóstolo — **que ninguém escutou...***

PEREIRA FORJAZ.



Ferreira da Silva em 1922 (aos 69 anos)  
28-VII-1813 a 23-VIII-1923

(Do escultor Teixeira Lopes).

REFERÊNCIAS À VIDA E À OBRA DO PROF. FERREIRA DA SILVA. — *Exposição dos títulos e trabalhos científicos*, do Prof. A. J. Ferreira da Silva. — Coimbra. «Imprensa da Universidade», 1913.

*Homenagem ao Prof. Dr. António Joaquim Ferreira da Silva*, dos seus colegas, discípulos, amigos e admiradores, a 28 de Julho e 9 de Dezembro de 1922. Porto. Tip. a vapor da «Enciclopédia Portuguesa», 1923.

*Dr. António Joaquim Ferreira da Silva. Revista de Química Pura e Aplicada*, Janeiro a Março de 1924. *Bibliografia* de pág. 19 a 33.

*Homenagem em Cocujães. Rev. Quím.*, Abril a Junho de 1924, pág. 124 a 134.

Duas memórias do Prof. José Pereira Salgado :

1) *A Química e a Física em Portugal*. Exposição portuguesa em Sevilha, pág. 16 a 29.

2) *A Química na Academia Politécnica do Porto* (1.º centenário da Academia Politécnica e da Escola Médica-Cirúrgica do Porto, 1937).

## RECORDANDO, EM NOME DA JUSTIÇA

**C**onselheiro *CORREIA DE BARROS*, nasceu e fez os seus preparatórios nesta cidade, matriculando-se depois, em 1852, na Faculdade de matemática da Universidade de Coimbra, onde se formou em 1858. Depois entrou para a Escola do Exército, concluindo em 1860 com distinção o seu curso de engenharia civil.

Não é, para aqui, rememorar o papel importante que desempenhou, quer como engenheiro, quer como publicista, quer ainda como homem público.

É, porém, nosso dever lembrar que tendo sido eleito vereador do município do Porto em 1878, ocupando desde 1881, por alguns anos, a presidência da vereação, a sua interferência nos negócios municipais se salientou por um largo espírito de iniciativa progressiva.



Correia de Barros (Conselheiro José Augusto)  
16-X-1836 a 28-X-1908

(Do escultor Soares dos Reis).

*A ele se deve, em particular, a ideia da criação do primeiro Laboratório Municipal, do país, que se tornou, mercê do auxílio que lhe foi dispensado por ele e seus sucessores, um dos melhores, senão o melhor que possuíamos e logrou ser conhecido e apreciado fora de Portugal. Os que depois se fundaram aqui, quer o químico-agrícola, destinado especialmente a análise das terras, adubos e insecticidas, quer o de higiene, de data muito mais recente, estavam muitíssimo longe de se lhe compararem, e deixam muito a desejar na riqueza do material, recursos de jornais e publicações referentes a química e a higiene, e disposições materiais para o trabalho.*

*Outros muitos laboratórios municipais se criaram depois na Espanha, na França, na Itália e no Novo Mundo. Nestes países, e particularmente em França, depois da nova lei sobre a repressão das fraudes, o número de laboratórios tem aumentado. Talvez que o do Porto fosse um dos que, por mercê de circunstâncias favoráveis, se destacasse mais pela importância dos serviços prestados ao município e ao país. Os factos aí estão para o atestar!*

*Não obstante foi o único que se tentou suprimir.*

*E isto num país que mais que nenhum outro carece de laboratórios!*

*A circunstância de ser o finado quem, com o DR. PEREIRA CARDOSO, de saudosa memória, me convidou em 1884 para assumir a direcção da nascente instituição, sem que nunca eu fizesse solicitações nesse sentido, obriga a esta homenagem modesta, mas sincera, à sua memória. FERREIRA DA SILVA. — «Rev. Quím.», 1908, pág. 369.*

OS DOIS MAIS ASSÍDUOS COLABORADORES E AUXILIARES  
DE FERREIRA DA SILVA



Alberto de Aguiar  
22-IX-1867 a 27-IV-1948

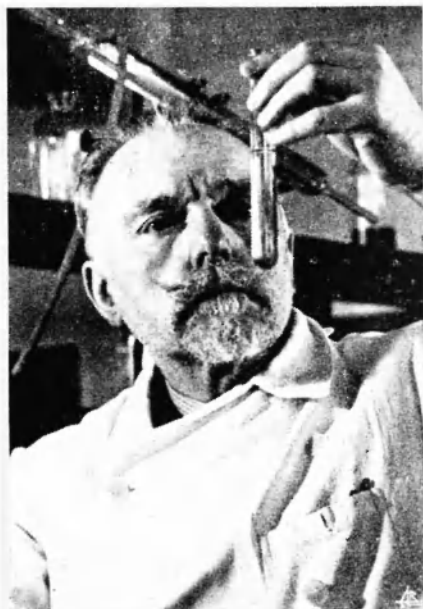


Pereira Salgado (José)  
1-IV-1873 a 16-XII-1946

MAIS DOIS DOS MAIS EMINENTES QUÍMICOS PORTUGUESES  
DA MESMA ÉPOCA

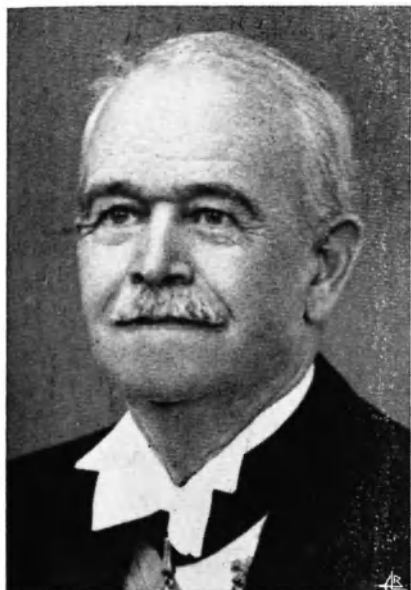


Luís Rebelo da Silva  
5-I-1855 a -1946



Charles Lepierre  
12-XI-1867 a 17-XII-1945

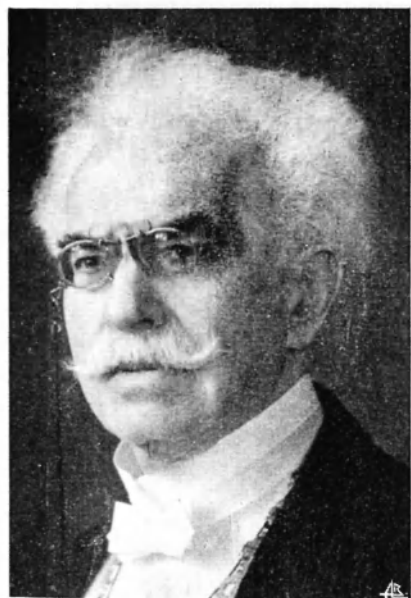
PRIMEIRO DIRECTÓRIO DA SOCIEDADE QUÍMICA PORTUGUESA  
Constituído em sessão fundadora de 28 de Dezembro de 1911:



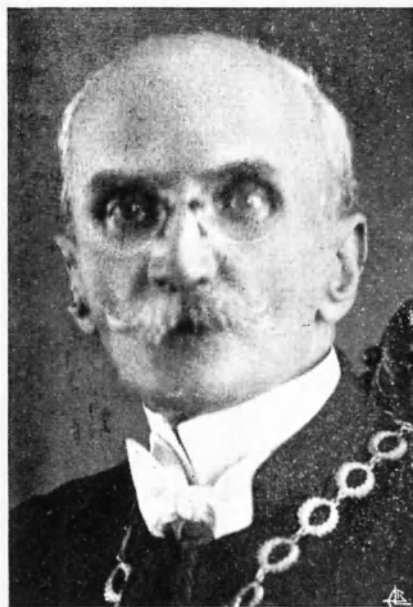
Vice-presidente: Prof. Achiles Machado  
25-XII-1862 a 14-XI-1942



Vice-presidente: Prof. Álvaro Basto  
22-IV-1873 a 16-XI-1924



1.º Secretário: Mastbaum (Hugo)  
30-VIII-1859 a 20-11-1945



2.º Secretário: Cardoso Pereira (Artur)  
26-VIII-1865 a -1940



# ALGUNS AXIOMAS FORMULADOS POR FERREIRA DA SILVA E OS «CURIOSOS» COM LARGA REPRESENTAÇÃO

## QUE LHE DEMOLIRAM O «SANTUÁRIO DA QUÍMICA»

**Ciências e Crenças:** Braga, Livraria Escolar de Cruz e C.<sup>a</sup> — Editores, 1914: *A Importância e Dignidade da Ciência e as Exigências da Cultura Científica* (oração de sapiência na Universidade do Porto em 1 de Novembro de 1911), pág. 1. *A Deficiência da Instrução Técnica...*, pág. 96. *As Necessidades Fundamentais do Ensino Superior em Portugal* (20-III-1907), pág. 181

*A Ciência é verdadeiramente a benfeitora da humanidade* (Berthelot), não só porque cria riquezas, porque *fomenta os progressos materiais*, e porque espalha a flux benefícios na sociedade; como porque é *educadora* do espirito e do carácter; como porque é *emancipadora* de preconceitos e *escola do pensamento livre*: como porque é *conciliadora*, tendendo a aproximar os homens pelos laços afectivos e de concórdia (pág. 8).

Para promover trabalhos científicos é primeiro que tudo manifestamente indispensável proceder por forma que eles sejam possíveis. Não bastam homens de talento, inteligentes, sabedores, com gosto pelos estudos sérios e vontade firme de se consagrar a eles; se os meios de trabalho lhes faltarem, nada produzirão. Isto é fatal (pág. 15),

A razão da fecundidade, que por vezes nos assombra, de certos homens de ciência estrangeiros está justamente em que os seus laboratórios não estão desertos, em que eles não se encontram sós, mas que a seu lado trabalha gente nova, ávida de saber, animada pelo entusiasmo comunicativo dos mestres, e ajudando-os a realizar o seu pensamento, (pág. 17).

Um laboratório de Química, de Física, de Mineralogia, é hoje em dia uma oficina de precisão, na qual as investigações exigem aparelhos que custam caro, pessoal inteligente e adestrado, coisas estas também dispen-

diosas; mas a dignidade do ensino e os progressos da ciência dependem delas. Toda a instituição digna deste nome, ciosa de se conservar na altura da ciência e mesmo de contribuir para as suas descobertas, deve saber, à custa de grandes sacrifícios, dotar largamente os seus laboratórios e as suas colecções. Se entende que isto custa muito caro, poderá produzir sonhadores e fazer comércio de diplomas; mas não tem o direito de falar em Ciência (Prof. GIBERT DE LOVÂNIA) (pág. 17).

Outro sintoma é o domínio do curioso (pág. 99). Já ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR, na sua quarta conferência sobre vinhos, realizada em 25 de Agosto de 1875, attribuía os defeitos dos nossos vinhos a estar nessa época a vinificação entre nós nas mãos dos curiosos. E assim é ainda hoje em muitas questões. E o curioso não é só o que inventa panaceias e acha fórmulas e receitas úteis; não é só o jornalista mais ou menos atrabiliário e audaz, que fala sobre assuntos de que não entende nem estudou, corrompendo e desvairando a opinião pública; é também muita dessa gente enluvada, perfumada e engravatada, a que se referiu uma vez o saudoso RODRIGUES DE FREITAS, que faz solene figura nos salões, se senta nas cadeiras curuis do parlamento ou nas tribunas dos senados municipais, e que decide *ex cathedra*, e autoritariamente sobre assuntos técnicos de que não entende e que só por técnicos deviam ser apreciados.

Tenho encontrado muitas vezes, — seja-me lícito dizê-lo para exemplificar e tornar mais nítido o meu pensamento, — em frente a mim, estes curiosos, atacando-me, contraditando-me, e até quase sempre caluniando e pretendendo desacreditar com uma inciência inaudita e deplorável.

Quando foi da questão do abastecimento em água desta cidade, penso que só eu realizei análises químicas necessárias para uma apreciação, e era dos poucos que tinha examinado as condições de capatagem e do local. Pois apareceram curiosos discutindo-me, e acusando-me até de não servir bem os interesses da cidade; encheram-se colunas de jornais de artigos vibrantes sobre o assunto.

Na questão da suposta salicilagem dos vinhos portugueses no Brasil, apareceu-me logo na frente do caminho o curioso, malsinando o meu trabalho. «Defendes os exportadores dos vinhos portugueses para o Brasil; é que nisso interessas. As mixórdias que eles para lá mandam!».

Tive de apontar que a classe dos negociantes meus patrícios era, pelo menos, tão respeitável como a dos críticos e jornalistas que lançavam sobre ela e sobre mim uma suspeita, no fundo, infamante. Valeu-me que os competentes, o próprio autor do método de que usavam os químicos do Rio e que analisou vinhos genuínos nossos, e os químicos de todo o mundo, reconhecendo a perfeita exactidão dos factos que eu tinha apurado — viessem em meu auxílio e anulassem toda a suspeita. E claro que o curioso afirmava e sentenciava, sem nunca ter feito análise dos vinhos, nem sequer compreendendo os métodos de reconhecimento do ácido salicílico.

Quando se iniciou no Porto a fiscalização sanitária dos géneros alimentícios, depois da descoberta de fraudes das farinhas, que o Laboratório Municipal foi dos primeiros a revelar, tive de descer à estacada, no intuito de orientar esse serviço, que eu pensava estar mal encaminhado. Concitei contra mim imediatamente as más vontades, e até ódios, da medicina sanitária e não sanitária; fizeram-se-me as maiores injustiças, de que quase eu só tive de defender-me; e até os tribunais me olharam de soslaio. Tudo isto mais ou menos era de esperar num meio escasso de instituições e educação técnica.

Os curiosos também não faltaram: «Falas por despeitos pessoais», diziam uns; outros mais audazes iam mais longe: «E por interesse ou complacências criminosas que defendes os falsificadores; pregas heresias higiénicas; perdeste toda a autoridade para influir nestes serviços; a justiça tem de seguir o seu rumo; e a tua voz não tem de ser ouvida para coisa alguma, porque é suspeita».

Os curiosos, que assim falavam, nunca tinham examinado os alimentos incriminados, como eu tinha; não conheciam a composição habitual dos alimentos puros consumidos na região; não sabiam apreciar a significação dos dados das análises; mas decidiam como muito entendidos, não duvidando vexar o comerciante que negoceia lealmente e sem intuito de dolo.

Estas deploráveis e lastimáveis campanhas nunca se teriam dado se nossa instrução técnica fosse mais intensa (16-XI-1909).



# A GRANDE LIÇÃO DO MESTRE E AS INCUMBÊNCIAS DELE E DOS SEUS CONTEMPORÂNEOS

Não é concebível que, com os elementos de que dispôs Ferreira da Silva e no ambiente reinante, alguém no mundo pudesse colher resultados mais preciosos que os dele, tão perfeita a sua personalidade, tão bem aproveitados o seu tempo escasso e a sua vontade inextinguível.

A lição, que não tinha sido dada, é que, em ciências experimentais de aplicação, um Português, na sua Pátria, pode atingir os domínios mais serenos. Para poder elevar-se à mesma altura nas ciências puras seria necessário que fosse ouvida a sua oração de sapiência de 1911.

O Mestre merece, portanto, — até pelos seus longos dias de Santa Helena que ninguém experimentou mais duramente —, uma consagração sincera e «real», que não pode limitar-se às palavras estafadas e refervidas d'uso, que o vento leva ou o tempo apaga depressa.

A consagração sincera e «real» que lhe é devida implica a condenação radical da legião dos «curiosos» que lhe demoliram o «Santuário da Química», com as incumbências

1) de adquirir as possibilidades materiais do seu «mandato social», cada vez mais urgente, quase semi-secular, sempre incompletamente realizado e bastas vezes interrompido:

Artigo 1.º — «A Sociedade de Química Portuguesa» tem por objectivo radical, cultivar e desenvolver em Portugal o estudo da Química e das Ciências com esta conexas.

Para conseguir este fim a «Sociedade de Química Portuguesa»:

- a) realiza sessões científicas periódicas e extraordinárias;
- b) publica um jornal científico dando conta de trabalhos relativos a ciência química e congéneres;
- c) organiza e mantém uma biblioteca com um gabinete de leitura química na sede da Sociedade;
- d) põe-se em contacto com sociedades científicas, nacionais e estrangeiras;

isto é, a instalação apropriada e autónoma da Sociedade, não só na sua sede, mas também na sede da Revista, — onde, sobre os destroços irreconhecíveis, rescende ainda levemente e voluteia nas alturas, despegado da terra, o incenso do «Santuário da Química» —, com as suas salas de sessões, de redacção, de biblioteca e gabinetes, ou seja a «Casa da Química» com o «Museu Ferreira da Silva», para o qual, da Ilustre Família do Mestre nos tem vindo as melhores promessas;

2) de responder aos seus grandes Contemporâneos que falam todos do Além, para onde infelizmente, acaba de seguir precipitadamente, há pouco, o nosso saudoso tesoureiro, seu querido filho José, engenheiro e antigo assistente distintíssimo de química, na Faculdade de Ciências do Porto.

MONUMENTO À MEMÓRIA DO DR. FERREIRA DA SILVA NO PORTO EM FRENTE AO LABORATÓRIO DO SEU NOME. — «Rev. Quím.», Janeiro a Março de 1924, pág. 82. — CIRCULAR. — Ex.<sup>mo</sup> Sr.: — A *Revista de Química Pura e Aplicada*, gloriosa criação do eminente químico Dr. Ferreira da Silva, julga interpretar os sentimentos de V. Ex.<sup>a</sup> e de todos os portugueses, lançando a ideia de erigir em lugar público, perto da Universidade ou no local em que funcionou o Laboratório Municipal, em pedestal simbólico, o busto do infatigável trabalhador que ao Porto, na defesa da sua higiene, do seu nome científico e do seu afago comércio de vinhos, deu toda a sua actividade, inteligência, saber e esforço.

O Porto nobilita-se perpetuando e consagrando com justiça a memória dum grande sábio e dum grande carácter!

Os seus amigos, admiradores, discípulos, colegas e credores do seu labor científico, orgulhar-se-ão honrando a memória do grande mestre, mestre dos químicos portugueses!

A V. Ex.<sup>a</sup> nos dirigimos pois, pedindo o seu auxilio e propaganda, crentes que se associará a tão justa e definitiva consagração.

Aguardando a resposta de V. Ex.<sup>a</sup>, subscrevemo-nos com muita consideração.

Porto, 20 de Março, de 1924.

Resposta para :  
Laboratório Prof. Aguiar  
Porto — R. Restauração, 362.

De V. Ex.<sup>a</sup> At.<sup>os</sup> e Ven.<sup>es</sup>  
A Redacção da Revista de Química

Profs. Achilles Machado  
Alberto de Aguiar  
Alvaro Basto  
José Ferreira da Silva  
José Pereira Salgado.

Em suma, um modesto Monumento da figura catedrática do Mestre recitando a sua oração de sapiência «que ninguém escutou», junto duma «Casa da Química» ainda mais modesta, com o mínimo de condições materiais para o exercício de novas gerências, deixar-nos-ia afastar deste pesado encargo centenário, com a consciência tranquila dum dever bem cumprido.

«Nos países que nos devem servir de modelo não há só solenidades literárias, ou assembleias políticas; e nas praças públicas não se levantam só estátuas a grandes cabos de guerra, a artistas, literatos e políticos; celebram-se em toda a parte os grandes homens de ciência, que fazem a glória e o ascendente da sua pátria». «Ciência e Crenças» (pág. 18).

A. B.





# A MANDIOCA

«Manihot utilisima» Link

**Algumas considerações acerca da utilidade da  
mandioca : características fisico-químicas  
e sua determinação como base para um  
estudo dos produtos alimentares a que  
dá origem.**

POR

*César Augusto Vieira*

Engenheiro Agrônomo e Chefe do Laboratório Químico-Fiscal do Porto

## **Prefácio**

Uma das preocupações mais sérias com que actualmente se debatem os dirigentes dos povos, é com o problema das subsistências e abastecimentos dos seus súbditos.

Devido às condições sociais de higiene e aos progressos da medicina humana estamos a assistir a um acrescido aumento da população o qual, por excessivo, requer que se tomem todas as providências necessárias para que a humanidade se não encontre embaraçada para adquirir os alimentos indispensáveis para o seu sustento e crescimento fisiológico.

É certo que o globo terrestre ainda dispõe de consideráveis riquezas inexploradas; em todo o caso, e desde que, na prática, as nossas Leis da economia já não podem usufruir da rigidez com que os seus autores as têm concebido, há que obedecer a esta modali-

dade o mais depressa possível, procurando não só granjear maiores produções mas também obtê-las nas melhores condições de trabalho e rendimento útil que é o que acima de tudo mais nos pode interessar.

Ora a mandioca como a terminologia científica da própria planta nos indica, «*Manihot utilissima*» L. e como diz um autor brasileiro, pelos amanhos culturais de fácil realização, pelas boas qualidades mais produtivas (40.000 quilogramas por hectare), pelo valor nutritivo dos seus produtos alimentares e pela utilidade de outros produtos industriais a que pode dar lugar, oferece as maiores vantagens como recurso das populações aonde tem o seu habitat, especialmente nas províncias ultramarinas portuguesas de Africa, por ser planta tropical, para onde foi levada pelos nossos navegadores de outrora do seu país de origem, «o Brasil», como penhor de tão bons predicados nutritivos, em benefício do homem.

A farinha e a fécula provenientes do tubérculo da mandioca já têm servido de alimento, na metrópole, em épocas de emergência, e escassez de géneros alimentícios provocados pelas duas últimas guerras mundiais devidas principalmente à crise dos transportes.

Mereceu-nos pois algum interesse o seu estudo que apresentamos, não sem dificuldades por falta de matéria-prima e meios de investigação favoráveis, por se tratar de uma planta exótica em que o seu estudo completo está por fazer.

Como planta alimentar feculenta foi a sua composição química que principalmente nos despertou a curiosidade com o fim de se poderem estabelecer umas bases de apreciação para os produtos que da mesma planta provêm, para efeitos de fiscalização, visto dependermos de um Laboratório de Repressão de Fraudes.

Procuramos orientar este trabalho pela literatura científica existente e mais actualizada, a qual, por se encontrar muito dispersa maiores dificuldades nos ocasionou. Esforçámo-nos, no entanto, por debelá-los, com o fim de dar relevo a um produto das nossas províncias ultramarinas, o que julgamos de maior oportunidade numa época em que o Governo, por todas as formas, vem fazendo a propaganda das vantagens do seu inteligente aproveitamento económico.

Ao apresentar este trabalho, cumpre-nos referenciar a prestigiosa colaboração do pessoal do Laboratório Químico-Fiscal do

Porto, em especial ao Químico Analista Sr. RUI LUIZ DA SILVA, licenciado em Físico-Químicas pela Universidade do Porto, deixando exarado a todos os nossos melhores agradecimentos.

É nosso dever relevar também a solicitude do muito devotado Presidente da Sociedade Portuguesa de Física e Química (núcleo do Porto) Sr. Prof. Dr. ABÍLIO BARREIRO por nos pôr em contacto com o Ilustre Prof. Sr. Dr. LUIZ AFONSO DE FARIA, do Rio de Janeiro, e muito Digno Correspondente daquela Sociedade e da «Revista de Química Pura e Aplicada», o qual muito nos elucidou acerca do assunto que versamos, cativando-nos também com a literatura científica brasileira que teve a gentileza de nos oferecer.

## I

### O que é a mandioca

A mandioca conhecida pela designação botânica de «Manihot utilíssima» L. é uma planta tropical da família das Euforbeáceas género «Manihot» com cerca de 80 espécies. É oriunda da América, tem raízes tuberculosas, feculentas servindo, no país de origem, para a alimentação dos seus habitantes e dos animais.

A maior parte das variedades desta planta de maior ou menor valor alimentar, muitas das quais bastante produtivas, apresentam o inconveniente de revelarem na sua composição um glucosídeo, que, pela acção hidrolisante de uma enzima denominada «Manihotoxina» provoca desprendimento de ácido cianídrico.

É pela quantidade do mencionado glucosídeo que as variedades da mesma planta se aglomeram em dois grupos conhecidos pelas denominações seguintes:

a) Variedades doces, que alguns botânicos distinguem como «Manihot palmata», as quais proporcionam o fabrico das melhores qualidades de farinhas comestíveis da mandioca.

b) Variedades amargas as mais produtivas mas com características mais grosseiras, muito apropriadas para usos industriais. «Manihot utilíssima» L.

Portanto se quisermos considerar estes dois grupos, pois que, por vezes, há dúvidas em distinguir um do outro em virtude de se reconhecer que o solo, o clima, assim como o sistema cultural a que se submete a planta influem no teor do ácido cianídrico, modificando as suas características de modo a confundirem-se mutuamente, teremos necessariamente de entrar em linha de conta, em primeiro lugar, com a percentagem daquele tóxico, que é tanto maior quanto mais rústica for a variedade da mencionada planta. Todavia por dificuldade em delimitar as extremas bioquímicas entre os dois grupos de plantas há quem as considere unificadas.

Seja como for, devemos considerar os dois grupos separadamente em virtude das maiores autoridades no assunto lhes reconhecerem alguns caracteres que os distinguem entre si, como sejam a rugosidade e maior dimensão das raízes, a cor acastanhada ou esverdeada das folhas, maior desenvolvimento das plantas, etc.

As variedades doces têm mais procura como alimento preferido pelas populações, mas havendo alguns autores que asseveram poder conter diminuta quantidade de ácido cianídrico, apresentando números elucidativos que nos merecem o maior crédito, e porque a técnica é cada vez mais perfeita, vendo-se a indústria melhorar continuamente os seus maquinismos, actualmente, tanto os tubérculos das variedades doces como os das variedades amargas se utilizam no fabrico das farinhas e féculas alimentares.

## II

### Utilidade da mandioca

Durante os períodos das duas últimas guerras mundiais teve algum incremento, no país, a indústria da preparação dos produtos alimentares derivados da mandioca o qual nos parece ter afrouxado pelo acanhamento e inferioridade de uma indústria que não pode competir com o que vai lá por fora. Além disso, sabe-se que é junto dos locais da plantação que a indústria dos produtos alimentares da mandioca tem mais probabilidades de êxito, não só por comodidade

e economia nos transportes, mas também, porque os produtos preparados com os tubérculos frescos da mandioca até 24 horas após a colheita, evitando a coagulação dos protídeos que contêm, permite uma extracção mais perfeita, dando lugar a farinhas de mais fina qualidade e melhor paladar.

Quer-nos parecer, pois, que o futuro desta indústria pertence às regiões em que se cultiva e pode cultivar a mandioca em larga escala, aonde um hectare de terreno pode produzir quantidades superiores a 40.000 quilogramas de tubérculos, e, com uma indústria moderna bem organizada, elaborar a transformação de 80.000 quilogramas de tubérculos diariamente.

Por outro lado, uma indústria desta natureza só terá direito a subsistir e poderá tirar partido, no país, se fabricar produtos alimentares de eleição que contribuam para o bem-estar e saúde dos seus habitantes, pois é dos alimentos sãos que depende o vigor da raça, pelo que os mesmos produtos terão de ser submetidos a regras de normalização e preceitos regulamentares de higiene, com características de apreciação demarcadas, pois é tempo de pensar verdadeiramente, com esmero, no problema da alimentação em Portugal o que também ainda se não conseguiu aperfeiçoar completamente.

E não se diga que se possa, com isto, causar a ruína dos industriais da Metrópole. Estes, se tiverem bons alicerces, podem estabelecer ligação com os do ultramar e até, encarregar-se da indústria da farinação e transformação dos tubérculos secos excedentes que aquele costuma exportar para o continente e animar outras aplicações de indústrias aqui florescentes: fabrico de amidos, dextrinas, glucose, gomas, perfumes, sabões, adesivos, insecticidas, etc., tudo à custa das reservas abundantes de tão prodigiosa planta como é a mandioca.

Seguindo a directriz anteriormente exposta, consta-nos que, em Angola, já se está seguindo o feliz critério de montar fábricas para a farinação e aproveitamento da mandioca que se cultiva nesta província ultramarina portuguesa.

Ainda bem pois a mandioca é considerada em Cuba, como uma das plantas cultivadas que se conhecem, «capaz de elevar ao mais alto grau de grandeza e prosperidade o seu país», considerando-a o Engenheiro Agrónomo JOÃO CÂNDIDO FERREIRA FILHO, Catedrático

da Escola Nacional de Agronomia do Ministério da Agricultura do Brasil «planta de extrema rusticidade e de grande rendimento» com o condão de produzir o alimento mais facilmente digestível, o mais afamado produto brasileiro nos mercados europeus, a inigualável *Tapioca do Brasil*, que os portugueses bem conhecem e tanto apreciam (1).

### III

#### **Estrutura e composição química dos tubérculos da mandioca**

A estrutura e composição química dos tubérculos da mandioca é bastante instável, e, segundo a variedade das plantas, solo e clima em que as mesmas vegetam, adubação, forma cultural, etc., assim apresenta as mais diversas modalidades.

As raízes desta planta medem 10 a 30 cm. de comprimento por 3 a 5 cm. de diâmetro e apresentam o peso médio de 4 quilogramas, tratando-se de variedades doces. Nas variedades amargas manifestam maior amplitude, medido 10 a 50 cm. de comprimento por 4 a 10 cm. de diâmetro; excepcionalmente, porém, podem atingir muito maiores dimensões, chegando algumas destas a pesar 100 quilogramas. As raízes são tubérculos mais ou menos fusiformes fazendo lembrar as raízes das dalias.

Com 250 quilogramas de tubérculos de mandioca fresca obtém-se a correspondência de 100 quilogramas de mandioca seca, chegando a perder cerca de  $\frac{2}{3}$  do seu peso inicial.

Os tubérculos secos da mandioca devem ser escolhidos e perfeitos quando destinados às indústrias alimentares. A percentagem de humidade não deve ir além de 14 %. No Laboratório Químico-Fiscal do Porto tem-se encontrado a média de 13,97 % e a mínima de 13,40 % na humidade.

---

(1) Biblioteca Agrícola Popular Brasileira — *Manual de Mandioca*, págs. 31-32.

Segundo diversos autores estrangeiros podemos resumir a composição química dos tubérculos da mandioca no quadro seguinte:

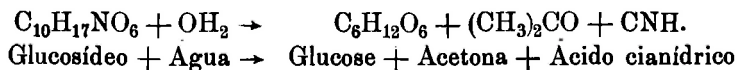
QUADRO 1

Determinantes	Doces		Amargas	
	Frescas	Secas	Frescas	Secas
Humidade . . . . .	70,00	13,30	66,74	12,17
Cinza . . . . .	0,5	1,80	0,74	2,20
Substâncias azotadas . . . . .	1,50	1,90	0,89	2,45
Matérias gordas . . . . .	0,20	0,92	0,19	0,54
Amido . . . . .	26,60	77,88	29,76	77,84
Celulose . . . . .	1,20	4,20	1,68	4,80

Esta composição pouco difere entre si nos dois grupos de variedades considerados.

Em média e segundo referências que temos encontrado pode dizer-se que os tubérculos de mandioca contêm em fresco 60 a 70 % de água, 20 a 26 % de fécula, 0,6 a 1,5 % de substâncias proteicas, 1,2 % de celulose e 0,5 % de cinza.

A principal diferença que existe na sua composição química entre estas duas variedades, como já tivemos ocasião de dizer, consiste na maior ou menor percentagem de glucosídeo venenoso que contêm, o qual pela acção hidrolisante de uma enzima denominada manihotoxina provoca o desprendimento de gás ácido cianídrico segundo a equação química



As quantidades de ácido cianídrico variam com a proveniência dos tubérculos e com os observadores, alguns dos quais indicam também a sua existência nas variedades doces mas em menor percentagem.

QUADRO II

Autores	CNH nas variedades		Localização no tubérculo
	Doces	Amargas	
V. Villavecchia — 1930 .	0,01 — 0,24	0,3 — 0,4	nos tubérculos
O. Campezi — 1939. .	0,003 — 0,008	0,011 — 0,039	na polpa
	0,008 — 0,016	0,012 — 0,058	na epiderme
J. A. Radley — 1940 .	vestigios	0,005 — 0,016	na polpa
	0,004 — 0,015	0,010 — 0,035	na epiderme

Em tubérculos analisados no Laboratório Químico do Porto (Ver Mapa I, amostra n.º 169) encontramos entre 0,0027 e 0,006 gr. % de CNH verificando-se existir também em maior quantidade na parte periférica do tubérculo, do que interiormente junto ao eixo longitudinal, e facto curioso que nos prendeu a atenção, visto que os autores versados no assunto a ele se não referem, analisando a parte intermédia amilácea por excelência em uma amostra de crueira não se lhe encontrou a mais ténue libertação de ácido cianídrico o que nos levou a supor que os tubérculos nesta camada intercalar o não continham, no entanto lembramo-nos de que é no suco que corre nos vasos da planta onde o glucosídeo e a «manihotoxina» existem em maior quantidade, e, por conseguinte na parte interna e externa do tubérculo em contacto com o seu amido de reserva. Com efeito, estudos posteriores realizados em outra amostra de crueira, com tubérculos irregulares levaram-nos à conclusão que na parte amilácea central do tubérculo, entre a epiderme e o eixo longitudinal, ainda pode aparecer algum ácido cianídrico conforme se pode observar nos resultados analíticos determinados no mesmo Laboratório do Porto em tubérculos de mandioca provenientes da nossa província ultramarina de Angola.



QUADRO III

Determinantes	A Gr. %	B Gr. %	C Gr. %	Observações
Humidade . . . . .	11,60	12,76	12,84	A) Camada periférica do tubérculo subjacente à epiderme.
Acidez . . . . .	0,055	0,042	0,036	
Cinza total . . . . .	1,38	1,14	1,38	
Cinza insolúvel no GIH a 10 % . . . . .	0,06	0,02	0,04	B) Camada intermédia do tubérculo.
Azoto . . . . .	0,35	0,21	0,21	
N X 6,25 . . . . .	2,18	1,31	1,31	C) Camada junto ao eixo longitudinal na parte mais interior do tubérculo.
Gordura . . . . .	0,48	0,35	0,49	
Amido . . . . .	76,11	82,69	81,53	
Celulose . . . . .	2,25	1,75	2,45	
Dextrina . . . . .	—	—	—	
Residuo insolúvel no CCl <sub>4</sub> . . . . .	nulo	nulo	nulo	
Ácido cianídrico CNH . . . . .	0,0216	0,00216	0,0108	

Esta última particularidade que tivemos ocasião de observar é sintoma de tubérculos um pouco defeituosos ou deformados, característicos de variedades pouco seleccionadas que apresentam ramificações dos vasos libero lenhosos por entre o parênquima amiláceo de reserva da parte média dos tubérculos, formando uma espécie de rede muito tênue de canaliculos delgados, por onde se estabelece a circulação com a planta. Em todo o caso a diminuta quantidade de ácido cianídrico encontrada nesta parte do tubérculo, (0,00216 gr. por cento), vem mais uma vez confirmar que é junto dos tecidos banhados pelo suco da planta que o ácido cianídrico principalmente se localiza nos tubérculos da mandioca.

É possível que a presença dos vasos libero lenhosos na zona intercalar do tubérculo constitua característica de variedade, mas também o que não há dúvida é de que o ácido cianídrico, mesmo que apareça nestes tubérculos assim conformados, se acumula sempre de preferência em muito maior quantidade na periferia, junto da epiderme e na parte mais interna junto ao eixo longitudinal do que na mediana aonde, quando existe, se encontra cerca da décima

parte da que contém a primeira das zonas indicadas, na qual se observou o dobro daquela que se encontrou internamente, junto do eixo, mas esta proporção não se mantém com rigor como também tivemos ocasião de observar em outros tubérculos analisados, que dosearam na parte periférica 0,0378 gr.  $\%$ , na parte média 0,0135  $\%$  e na parte interna 0,027  $\%$ , provenientes também de Angola.

\*

\* \*

Ao verificarmos estes números notámos alguma concordância entre eles e os mencionados no «Manual da Mandioca» publicação da Biblioteca Agrícola de São Paulo que gentilmente nos foi oferecida pelo Sr. Prof. Doutor LUÍS DE FARIA aonde encontramos algumas referências interessantes acerca da distribuição do ácido cianídrico nos tubérculos da mandioca, no qual se diz que este veneno não se encontra repartido da mesma maneira nas duas variedades; nas doces, localiza-se em maior quantidade na casca carnosa e na película da raiz, enquanto que nas amargas, está disseminado por todas as partes do tubérculo. Além disso a quantidade de ácido cianídrico nos tubérculos da mandioca também depende do estado de adiantamento do ciclo vegetativo da planta, havendo períodos em que ele chega mesmo a desaparecer. A sua presença em altitudes de 500 metros faz com que as variedades doces, ali plantadas, se convertam em variedades amargas. Esta irregular e inconstante distribuição do ácido cianídrico contribui, portanto, para pôr em dúvida a classificação das variedades doces ou mansas e amargas ou bravas pelo menos cientificamente, tanto mais que alguns investigadores admitem a possibilidade da existência de outras substâncias de maior poder venenoso ainda desconhecidas ou de haver outras cuja presença possa agravar ou atenuar o seu efeito. Em virtude destas objecções relativas à toxicidade dos tubérculos da mandioca o melhor é que os produtos alimentares que deles derivam não contenham semelhante veneno. Felizmente que se dispõe de reacções químicas que o denunciam e contribuem para que o mesmo se possa eliminar totalmente.

## IV

### Classificação dos produtos da «Manihot utilissima» Link

Os produtos alimentares obtidos das raízes da mandioca de considerável préstimo, valor nutritivo e utilidade alimentar variegada podem agrupar-se pela maneira seguinte:

Crujeiras raízes mais ou menos cortadas ou tritu- radas.	Farinhas e ou tros produtos da man- dioca pro- venientes da desa- gregação e moenda dos tubér- culos.	<i>Farinhas preparadas</i> de 1. <sup>a</sup> , 2. <sup>a</sup> e 3. <sup>a</sup> qua- lidades diferindo entre si pela maior ou menor divisão das particulas granula- das pela torrefacção ligeira, ou reduzi- das a pó com percentagem variáveis de humidade, acidez, cinza, proteínas, gor- dura, amido, dextrinas e cellulose. <i>Féculas</i> — também de 1. <sup>a</sup> , 2. <sup>a</sup> e 3. <sup>a</sup> qua- lidade, quanto ao grau de finura, cor, impurezas, cellulose, proteínas e sobre- tudo, amido e substâncias minerais. <i>Tapiocas</i> de 1. <sup>a</sup> , 2. <sup>a</sup> e 3. <sup>a</sup> qualidade mais ou menos finamente granuladas, com características das féculas de que pro- vém, com o amido deformado e par- cialmente gelificado e dextrinizado. <i>Dextrinas e glucose</i> — Provenientes da desagregação mais ou menos penetrante do amido.	
	Resíduos celuló- sicos pro- venientes da desa- gregação dos tubér- culos.	Farinhas para animais	{ Simples ou compostas

Muitos destes principais produtos ainda hoje são preparados por processos manuais ou caseiros, um pouco primitivos, mas cujo rendimento é pequeno, pois que não chega a dar mais do que três a cinco sacos de 50 quilogramas por dia.

O trabalho manual vai sendo a pouco e pouco substituído pelos processos industriais de maior ou menor envergadura, mas estes requerem conhecimentos técnicos especiais, maquinaria apropriada e recursos monetários abundantes, calculando-se que uma indústria brasileira desta natureza empregando seis a sete homens possa produzir 100 sacos de 50 quilogramas de farinha por cada dia normal de trabalho, podendo transformar em farinha 100.000 quilogramas de tubérculos neste espaço de tempo. A indústria conseguiu assim ampliar e aperfeiçoar os processos caseiros de fabrico destes diversos produtos da mandioca uniformizando-se também mais facilmente os diferentes tipos comerciais. Compreende-se, portanto, que a análise físico-química tenha de intervir na distinção e classificação desses tipos e até para definir o seu grau de depreciação.

Por isso ela desempenha hoje um papel preponderante para destacar as suas qualidades pelo que passamos a indicar os métodos de análise que vêm sendo seguidos no Laboratório Químico-Fiscal do Porto.

## V

### **Análise físico-química**

#### **Colheita e preparação da amostra**

Qualquer que seja o produto, a analisar, crueira, farinha, fécula, tapioca, etc., deverá corresponder tanto quanto possível ao estado em que o mesmo foi encontrado no acto da colheita. Esta poderá ser feita de amostras extraídas de lotes unificados correspondentes a 10 a 20 % da totalidade armazenada, segundo a quantidade existente e a natureza da análise a efectuar.

As amostras enviadas ao Laboratório, tratando-se de grandes quantidades, terão um peso aproximado de 500 gramas para uma análise completa e 250 gramas quando se necessitar conhecer os caracteres organolépticos, o exame microscópico, o residuo insolúvel no  $\text{CCl}_2$ , a humidade, a acidez e cinza, assim como o ácido cianídrico qualitativamente.

A amostra depois de um ensaio prévio, que compreende o exame macroscópico e os caracteres organolépticos, é homogenizada e reduzida a pó, em moinho de laboratório ou em almofariz de porcelana.

Tratando-se de tubérculos de mandioca destinados ao fabrico de produtos alimentares devem estes ser muito perfeitos, bem escolhidos, isentos de parasitas, ou de galerias formadas pelos mesmos, e de fracturas de roedores, pondo-se sempre de parte aqueles que apresentem esses defeitos, cuja percentagem será anotada para efeito de apreciação. Antes de se submeterem à análise química convém descascá-los, cortá-los, triturá-los e reduzi-los a farinha, ou a pó assim como os produtos granulados.

A análise físico-química dos produtos da mandioca compreende:

- O Exame macroscópico;
- Os caracteres organolépticos;
- O Exame microscópico;
- O pH;
- A análise química.

### 1) Exame macroscópico.

Este exame preliminar tem importância na observação das substâncias estranhas que acompanhem os produtos analisados, tais como: parasitas, detritos vários, partes de plantas, substâncias corantes empregadas como desnaturantes e excesso de mineralização que ensaios de ocasião revelem e posteriores confirmem.

O exame macroscópico consiste na observação directa do produto estendido sobre folha de papel lustroso ou sobre placa de vidro para ver a sua uniformidade, substâncias estranhas palpáveis, que se diferenciarem à vista desarmada, as quais se separam com o auxílio de agulhas e pinças de microscopia, para um vidro de relógio,

a fim de melhor se examinarem e classificarem isoladamente, de modo que se possam contar e, até, pesar.

Vê-se também se contêm substâncias inertes e minerais e observam-se as pontuações ou manchas coradas características dos produtos desnaturados que algumas vezes lhes juntam com intuítos fraudulentos e que um Laboratório de repressão de fraudes não pode menosprezar.

*Pesquisa das substâncias minerais estranhas* — Em tubos de ensaio de 20 cm. de comprimento por 3 cm. de diâmetro introduzem-se 10 gramas de substância a ensaiar e clorofórmio até cerca de  $\frac{2}{3}$  da altura dos tubos. Agitam-se convenientemente e abandonam-se em suporte apropriado, na posição vertical, por espaço de uma hora. No fim deste tempo aprecia-se o resíduo que depositou, o qual, quando não for quase imperceptível, se torna suspeito. O depósito pode lavar-se com clorofórmio, separar-se e pesar-se para investigações futuras, principalmente, se for abundante.

*Investigação de desnaturantes corados* — Comprimem-se 20 a 30 gramas de substância em camadas de dois a três milímetros de espessura entre duas placas de vidro com cerca de 25 cm. de largura de modo que a placa inferior fique coberta pela farinha o mais completamente possível. Levanta-se com cuidado a placa superior e substitui-se por um quadrado de papel de filtro, depois de humedecer a farinha superficialmente, regando-a com o auxílio de uma pipeta, do centro para a periferia, com uma solução constituída por 70 partes de álcool, 10 partes de glicerina e 20 partes de água destilada. Seguidamente observam-se as pontuações coradas que passam para o papel e as que ficarem à superfície da farinha.

A nossa Legislação mandava desnaturar as farinhas de mandioca com azul de metilene (Decretos n.ºs 25.598 e 25.599 de 10 de Julho de 1935).

O processo de laboratório para observar estas farinhas pode também consistir numa adaptação do ensaio de Pekar operando-se pela maneira seguinte:

A farinha suspeita é fortemente comprimida numa placa de Petrie de 55 milímetros de diâmetro e de um centímetro de pro-

fundidade. Enche-se esta placa e alisa-se a superfície rasando-a com uma espátula, depois do que se comprime com um vidro de relógio.

Rasam-se por último os bordos da placa com a mesma espátula obtendo-se assim uma superfície ligeiramente côncava. Mergulha-se a placa numa tina com água, lentamente, e, com as precauções devidas, do mesmo modo que no ensaio de Pekar, na qual se mantém cerca de 20 segundos. Retira-se a placa da água deixando que esta se esgote, coloca-se horizontalmente e observam-se as pintas da matéria corante que aparecem e alastram durante mais ou menos tempo conforme a profundidade a que se encontram. Estas partículas podem identificar-se ao microscópio observando-as a 80 D. e caracterizar-se por intermédio de reacções químicas apropriadas.

## 2) Caracteres organolépticos.

Estes caracteres dizem respeito à maneira como os produtos analisados impressionam os nossos sentidos constituindo o exame de prova o qual deve racair sobre o *aspecto*, *cor*, *aroma*, *sabor* e *tacto*.

O *aspecto* pode ser: normal granulado, farinoso, pulverulento, anormal, irregular, mau.

A *cor* pode ser: branca, amarelada, mais ou menos carregada, tostada, cinzenta-escura e suja com ou sem manchas e pontuações coradas.

O *aroma* e o *sabor* dizem respeito ao olfacto e paladar, o primeiro dos quais se pode avivar aquecendo um pouco de farinha com água podendo juntar-se-lhe uma pequena quantidade de soda cáustica em solução a 1 % para melhor destacar o cheiro. Tanto o aroma como o sabor podem ser, normal, *sui generis*, a torrado, incaracterístico, a bafio ou a mofo, estranho e desagradável.

O *tacto* manifesta-se pela aspereza que os produtos revelam quando se lhes toca ou por se apresentarem macios escorregando suavemente por entre os dedos, ou, ainda, pelo ruído característico quando, com eles, se apertam. Pode também ser untuoso, pegajoso e viscoso.

### 3) Exame microscópico.

O exame microscópico é de considerável importância para a identificação dos produtos derivados da mandioca. Serve, para identificar a natureza, forma e deformação dos amidos e para caracterizar a estrutura celulósica dos tecidos de suporte e reserva do tubérculo da mandioca. Distingue também as substâncias estranhas, inertes e corantes que tenham sido juntas aos produtos a examinar.

O microscópio, considerado há bastantes anos como o sexto sentido do homem presta um grande auxílio ao analista que procura desvendar as fraudes e as anomalias dos produtos da mandioca. Para uma observação microscópica destes produtos convém reunir o maior número de partículas dos seus elementos organizados que se possam obter para examinar no campo do microscópio. Com este fim adopta-se o método de Schimper modificado por Kreiss, chamado também o método de enriquecimento do sedimento o qual consiste no seguinte:

Toma-se um grama de substância para um gobelet a que se adicionam 50 c. c. de CIH a 1 %. Levam-se à ebulição durante 10 minutos depois do que se deixam arrefecer. Em seguida, neutraliza-se o líquido com soda cáustica, mas de maneira que esta fique em ligeiro excesso para dissolver as substâncias albuminóides, aquece-se durante algum tempo, depois do que se procede a lavagens e decantações sucessivas deixando depositar o sedimento. Este por fim lava-se muito bem e centrifuga-se. Separa-se o resíduo do líquido com que ainda ficou, e examina-se aquele ao microscópio, numa ampliação de 300 ou 400  $\phi$ .

Em geral as fraudes que se cometem consistem em adicionar farinhas de cereais aos produtos derivados do tubérculo da mandioca, mas os amidos desta são inconfundíveis ao microscópio. Em geral é o amido de arroz que costumam juntar, mas, este denuncia-se pelos agrupamentos de amido em massa e de forma poligonal. Esta junção faz-se sobretudo nas féculas e tapiocas.

A parte amilácea das farinhas, as féculas e as tapiocas examinam-se directamente ao microscópio. Basta tomar um grama de substância para um gobelet de 50 c. c. com 25 c. c. de  $\text{OH}_2$  destilada. Agitar e levar com uma vareta de vidro arredondada na ponta uma gota da suspensão que se deixa cair num porta-objecto,



coloca-se-lhe por cima uma lamela para a levar ao mesmo plano e observa-se ao microscópio.

Para comparação do exame microscópico pode consultar-se a literatura científica seguinte: A. VILLIER et COLLIN, pág. 240 — ALEXANDRE DAUFRESEE, págs. 334-341 — DR. HERMANN HAGES, pág. 102 — M. ANDRÉ KLING, pág. 28 — ANDREW L. WINTON, págs. 35-37 — V. VILLAVECCHIA, pág. 80 — F. D. SNELL AND F. M. BIFFEN, pág. 653.

#### 4) Potencial hidrogeniónico ou pH.

Chamando potencial hidrogeniónico ou pH ao logaritmo do inverso de concentração hidrogeniónica, teremos para pH de uma solução de concentração hidrogeniónica  $C_{H^+} = 10^{-x}$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{C_{H^+}} = \log \frac{1}{10^{-x}} = x,$$

isto é, o potencial hidrogeniónico ou pH é, como sinal contrário, o expoente da potência de 10 que exprime a concentração do ião hidrogénio.

A temperatura de 18° o produto iónico da água, em equilíbrio de dissociação ( $\text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ), é

$$C_{H^+} \times C_{\text{OH}^-} = 10^{-14,14}.$$

Em solução neutra será:

$$C_{H^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7,07}.$$

As soluções ácidas cuja concentração é  $C_{H^+} > 10^{-7,07}$  terão valores de  $\text{pH} < 7,07$ . E, pelo contrário, nas soluções alcalinas será  $\text{pH} > 7,07$  (1).

---

(1) Maiores esclarecimentos sobre este assunto podem ver-se no livro do prof. A. BARBEIRO — *Química-Física*, vol. I, págs. 149 e 170.

## Escala de pH

Para medir a quantidade de iões de hidrogénio em uma solução existe a escala de pH definida por 14 unidades e respectivas fracções. Esta escala divide-se em cinco zonas de concentração, a saber:

1.<sup>a</sup> zona. — A de soluções de ácidos fortes que correspondem as maiores concentrações de iões de hidrogénio compreendida entre os valores de 0 a 3 de pH.

2.<sup>a</sup> zona. — Das soluções ácidas fracas correspondentes às concentrações menores de iões e compreendida entre os valores de 4 a 6 de pH.

3.<sup>a</sup> zona. — É a zona neutra ou de concentração média de iões de hidrogénio representada pelo valor 7 de pH.

4.<sup>a</sup> zona. — A das soluções alcalinas fracas, compreendendo soluções de concentração hidrogeniônica para valores de 8 a 10 de pH.

5.<sup>a</sup> zona. — A das soluções alcalinas fortes em que a concentração dos iões de hidrogénio é relativamente pequena, correspondendo aos valores de 11 a 14 de pH.

*Determinação do pH.* — São muitos os métodos que se utilizam para determinar o pH os quais se podem reunir nos três agrupamentos seguintes:

- a) Métodos químicos.
- b) Métodos colorimétricos.
- c) Métodos electrométricos.

a) *Métodos químicos.* — Estes não são de uso tão corrente. É pelas velocidades das reacções que o pH se determina por estes métodos, compreendendo-se, por consequência, a sua delicadeza de que resulta bastante dificuldade com a sua execução.

Em geral empregam-se os métodos colorimétricos quando o rigor da determinação não exige exactidão superior a 0,1 de pH. Quando esta reclamar que o pH não excede 0,01, então teremos de optar pelos métodos electrométricos.

Para determinar o pH nos produtos da mandioca, pesam-se 10 gramas de substância farinada ou um múltiplo deste peso, para um gobelet de 300 c.c., juntando, a seguir, para cada 10 gramas que se tomarem, 100 c.c. de água destilada à temperatura de 25° C. Não é indiferente qualquer temperatura visto esta influir na medida do pH, diminuindo-lhe o valor quando aquela se eleva. O conteúdo do gobelet agita-se vigorosamente, em redemoinho, de preferência com agitador mecânico, durante 30 minutos até que as particulas da farinha fiquem uniformemente suspensas e de modo a desaparecerem todos os grumos que se tenham formado. Esta operação efectua-se colocando o gobelet num termostato regulado a 25° C. e durante aquele mencionado tempo, depois do que se deixa repousar durante 10 minutos. No fim deste tempo decanta-se o liquido sobrenadante para um recipiente adequado e determina-se a concentração hidrogeniônica electrometricamente. Quando se determina o pH colorimetricamente não é preciso esperar 10 minutos, deitando-se o liquido da extracção depois dos 30 minutos, nos tubos de uma centrifuga, que se põe em movimento durante cinco minutos. Depois filtra-se o liquido centrifugado, dos tubos através de um filtro de papel endurecido, colocado sobre um funil de vidro, e recolhe-se o filtrado desprezando os primeiros cinco centímetros cúbicos que passaram. Toma-se o restante do liquido filtrado para a proveta, de um colorimetro e observa-se a cor correspondente ao pH colorimétrico. O liquido filtrado, no entanto, também se pode deitar no recipiente em que se fazem mergulhar os eléctrodos do aparelho electrométrico a utilizar.

b) *Métodos colorimétricos.* — Determinação. Efectua-se imediatamente a leitura da concentração hidrogeniônica por comparação conveniente com padrões colorimétricos de pH conhecido. Podemos utilizar, por exemplo, o colorimetro simples denominado *péhametro Hellige* (fig. 1) de cunha corada, que consiste num pequeno suporte metálico no qual se move verticalmente um cursor, com duas janelas que arrasta consigo duas provetas e por detrás do qual se fixa, num encaixe apropriado uma cunha com a escala corada correspondente às cores que definem o pH. Em uma das provetas deita-se água destilada, na outra o mesmo volume da solução a analisar, mistu-

rado com a quantidade de indicador mencionado à margem da cunha corada que se utiliza e cujo indicador se mede com uma pipeta graduada de vidro especial que acompanha o aparelho; ajusta-se o cursor, fazendo-o mover ao longo da escala colorimétrica da cunha até que, pelas janelas do referido cursor, se observe coloração igual, através das provetas. O aparelho tem uma cunha com escala universal que dá todas as unidades do pH de 0 a 11 e outras cunhas graduadas em décimos com as diversas zonas da escala de pH que se

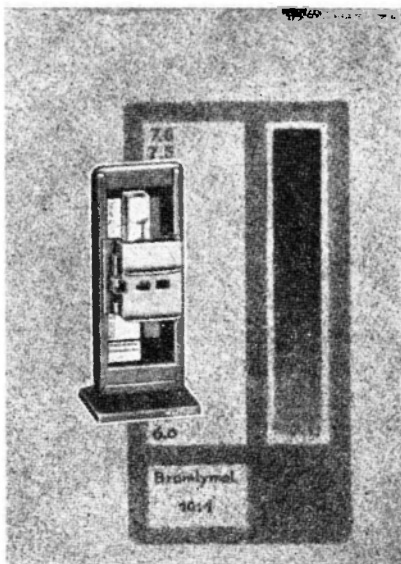


Fig. 1 — Pchametro Hellige

pretende determinar, cada uma das quais se emprega com o seu indicador apropriado que a respectiva cunha menciona assim como a quantidade a usar. Para o fim que estamos tratando os indicadores são: Azul de bromofenol (3,0 a 4,6); Vermelho de metilo (4,4 a 6); Vermelho de clorofenol (5,2 a 6,8); Azul de bromotimol (6 a 7,6).

c) *Métodos electrométricos.* — Na determinação por este processo perfilhamos o método electrométrico por titulação, utilizando o

aparelho ionométrico diferencial de quinidrona, de uma grande sensibilidade, precisão e simplicidade, de que E. BRÉMOND (fig. 2) se serviu para determinar o pH dos vinhos, não porque este seja idêntico ao das farinhas de mandioca, mas porque o dispositivo deste aparelho com reagentes apropriados se pode aplicar de modo a obter valores que não vão além de 8,0 de pH e, para as farinhas ou para

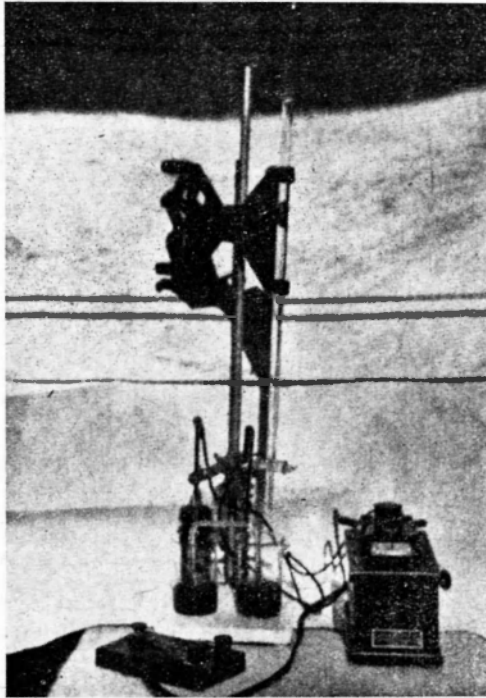


Fig. 2 — Aparelho ionométrico diferencial, modificado, de Brémond

as féculas de mandioca, em geral, não são precisos mais do que valores de pH compreendidos entre os limites de 4,5 a 7,0.

Para medir o pH por este processo temos de construir um aparelho dispondo do material seguinte:

1.º — Um suporte ao qual se ligam três pinças, uma que firma uma bureta de precisão, e cada uma das outras duas, um eléctrodo

de platina brilhante de  $\frac{1}{2}$  cm. de lado por 0,3 milímetros de espessura, convindo que estas dimensões em cada eléctrodo sejam o mais rigorosas que for possível.

2.º — Dois vasos ou gobelets de vidro neutro com a capacidade de 150 a 200 c. c.

3.º — Uma ponte de comunicação constituída por um tubo de vidro com 3 mm. de diâmetro interno recurvado em U de forma que os dois ramos se afastem de 15 cm., servindo para estabelecer a ligação entre os dois vasos e cujos ramos tenham o comprimento de 10 cm. Para o efeito desejado este tubo enche-se com uma geleia enquanto está quente, preparada pela maneira seguinte:

Macerar à temperatura de 60° a 70° C. 3 a 4 gramas de agar-agar, finamente cortado, em 50 a 60 c. c. de uma solução saturada de ClK, introduzindo-a no tubo até que este fique completamente cheio.

Deixa-se arrefecer e solidificar e guarda-se mergulhando as extremidades em uma solução de ClK. Sempre que seja preciso utilizar esta ponte, retiram-se as extremidades daquela solução, e limpam-se muito bem com papel de filtro, voltando novamente para o ClK depois de servirem.

No fim de muito tempo, se a ponte já não der passagem, cortam-se as extremidades do tubo a cerca de  $\frac{1}{2}$  cm. e renova-se-lhe o agar-agar.

4.º — Um galvanómetro de precisão (milivoltímetro de Leeds & Northrups) (1).

5.º — Um comutador de alavanca muito suave, para interromper o circuito a estabelecer por meio de fios condutores entre os eléctrodos e os bornes do galvanómetro.

*Reagentes:*

A) Para valores de pH inferiores a 3,97:

---

(1) E. BRÉMOND serviu-se de um electrómetro capilar.

- 1) Solução de ftalato ácido de potássio ( $C_6H_4.C_2O_4HK$ ) N/20, que se prepara tomando 10,207 gr. deste reagente para um litro de  $OH_2$  destilada.
- B) Para valores de pH compreendidos entre 3,97 e 5,80:
  - 1) Solução de  $(OH)Na$  N/5.
  - 2) » » ( $C_6H_4.C_2O_4HK$ ) N'20.
- C) Para valores de pH entre 5,80 e 8,0:
  - 1) Solução de  $(OH)Na$  N/5.
  - 2) » » monofosfato potássico  $PO_4H_2.K$  N/20 de pH=5,8 preparada com: 6,810 gr. de  $PO_4H_2K$  puro e seco; 18,6 c. c. de solução de  $(OH)Na$  N/5 e água destilada necessária para perfazer um litro.
- D) Para valores de pH entre 7,8 e 8,6:
  - 1) Solução de  $(OH)Na$  N/5.
  - 2) » mista de  $ClK$  e  $(OH)Na$  e ácido bórico preparada com 3,100 gr. de ácido bórico ( $BO_3H_3$ ) puro e cristalizado; 3,730 gr. de  $ClK$  puro e cristalizado, 13,05 c. c. da solução de  $(OH)Na$  N/5 e a quantidade de água destilada para totalizar o volume de um litro.

*Utilização do aparelho.* — Constituído o aparelho, deitam-se num dos vasos 20 c. c. da solução-tampão de pH conhecido e, no outro, 15 a 20 c. c. do líquido a examinar depois do tratamento a que se submeter a farinha ou a fécula conforme se disse anteriormente. Ligam-se os dois vasos por meio da ponte de agar-agar, ficando um ramo de cada extremidade do tubo em U mergulhado no líquido contido em cada vaso. Mergulham-se também os eléctrodos de platina que se ligam por fios condutores ao galvanómetro, tendo-se o cuidado de, previamente, acertar o zero antes de proceder à determinação.

Em ambos os vasos deitam-se, então alguns centigramas de quinidrona de modo a saturar os líquidos que aqueles contêm, mas um excesso deste reagente não prejudica os resultados, antes os beneficia.

Obtém-se assim uma pilha de concentração de dois eléctrodos a qual desenvolve uma corrente eléctrica que vai impressionar o

galvanómetro, obrigando a agulha a deslocar-se quando existe diferença de potencial entre eles, representativa da desigual concentração de iões de hidrogénio entre as respectivas soluções.

Verifica-se depois o circuito que acusa esta diferença, deixando passar a corrente e interrompendo-a de quando em vez com o comutador para se haver a certeza da sua passagem e confirmar-se o desvio da agulha do galvanómetro do qual se toma nota. Depois coloca-se numa bureta de precisão, o licor de  $\text{ClHN}/5$  ou  $(\text{OH})\text{Na } N/5$  por cima do vaso que contém a solução-tampão titulando-se esta solução com o licor da bureta de modo a equilibrar a diferença do potencial entre os eléctrodos, agitando ao mesmo tempo o vaso com o líquido que se está a titular. Durante esta fase da operação convém ligar e interceptar a corrente com o comutador. Quando a agulha do galvanómetro voltar ao zero está restabelecido o equilíbrio, toma-se nota do número de c. c. gastos e entra-se com estes nas tabelas I a IV, procurando o número de pH que lhe corresponde. Se não houver coincidência de números faz-se a interpolação necessária, ou, então, tomam-se outros reagentes para obter o resultado que se pretende.

Depois de nos servirmos do aparelho convém limpá-lo o melhor possível com o papel de filtro especialmente os eléctrodos de platina.

O processo que acabamos de expor é o ionométrico por titulação, contudo, o método electrométrico directo suplanta todos os outros. Para este fim usam-se aparelhos especiais com os eléctrodos que podem ser de hidrogénio, de antimónio, de quinidrona, de calomelanos, de vidro, etc.

Os mais usados actualmente são os de quinidrona, calomelanos e de vidro. Estes aparelhos têm a designação de *potenciómetros*, sendo um dos mais conhecidos e práticos o de Beckmann (fig. 3) de eléctrodo de vidro, que consta de um pequeno aparelho hemisférico de baterias secas, tubo de vácuo, galvanómetro, escala de leituras de pH com um dispositivo de compensação de temperaturas para se obter o pH à temperatura em que se faz a observação. Contém também outro dispositivo para a determinação dos fenómenos de oxi-redução (rH). A determinação com este aparelho é o mais simples que se pode conceber. Regula-se o aparelho para a



Para obter o valor do pH por meio Ionómetro diferencial de Brémond (a)

I		II		III		IV	
N.º cc. de ClH N/5 Junta-se 20 cc. de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> HK N/20	pH	N.º de cc. de (OH) Na N/5 Junta-se 20 cc. de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> HK N/20	pH	N.º de cc. de (OH) Na N/5 Junta-se 20 cc. de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> HK N/20	pH	N.º de cc. de (OH) Na N/5 Junta-se solução- -tampão de BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	pH
4,0	2,38	0,00	3,97	0,00	5,80	0,25	8,10
3,8	2,42	0,05	4,01	0,05	5,85	0,30	8,15
3,6	2,47	0,1	4,04	0,10	5,89	0,40	8,23
3,4	2,53	0,2	4,10	0,15	5,94	0,50	8,30
3,2	2,59	0,3	4,16	0,20	5,99	0,60	8,36
3,0	2,66	0,4	4,22	0,25	6,03	0,70	8,43
2,8	2,72	0,5	4,26	0,30	6,07	0,80	8,47
2,6	2,78	0,6	4,33	0,40	6,12	0,90	8,53
2,5	2,82	0,7	4,38	0,5	6,18	1,00	8,59
2,4	2,85	0,8	4,43	0,6	6,24		
2,3	2,87	0,9	4,47	0,7	6,29		
2,2	2,90	1,0	4,51	0,8	6,33	Se quisermos o pH de 7,8 até 8,03 empregando a solução - tampão de BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> tere- mos de gastar de 0,00 a 0,20 da solução de ClH N/5 em vez de (OH) Na N/5:	
2,1	2,94	1,1	4,55	0,9	6,37		
2,0	2,98	1,2	4,60	1,0	6,42		
1,9	3,01	1,3	4,64	1,1	6,46		
1,8	3,04	1,4	4,68	1,2	6,50		
1,7	3,08	1,5	4,71	1,3	6,54		
1,6	3,12	1,6	4,74	1,4	6,57		
1,5	3,16	1,7	4,77	1,5	6,61		
1,4	3,21	1,8	4,80	1,6	6,64		
1,3	3,25	2,0	4,88	1,7	6,68		
1,2	3,30	2,2	4,93	1,8	6,71		
1,1	3,34	2,4	4,99	1,9	6,74	0,00	7,8
1,0	3,38	2,6	5,05	2,0	6,78	0,05	7,85
0,9	3,43	2,8	5,11	2,2	6,84	0,10	7,91
0,8	3,47	3,0	5,18	2,4	6,90	0,15	7,97
0,7	3,51	3,2	5,25	2,6	6,96	0,20	8,03
0,6	3,57	3,4	5,32	2,8	7,03		
0,5	3,62	3,6	5,40	3,0	7,11		
0,4	3,69	3,8	5,49	3,2	7,18	Solução - tampão: E toda a solução em que se podem introduzir ou tir- rar iões de H por adição de um ácido ou basesem que haja modifi- cação apreciável do pH (G. Char- lot, Pág. 31).	
0,3	3,74	4,0	5,60	3,4	7,26		
0,2	3,81	4,1	5,65	3,5	7,30		
0,1	3,88	4,2	5,72	3,6	7,36		
0,0	3,97	4,3	5,80	3,7	7,42		
				3,8	7,46		
				3,9	7,58		
				4,0	7,60		
				4,1	7,68		
				4,2	7,77		
				4,3	7,90		
				4,4	8,01		

Obs. — Utilizando 40 cc. das soluções-padrões em vez de 20 cc. ter-se-á também de dobrar os volumes de ClH e (OH) Na N/5 para que os valores de pH não mudem.

Se quisermos verificar a exactidão do título de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>HK N/20. Tomam-se 20 cc. desta solução, junta-se-lhe 1,25 cc. de (OH) Na N/5 para obter o equilíbrio com uma solução-padrão Michaëlis de pH = 4,62 a qual consta do seguinte:

( água destilada pertazer o volume  
 Acido acético C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> N = 100 cc. ) 500 cc. Juntar-lhe um pouco de  
 Soda cáustica (OH) Na N = 50 cc. ) cânfora para conservar a solução  
 durante bastante tempo.



temperatura ambiente, acerta-se a escala do pH com o zero do galvanómetro, utilizando uma solução de pH conhecido. Substitui-se esta solução pela que se pretende determinar o pH e lê-se na escala o valor que lhe corresponde. Convém operar rapidamente ligando e

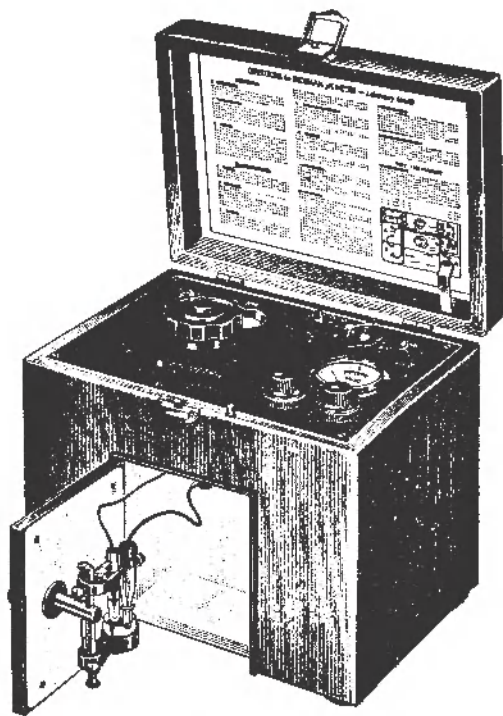


Fig. 3 — Laboratory Model G, Beckmann  
pH Meter

desligando a corrente que faz oscilar os eléctrodos e a agulha do galvanómetro, tendo o cuidado de os lavar muito bem com água destilada, de cada vez que se mergulharem nos líquidos em que estamos a efectuar a determinação. Não devemos também esquecer que esta manipulação é muito delicada, requerendo a maior atenção, cuidados e, até, isolamento.

### 5) Análise química

A análise química tem a maior importância para a apreciação e caracterização de qualquer farinha e, conseqüentemente, para avaliar as qualidades das farinhas de mandioca e seus derivados.

Esta análise compreende as determinações da humidade, acidez, cinza total e insolúvel no ClH a 10 0/0, a alcalinidade da cinza; o azoto e as substâncias azotadas (protides), o extracto etéreo ou gordura (lipides), e as substâncias hidrocarbonadas (glucides), ou sejam, principalmente o amido e dextrinas que, na prática, se contam por diferença; o ácido cianídrico como determinante essencial, a que, por isso mesmo se deu maior desenvolvimento; e, por último, a pesquisa dos desnaturantes e matéria corante estranha.

*Humidade.* — Determina-se em 5 gramas de substância, em cápsula de porcelana, ou, melhor, em frasco de tara com tampa esmerilada ou também em cápsula normal de platina. Secam-se na estufa de SOXHLET durante 1/2 hora a 105° C, ou na de ar quente à mesma temperatura até obter duas pesagens iguais, o que se consegue mais ou menos no fim de hora e meia a duas horas em estufa bem regulada. A perda de peso referida a 100 gramas do produto, representa a humidade.

*Acidez.* — Esta determinante dá ideia do estado de conservação da farinha que se analisa. Efectua-se tomando 5 gramas de farinha para um frasco de rolha esmerilada e capacidade adequada, ou 25 gramas, tratando-se de fécula, com 25 c. c. de álcool de 90°, ou (5 × 25) c. c. do mesmo álcool, conforme indicam os métodos Officiais de Análises Portugueses para as farinhas de trigo. Deixam-se em maceração de um dia para o outro. Separam-se 10 c. c., ou (10 × 5) = 50 c. c. do extracto alcoólico perfeitamente límpido, titulam-se com (OH) Na N/40 usando a tintura de curcuma como indicador. Exprimem-se os resultados em SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> referidos a 100 gramas de substância.

*Cinza total.* — Obtém-se em 5 gramas do produto rigorosamente pesado em cápsula de platina, queimando primeiramente à chama de um bico de bunzen até reduzir a carvão, incinerando depois em mufla eléctrica à temperatura de 550° C. até que o conteúdo da cápsula

fique claro. A cinza assim obtida, pesa-se e refere-se o peso a 100 gramas de substância.

*Cinza insolúvel no ClH a 10 0/0.* — Determina-se a cinza como anteriormente, tomando a mesma porção de substância, a qual se trata depois por 10 c. c. de uma solução de ClH a 10 0/0 aquecendo-a aproximadamente durante 5 a 10 minutos em balão de erlenmeyer sobre placa de amianto, filtrando em seguida o líquido através de um filtro de cinza conhecida. Lava-se o filtro de preferência com água destilada até não dar reacção ácida, seca-se o filtro, com o resíduo insolúvel, calcina-se, arrefece-se e pesa-se. Desconta-se o peso da cinza do filtro, referindo-se também o resultado a 100 gramas de substância.

*Alcalinidade da cinza.* — Este doseamento tem muita influência sobretudo nas farinhas de mandioca que se destinam à indústria da cerveja aonde também podem ter aplicação. Os resíduos celulósicos da mandioca são ricos em sais minerais que tamponificam o meio, dificultando a acidez dos mostos e prejudicam o fabrico e conservação da cerveja, pelo que, a alcalinidade da cinza quando elevada, indica a necessidade de tratamento prévio, de lavagens das mesmas farinhas, às quais se devem submeter antes de se exporem ao trabalho da sacarificação pelo malte.

Procede-se à determinação da alcalinidade, depois de obtida a cinza pelo processo já indicado a qual se transporta para um balão de erlenmeyer de 200 a 250 c. c. com o auxílio de um esguicho, empregando cerca de 25 a 30 c. c. de água destilada; seguidamente adicionam-se 20 c. c. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10, levam-se à ebulição durante cerca de 15 a 20 minutos, e a lume brando, sobre rede de amianto. Findo este tempo, titula-se o líquido imediatamente com  $(\text{OH})\text{Na}$  N/10, utilizando a fenolftaleína como indicador. A diferença entre o número de c. c. do ácido empregado e a da soda que se gastou multiplicada por 0,0069 dá-nos a alcalinidade expressa em  $\text{CO}_3\text{K}_2$ . Também se pode exprimir o resultado em  $\text{CO}_3\text{Ca}$  mas, neste caso, o factor de conversão é  $\approx 0,0050$ . Faz-se também o cálculo em relação a 100 de substância.

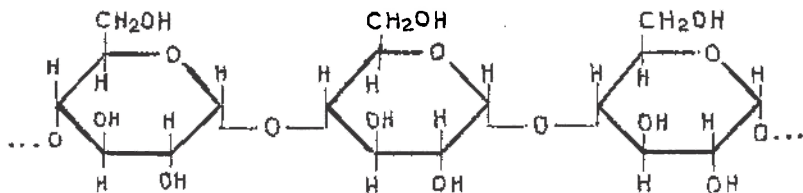
*Azoto total.* — Nesta dosagem segue-se o método de KJELDHAL-ULSCH, tomando um a dois gramas de substância e operando com 20 c. c. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado ( $D = 1,84$ ) e deixa-se atacar durante

uns 20 minutos, depois do que se lhe juntam 5 gramas de  $\text{SO}_4\text{K}_2$ , para abreviar a operação, continua-se depois o ataque até o líquido ficar incolor o que acontece, em geral, no fim de duas horas. Recolhe-se o destilado em 20 c. c. de licor de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10. A diferença entre o número de c. c. de licor de  $(\text{OH})\text{Na}$  N/10 gastos na titulação e os 20 c. c. do ácido empregado, utilizando o Vermelho do Congo como indicador, multiplicando por 0,0014, dá o azoto total, o qual se refere a 100 gramas do produto. Este número assim determinado multiplicado por 6,25 dá as substâncias azotadas.

*Gordura (extracto etéreo).* — Tomam-se 10 gramas de substância que se deitam num casulo ou alvéolo de papel de filtro apropriado, secam-se na estufa do ar quente, durante duas horas e levam-se a extrair num aparelho de Soxhlet durante 10 horas, ou deixam-se em maceração de um dia para o outro em éter anidro no receptáculo do mencionado aparelho, e, em seguida, procede-se à extração durante  $\frac{1}{2}$  hora. Decorrido este tempo seca-se o residuo extraído que ficou no balão levando-se à estufa, insuflando-o de vez em quando com uma corrente de ar quente até à eliminação completa dos vapores do éter. Arrefece-se no exsicador, pesa-se, desconta-se a tara do balão referindo o peso a 100 gramas do produto original.

*Amido.* — É sem dúvida o componente mais importante das farinhas de que estamos tratando.

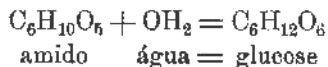
O amido é um produto de reserva proveniente da assimilação do  $\text{CO}_2$  nos cloroplastos das células verdes da planta, complexo a que segundo a concepção teórica de HAWORT se atribui a fórmula seguinte (1):



(1) Com cerca de 20 anéis glucosídicos agrupados como na fórmula de constituição da maltose — MANOZZI e PRATOLONGO — Pág. 38.

No doseamento deste componente podem utilizar-se os métodos seguintes:

a) *Método de conversão directa por hidrólise ácida* o qual se costuma representar pela equação química



em que 100 partes de glucose correspondem a 90 partes de amido (1).

A hidrólise ácida do amido data de 1811 época em que foi descoberta por KIRCHHOFF e desde então até hoje muitos investigadores se têm preocupado em determinar quais as melhores condições em que aquela se deve operar para obter a transformação total do amido em glucose. Recentemente A. LEMANN et P. DIDRED (Contes Rendues. Acad. Sci. Paris Aout 1950) têm-se dedicado ao estudo dessas condições parecendo que esta hidrólise depende:

Da natureza e processo de fabrico a que o amido a analisar tenha sido submetido.

Da quantidade de substância a empregar na hidrólise e da natureza e concentração do ácido com a qual se opera.

Da regularidade da temperatura do banho-maria e do tempo em que se efectua a hidrólise.

Do pH do meio ácido em que a hidrólise se realiza tendo este influência preponderante no seu resultado final.

Aqueles cientistas assim o verificaram trabalhando com o amido de arroz do Saigão, fabricado pelo processo alcalino, neutralizado e desembaraçado das substâncias azotadas gordura e celulose, concluindo que a hidrólise deste amido se produzia integralmente quando partindo da centésima parte do peso molecular do constituinte  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  em glucose anidra e tratado pelo ClH N/1 (pH = 0,11), em banho-maria fervente, de temperatura sensivelmente constante durante 50 minutos.

---

(1) O factor de conversão da glucose em amido é  $\frac{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5}{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{162}{180} = 0,91$  ou mais simplesmente 0,90, que se adopta universalmente.

Seguindo esta técnica o doseamento do amido de mandioca efectua-se como segue:

*Determinação.* — Tomou-se o peso de  $\frac{C_3H_{10}O_5}{100}$  para um balão

de erlenmeyer de 250 c. c., juntaram-se-lhe 50 c. c. de ClH N/1, adaptou-se ao balão com esta mistura um tubo refrigerante de um metro de comprimento, introduzindo-se o balão num banho-maria fervente durante 50 minutos.

Paralelamente e ao mesmo tempo deve-se efectuar um ensaio empregando a mesma quantidade de amido e de ClH N/1, verificando se o pH inicial tem o valor de 0,11 e se o mantém durante a operação. É conveniente também observar, após seis minutos de aquecimento, se o amido se solubilizou, e, seguida e gradualmente, se tornou opalescente para depois se clarificar deixando um pequeno depósito; e, no final da reacção, cuja solução deve ficar clara, notar se fica amarelo-clara ou amarelo-ouro, se fica escura ou, ainda, se há formação de depósito enegrecido. Não se deve prolongar o tempo da hidrólise para além dos 50 minutos para evitar perdas de substância, pelo que findo este tempo, arrefece-se o conteúdo do balão à temperatura ambiente, transvasa-se para um balão aferido de 200 c. c. ou de 250 c. c., depois leva-se até quase à neutralização com (OH)Na N/1, defeca-se, se houver necessidade disso, preenche-se o volume do balão até à marca, filtra-se, determina-se a glucose em uma parte alíquota do filtrado, usando qualquer processo, de determinação do açúcar redutor. Em geral, segue-se o método volumétrico de LANE (1); ou, então, o método de BERTRAND («A Kling», pág. 261-Tomo IV). O valor do amido exprime-se em glucose ou em amido multiplicando o primeiro valor encontrado pelo factor de conversão 0,9.

b) *Método de conversão não hidrolítica por desagregação em meio ácido e por precipitação do amido no álcool.*

1) *Método de RASK.* — Toma-se um grama de substância para um tubo de uma centrífuga, junta-se-lhe um grama de areia lavada

---

(1) Sobre o assunto consultar «O Auxiliar do Analista», págs. 221 a 239, da autoria do Engenheiro Agrónomo MANOEL PACHECO DE AZEVEDO.



pelo ácido clorídrico, mistura-se convenientemente e deita-se éter no tubo até cobrir completamente esta mistura. Agita-se tudo muito bem durante um minuto, centrifuga-se e decanta-se separando a parte líquida proveniente desta operação. Repete-se a manipulação para atenuar as dificuldades na filtração devido às impurezas que mais tarde poderiam aparecer, a qual se torna desnecessária quando se trata de analisar amidos.

Ao resíduo que fica, juntam-se 2,5 c. c. de  $\text{OH}_2$  e 0,25 de solução de  $(\text{OH})\text{Na}$  N/1. Quinze minutos depois acrescentam-se 5 c. c. de álcool metílico diluído com 25 c. c. de água; agitar para misturar bem e centrifugar, depois do que também se separa o líquido alcoólico e se extrai. O resíduo que fica no tubo lava-se por duas vezes com 10 c. c. de álcool diluído e finalmente três vezes com água. Com este resíduo forma-se uma massa compacta mas de modo que não fique com grumos. Utilizam-se 20 c. c. de água para transvasar o resíduo do tubo para um balão de 100 c. c. aferido, ao qual seguidamente se juntam 20 c. c. de  $\text{ClH}$  concentrado e perfaz-se o volume com o  $\text{ClH}$  a 21 % (ácido de  $\text{RASK}$ ), utilizando também este ácido para lavar bem o tubo da centrifuga e depois de agitar o balão com o seu conteúdo, filtra-se este através de uma placa filtrante IG 3 ou IG 4, lavando-se o melhor possível até não haver vestígios de ácido.

Medem-se 50 c. c. do filtrado com uma pipeta para um gobelet de 200 c. c., contendo 110 a 115 c. c. de álcool de 96 %, agitando sempre o líquido à medida que aquela se vai esgotando. Forma-se, então um precipitado gluconoso que se deixa depositar parcialmente. Centrifuga-se tudo durante 10 minutos para separar bem o líquido do precipitado. O resíduo lava-se muito bem com álcool de 70 % em volume e duas vezes com álcool de 96 % para deslocar os últimos vestígios do ácido, tendo o cuidado de misturar muito bem o resíduo com o álcool de cada vez que se procede à lavagem.

É essencial que o tempo que decorre entre a adição do ácido e a precipitação do amido com o álcool, não exceda 35 minutos para evitar a hidrólise do amido que poderia falsear os resultados.

O resíduo final passa-se para o cadinho de placa filtrante, previamente tarado, empregando o álcool de 96 % lava-se com éter etílico e seca-se na estufa a 40° C. durante 10 a 15 minutos. Depois eleva-se a temperatura a 130° C. Arrefece-se e pesa-se até

obter o peso constante. Faz-se o cálculo para 100 grs. da substância analisada.

2) *Método gravimétrico de Woods. Reagentes.*

Solução de sulfocianeto de potássio . . . . .	40 0/0
Etanol de. . . . .	96 0/0

*Determinação.* — Aquecer 5 gramas da amostra finamente pulverizada durante duas horas a 50° C. ou 60° C. misturando ao mesmo tempo com 50 c.c. da solução de sulfocianeto de potássio a 40 0/0.

Centrifugar durante 3 minutos e decantar a solução clara.

Precipitar o amido com um volume duplo de álcool etílico, centrifugar e lavar com diversas porções de álcool e, finalmente, com um pouco de água fria.

Filtrar, secar, pesar até peso constante e referir o peso a 100.

c) *Métodos de conversão do amido com o auxílio de polarímetros.*

Estes métodos são bastante expeditos, práticos e dão resultados muito aproximados. Têm o inconveniente de ser preciso utilizar aparelhagem óptica de custo elevado e de que nem sempre se pode dispor.

Na aplicação destes métodos, em geral, trabalha-se com os polarímetros; mas tanto se pode operar com estes aparelhos como com os sacarímetros sendo preciso, no entanto, com estes últimos converter a leitura dos graus sacarimétricos em graus polarimétricos.

Nas determinações efectuadas operou-se com um sacarímetro SCHEMIDT e HENSCH, de escala internacional com iluminação de lâmpada de sódio de 5893 Å de comprimento de onda, que o Laboratório Químico-Fiscal do Porto adquiriu recentemente (fig. 4).

Os métodos polarimétricos são muito semelhantes variando com a concentração do ácido a utilizar, com o tempo de actuação do mesmo ácido e sua natureza, com a qualidade e quantidade do defecante e ainda com o aparelho de que nos servimos. Aquele que experimentamos com melhores resultados foi o método polarimétrico indicado por WATTIEZ STERNON e o método de LINTNER também seguido no Laboratório.

*Método de WATTIEZ STERNON.*—Misturar num almofariz 2,5 gramas de amido finamente pulverizado, desembaraçado de hidratos de carbono solúveis por sucessivas lavagens, com 10 c. c. de  $\text{OH}_2$  destilada. Juntar 10 a 15 c. c. de  $\text{ClH}$  concentrado ( $D = 1,19$ ). Deixar em repouso durante  $\frac{1}{2}$  hora, a frio, tempo mais que suficiente para se efectuar a degradação do amido. A solução obtida defeca-se com 5 c. c. da solução de fosfomolibdato de sódio a 4 0/0.

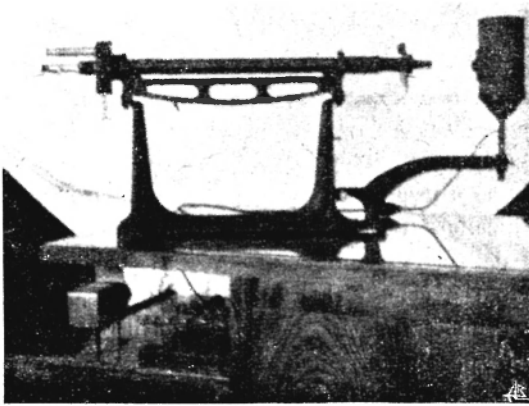


Fig. 4 — Sacarímetro de Schemidt e Hensch, adquirido pelo Laboratório em 1951

Perfaz-se o volume de 100 c. c. por meio de  $\text{ClH}$  a 25 0/0. Filtra-se e polariza-se, sem demora, em tubo de 200 mm.

A percentagem de amido é dada pela fórmula :

$$(I) \quad p = \frac{100 \times a}{L \times [\alpha]_D^{20}} \times P$$

em que  $p$  = percentagem de amido no produto analisado.

$a$  = leitura do desvio em graus e décimos de grau.

$L$  = comprimento do tubo em decímetros.

$[\alpha]_D^{20}$  = Poder rotatório específico do amido sacarificado.

$$P = \frac{100}{y}$$

Sendo  $y$  o peso da substância utilizada no doseamento, a fórmula (I) converte-se em:

$$(II) \quad p = \frac{100 \times a}{2 \times 195,4} \times 40$$

visto que

$$\frac{P}{y} = \frac{100}{2,5} = 40.$$

*Método de LINTNER.* — Este autor manda triturar 5 gramas de substância com 20 c. c. de  $\text{OH}_2$ , a frio. Depois misturar-lhe 40 c. c. de  $\text{ClH}$  concentrado, deixando repousar durante 30 minutos. Passado este tempo o produto assim tratado, deita-se para um balão de 200 c. c. utilizando o  $\text{ClH}$   $D = 1,125$ . Juntam-se-lhe 10 c. c. de uma solução de ácido fosfotúngstico a 4 0/0, perfaz-se o volume do balão até à marca com o  $\text{ClH}$  de  $D = 1,125$ . Em seguida filtra-se e determina-se imediatamente a rotação, no filtrado, em tubo de dois decímetros, visto à luz do sódio.

A percentagem do amido determina-se também pela fórmula:

$$(III) \quad X = \frac{4000 \text{ (desvio polarimétrico)}}{L \times [\alpha]_D^{20}}$$

em que

$$4000 = \frac{(200 \text{ c. c.})}{5 \text{ gr.}} \times 100.$$

$L$  = comprimento do tubo em decímetros.

$[\alpha]_D^{20}$  = o poder rotatório específico do amido tomando para comparação ou como padrão, neste caso, o de batata.

$X$  = a percentagem do amido.

No caso de utilizarmos um sacarímetro e partindo de 5 gramas de substância para 200 c. c. para uma leitura de  $24^{\circ},4$  sacarimétricos, tomando 195,4 como poder rotatório específico da batata (SIDERSKY, pág. 284) e sabendo que um grau do círculo do polarímetro é igual a  $2^{\circ},88850$  da escala internacional de

açúcar (P. LEFÈVRE, pág. 12), aplicando a fórmula (I) e exemplificando, teremos:

$$X = \frac{4.000 \times \frac{24,4}{2,88850}}{2 \times 195,4} = 86,8 \text{ de amido.}$$

Aplicando a fórmula (I) ou (II) à determinação do amido de mandioca pelos métodos indicados utilizando o sacarímetro do Laboratório, obtivemos para X o valor de 84,9 em amido. Determinando este pelo método de RASK encontrou-se o valor médio de 84,8 sendo o valor do mesmo amido por diferença igual a 85,1, isto é, descontando para 100 a humidade, cinza, protides, lipides e celulose, o que demonstra a eficácia destes métodos.

No Brasil determina-se a fécula pelo processo de E. EWERS oficializado pelo Governo Federal por Decreto n.º 12.278, de 22 de Abril de 1943. F. A. COBBEIA e G. G. FRAGA JÚNIOR, *Tecnologia da mandioca*, págs. 215-216, de que nos foi dado conhecimento também pelo Ilustre Prof. Sr. Dr. LUIZ DE FARIA, do Rio de Janeiro, o qual transcrevemos:

«Agitam-se, com regularidade cinco gramas de substância preparada (peneira de meio milímetro) com 25 c. c. de ácido clorídrico a 1,124 (para substâncias secas) ou 0,4215 % (para substâncias verdes), em balão de 100 c. c. e limpa-se o gargalo do mesmo com outros 25 c. c. do mesmo ácido; o balão assim preparado é colocado em banho-maria fervente, durante 15 minutos, tendo-se o cuidado de agitar levemente durante os três primeiros minutos. Após o decurso do periodo de aquecimento, junta-se água fria até cerca de 90 c. c. resfriando-se imediatamente, em água corrente a 20° C., clarifica-se com molibdato de sódio ou de amónio (1), completando-se com água a 100 c. c., filtra-se o polariza-se.»

«Paralelamente, é feita a correcção dos não amiláceos que interferem na leitura polarimétrica, da seguinte maneira: dez gramas de

---

(1) Esta solução é preparada completando-se a 100 c. c. com água, um balão calibrado que, contenha 16,4 gr. de molibdato de amónio ou 17,2 gr. de molibdato de sódio.

farinha são colocadas em balão de erlenmeyer, juntamente com 100 c. c. de ácido clorídrico, o qual é deixado em digestão durante vinte e quatro horas agitando-se frequentemente; após a filtração, retiram-se 50 c. c. que são passados para o balão calibrado de 100 c. c. o qual é levado ao banho-maria, seguindo-se, então, o mesmo processo precedente.

Sendo  $(a - a')$  a diferença entre as duas leituras e  $L$  o comprimento em decímetros, do tubo, a fracção abaixo nos dá a percentagem de fécula na amostra analisada:

$$\frac{100 (a - a') \cdot 20}{(\alpha_D^{20}) \cdot L}$$

O valor adoptado para a rotação específica do amido foi de 202,0.»

Aplicado este método no Laboratório comparado com os métodos polarimétricos anteriormente expostos depois de convertermos os graus polarimétricos em graus sacarimétricos, por não dispormos do primeiro aparelho, obtiveram-se resultados muito aproximados.

O método não indica a quantidade do reagente defecante mas trabalhou-se, separadamente, com 0,5 c. c. de cada um dos reagentes aconselhados, concluindo-se ser melhor aplicar o molibdato de sódio, porque o molibdato de amónio corava o filtrado com cor amarela-esverdeada.

Na correcção dos amiláceos que interferem observou-se o desvio de um décimo de grau sacarimétrico de diferença entre as duas leituras efectuadas. O método foi aplicado em preparações moidas de crueiras secas.

São muitos os métodos indicados para a determinação do amido e bastantes as modificações introduzidas assim como os investigadores que há mais de 140 anos procuram desvendar a verdadeira fórmula de constituição do amido sem que até hoje o tenham conseguido, pelo que o rigor dos resultados a que os mesmos se referem é apenas aproximado. Descrevemos por isso aqueles que nos pareceram mais acessíveis e de melhor execução prática.

Há ainda os métodos de conversão mista por hidrólise enzimática seguida de hidrólise ácida e os métodos enzimáticos com enzimas

seleccionadas extraídas dos próprios tubérculos, frutos e sementes que contêm amido de reserva em bastante quantidade, estes últimos com grande aceitação na desintegração do amido e no seu desdobramento em amilose e amilo-dextrina, procurando-se conhecer a proveniência e qualidade pelas quantidades dos dois polisacaridos que desdobram de conformidade com a maneira de actuar dessas enzimas. Não podemos ocupar-nos destes métodos recentes por considerarmos menos útil, pelo menos, por enquanto, a sua utilização nos produtos derivados da mandioca, e sem que se tenha feito mais luz sobre o assunto, pois nos falta também muito tempo, pela sua transcendência, para nos servirmos deles.

Estuda-se também a possibilidade de identificar a natureza dos amidos pela observação e confronto dos espectros de difracção que os mesmos apresentam aos raios X e, modernamente, já se aplica este processo para verificar as tapiocas fabricadas com outras féculas como seja a fécula da batata. Estamos convencidos, no entanto, que estes métodos estão ainda muito longe de se poderem aplicar nos nossos Laboratórios.

*Dextrinas.* — São produtos intermediários do amido e da maltose quando se desagrega o amido. São compostos amorfos, coloidais que não dão origem a derivados característicos. Podem considerar-se como complexos de transição. São solúveis na água. As soluções aquosas da dextrina precipitam pelo álcool.

*Determinação.* — Tratando-se de farinhas de mandioca convém operar com 25 gramas de substância e, de féculas, apenas com 10 gramas.

A quantidade indicada introduz-se num balão aferido de litro juntam-se-lhe 800 c. c. de  $\text{OH}_2$  destilada, deixa-se em maceração durante quatro horas, agitando o balão de vez em quando. Findo este tempo, completa-se com água o seu volume até à marca. Homogeneizar e deixar em repouso durante duas horas. Decantar ou sifonar uma parte do líquido sobrenadante; adicionar um pouco de terra de infusórios e filtrar sobre pressão por um funil de BUCHNER. Verificar pelo lugol se existe amido solúvel neste filtrado.

Hidrolisar 100 c. c. do filtrado obtido adicionando 10 c. c. de  $\text{ClH}$  ( $D = 1,125$ ) levando a banho-maria durante duas horas. Arrefecer, neutralizar ligeiramente e defecar com o sub-acetato de

chumbo, precipitando o excesso do reagente pelo sulfato de sódio (1 ou 2 c. c. do primeiro para 2 ou 4 c. c. do segundo). Posto isto, passado mais ou menos um quarto de hora, completar o volume de 150 c. c. e filtrar. Com este filtrado titular 5 c. c. do licor de FEEHLING diluído para 100 c. c. de água destilada seguindo o método de LANE.

Multiplicando o resultado por 0,9 referindo-o a 100 gr. de substância original obtém-se a dextrina existente. Descontar o amido solúvel quando este existir.

Determinação da dextrina na presença do amido :

*Reagentes :*

Solução de iodo N/10.

Álcool de 95 %.

Solução de acetato de potássio a 10 % para 100 c. c. de álcool de 50 % em volume.

*Determinação.* — Num gobelet ou em cápsula de porcelana de capacidade apropriada (150 c. c.) empasta-se um grama de substância com 5 c. c. de água fria. Juntam-se-lhe 100 grs. de água quente e leva-se tudo à ebulição suave durante 30 minutos. Seguidamente deita-se o seu conteúdo para um balão aferido de 200 c. c. lavando muito bem o recipiente com água e preenche-se o volume até à marca.

Tomam-se 20 c. c. da solução para um balão graduado de 100 c. c., juntam-se-lhe 2 c. c. da solução N/10 de iodo, perfazendo o volume até à marca com a solução alcoólica do acetato de potássio. Depois agita-se o balão, deixa-se repousar durante 5 minutos e filtra-se o seu conteúdo.

Tomam-se 50 c. c. do filtrado e evaporam-se até obter apenas 3 a 4 c. c. do líquido, deixa-se arrefecer e precipita-se a dextrina com 100 c. c. de álcool de 95 %. Seca-se e pesa-se na estufa. Refere-se o peso a 100 gr. da substância.

Nas tapiocas convém investigar a *amilo-dextrina* produto inicial da primeira fase da degradação do amido e que comprova que aquelas não provêm da cozedura de farinhas de mandioca as quais não acusam semelhante reacção característica, portanto, de todas as tapiocas propriamente ditas.

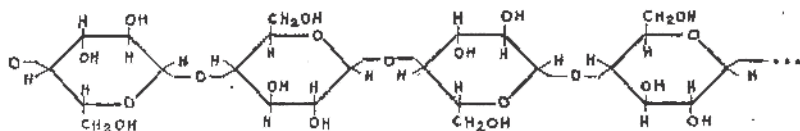
A reacção da amilo-dextrina ou da caracterização dessa cozedura efectua-se tomando um grama de tapioca que se agita com



cinco c. c. de  $\text{OH}_2$  destilada durante alguns minutos. Depois centrifugam-se para separar os grânulos de amido. Ao líquido que se obtém adiciona-se lentamente o reagente de BUCHARDAT (licor de iodo) que dá a reacção característica da amilo-dextrina solúvel.

*Celulose.* — Outro complexo que a planta também constitui para se robustecer e formar o seu arcaboço de suporte e protecção agregado a outros hidratos de carbono incrustados de substâncias mine-rais e cujo valor se designa por celulose bruta.

Este heterosídeo modernamente representa-se por uma cadeia de elos hexagonais alternados de  $\alpha$  e  $\beta$  glucose unidos por átomos de oxigénio:



O método que seguimos na estimativa da celulose é o de BEL-LUCI indicado nos métodos oficiais de análise italianos para determinar a celulose nas farinhas de trigo, o qual se baseia na insolubilidade deste componente quando tratado por uma mistura de ácido acético e ácido nítrico e cuja mistura tem a propriedade de dissolver os restantes componentes da farinha.

*Determinação.* — Num balão destinado a sacarificações de capacidade de 100 c. c. com rotação para se adaptar um tubo de refluxo, ou refrigeração, de um metro de comprimento por cinco milímetros de diâmetro, introduzem-se antecipadamente 45 c. c. de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  de 80 % em peso e 4,5 c. c. de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado ( $D = 1,40$ ). Juntam-se-lhe 2 gramas de farinha de mandioca ou 4 gramas de fécula, não importando que se formem grumos visto desfazerem-se com a ebulição. Coloca-se o balão com o tubo adaptado em banho de areia ou sobre placa de amianto, aquecendo-o e levando o líquido à ebulição de modo a não carbonizar a substância, ou que esta não fique colada às paredes do balão. Mantém-se a ebulição aproximadamente durante 20 minutos a  $1/2$  hora, procurando também evitar a saída de vapores pelo tubo refrigerante. Convém de quando em vez imprimir uma agitação rotativa ao balão para evitar a aderência de quaisquer partículas de encontro às paredes do mesmo.

Findo este tempo filtra-se a quente por um cadinho de placa filtrante ( $IG_3$ ) e lava-se com a mistura ácida (5 c. c.), com um pouco de água quente (25 c. c.), com álcool (20 c. c.) e finalmente também com cerca de 20 c. c. de éter; e continua-se a lavagem com água quente até desaparecer quase por completo o cheiro do ácido acético. Durante esta lavagem, se a filtração for demorada, pode-se destacar a celulose aderente ao fundo, do cadinho, com uma vareta de vidro recurvada e achatada na ponta, tendo também o cuidado de a lavar sobre o mesmo cadinho após a utilização.

O residuo celulósico assim obtido vai à estufa durante uma hora a  $105^\circ C.$  deixa-se arrefecer, seca-se em exsiccador e pesa-se. Subtraem-se as cinzas insolúveis no CIH obtendo-se assim o valor da celulose pura, que se refere depois a 100 gramas da substância empregada. Com esta operação bem conduzida pode observar-se ao microscópio a película celulósica que se destacou do fundo do cadinho para identificação da sua estrutura onde se distinguem perfeitamente os vasos pontuados dos tecidos do liber do tubérculo da mandioca. Este processo tem-se seguido no Laboratório do Porto, com resultado, para desvendar a mistura de farinhas de mandioca nos pães de trigo.

*Observação.* — Quando houver muitos doseamentos de celulose a efectuar pode-se preparar o reagente misturando 90 c. c. de  $NO_3H$  concentrado com o ácido acético necessário para completar o volume de um litro, empregando em cada ataque um máximo de 25 a 50 c. c. deste reagente conforme a maior ou menor quantidade de celulose que se prevê encontrar.

*Caracterização da matéria corante estranha.* — Não há possibilidade de efectuar todas as reacções características do azul de metilene sobre as particulas muito pequenas do desnaturante que aparecem e por vezes difíceis de isolar.

Geralmente para o conseguir procede-se pela maneira seguinte:

1) *Acção do  $SO_4H_2$  concentrado.* — Tomam-se uma ou mais pontuações na ponta de uma agulha de microscopia e transportam-se para uma gota de  $SO_4H_2$  concentrado que se deita em uma cápsula de porcelana pequena ou em uma placa e observa-se a coloração a qual deve virar ao verde.

2) *Acção do  $Cl_2 Sn$ .* — Tomam-se algumas pontuações na ponta da agulha ou lança de microscopia que se extraem da farinha estendida em camada delgada sobre uma folha de papel lustroso, e collocam-se num fragmento de papel de filtro sobre um vidro de relógio ou cápsula de porcelana. Deita-se-lhe por cima uma gota de cloreto estanhoso ácido, a 10 0/0, que descora imediatamente, a frio, as pontuações azuis do azul de metilene.

#### Ensaio das manchas coradas.

Colocar um filtro redondo sem dobras sobre uma placa de vidro. Humedecê-lo bastante com uma solução de tanino. Salpicar o filtro assim tratado com a farinha suspeita de conter desnaturante de modo que esta fique uniformemente distribuída. Aparecendo uma mancha azul bem nítida, comprime-se esta com precaução com a polpa do dedo indicador de modo a pôr a partícula corada em contacto com o papel mas por forma que este se não rasgue. Quando o papel estiver bem tingido desembaraça-se do excesso da farinha que contém. Seca-se e lava-se com água. A mancha resiste então a acção desta lavagem; resistirá menos se fizermos a lavagem com álcool, mas, se empregarmos o ácido acético, desmontar-se-á imediatamente a cor.

*Pesquisa do azul de ultramar nos amidos de mandioca.* — O azul de ultramar é o silico sulfato de alumínio potássio e sódio, corante mineral natural, ou de fabrico artificial por calcinação prolongada de uma mistura de kaolino enxofre e carbonato de sódio. O azul de ultramar contém principalmente alumínio e enxofre.

Utiliza-se este corante para dar melhor aspecto à fécula de mandioca promovendo o aparecimento de uma coloração um pouco anilada e brilhante.

O azul de ultramar é estável com os alcalis mas decompõe-se facilmente pela acção do ácido clorídrico diluído, libertando ácido sulfídrico; basta portanto o ácido clorídrico para o evidenciar. Outra característica deste corante consiste em não descorar por calcinação.

Por conseguinte para o reconhecer nas farinhas ou nos amidos de mandioca, separa-se este corante por decantação em tubos de ensaio ou em funis de separação, agitando-os com água, e, o resíduo azul, que se obtém, trata-se pelo ClH diluído, o qual se descora despreendendo  $SH_2$ , se for constituído por azul de ultramar. Tratando

uma parte deste resíduo pelo amoníaco obtém-se um precipitado branco. Calcinando este resíduo mantém a cor azul depois da calcinação.

*Investigação do cobre.* — As tapiocas podem conter cobre. Para investigar este metal, calcinam-se 10 gramas de substância e trata-se uma parte das cinzas pelo ácido nítrico diluído e filtram-se. Ao filtrado juntam-se umas gotas de amoníaco. Uma cor azul indica a presença de Cu.

À outra parte do filtrado das mesmas cinzas juntar ferrocianeto de potássio em meio acético e, neste caso, obtém-se uma cor escura, que confirma a existência do cobre.

#### MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A INVESTIGAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO CIANÍDRICO NAS FARINHAS DE MANDIOCA

Tem a maior importância a investigação do ácido cianídrico nos produtos derivados da mandioca destinados à alimentação humana, porquanto a extrema toxicidade deste ácido constitui imperativo para que a sua presença não seja de aconselhar, pois não é difícil extrair o ácido cianídrico nesses alimentos que o contêm.

Como se trata de um produto extremamente volátil basta a lavagem e maceração na água e o aquecimento regulados para o evolverem. Mas o calor, a não ser que seja excessivo, não destrói, por si, só, o efeito da «Manihotoxina» que lhe dá origem, pois é necessário que haja também hidrólise, e, esta não é instantânea, convindo saber quando se completou e, conseqüentemente, quando desapareceu por completo o desenvolvimento do ácido cianídrico.

#### ENSAIOS QUALITATIVOS

Na investigação qualitativa deste ácido podem utilizar-se diversos ensaios e papéis reagentes, conhecidos pelos nomes dos autores que observaram as propriedades químicas e reacções que as caracterizaram a saber:

a) *Reacção de Schoeubein.* — Baseia-se esta reacção, que, como as que seguem, foram ensaiadas no Laboratório Químico-Fiscal do

Porto, na maneira como o CNH se combina com os sais de cobre para formar um cianeto-cuproso-cúprico pondo em liberdade oxigénio segundo a equação química :



É portanto o oxigénio que se desprende o qual oxida a resina de GUAIACO ou a benzidina, contidos numa tira de papel de filtro suspensa, produzindo-lhe mudanças de coloração mais ou menos intensas conforme as transformações a que esta fixação dá lugar.

Opera-se pela maneira seguinte :

Faz-se actuar o ácido cianídrico que se evola da farinha de mandioca, disposta em maceração no fundo de um balão de ERLIENMEYER para o recinto atmosférico do mesmo balão, em cuja atmosfera se suspende uma tira de papel de filtro da largura aproximada de um centímetro, embebida numa solução de sulfato de cobre a 0,1 0/0, a qual se deixa secar previamente, para depois se impregnar com a tintura alcoólica fresca da resina de GUAIACO a 2 0/0 e que novamente se enxuga para se utilizar em seguida.

O balão pode ter a capacidade de 300 c. c. contendo 15 gramas de farinha de mandioca e 50 c. c. de água conforme a experiência feita no Laboratório.

Suspende-se a tira de papel prendendo-a de encontro às paredes do gargalo do balão com a rolha com que se tapa, de modo a não tocar naquelas nem no líquido que contém a mandioca e observa-se, de um dia para o outro, a coloração que o papel vai tomando. À medida que se desenvolve o ácido cianídrico o papel toma a cor azul cada vez mais acentuada.

Após quatro horas de actuação, collocando o balão em banho-maria a 40° C., notou-se que o papel azulou no fim deste tempo.

b) *Reacção de Thierry.* — Fundamenta-se nas mesmas propriedades da reacção anterior utilizando do mesmo modo o sulfato de cobre a 0,1 0/0, e substitui-se a resina de GUAIACO por uma solução alcalina em meio alcalino de fenolftaleína, descorada por redução do zinco, em cuja solução se mergulha a tira do papel de filtro, a qual, depois de seca, avermelha em presença do CNH.

O segundo reagente para este ensaio prepara-se pelo modo seguinte:

Fenolftaleína . . . . .	2 gramas
Potassa cáustica . . . . .	20 »
Agua . . . . .	100 »

Aquecer, juntar em seguida 10 a 15 gramas de Zn em pó; quando o líquido entrar em ebulição, uns momentos, até que descobre completamente, filtrar e guardar em frasco contendo granalha de Zn.

Maneira de operar: Efectua-se nas mesmas condições do ensaio anterior, verificando-se que a reacção não tinha grande sensibilidade, aparecendo a cor vermelha quase sempre no fim de 48 horas, succedendo também que avermelhavam as partes da tira do papel que ficava por fora do balão e, a coloração destas, manifestava-se muito antes do que aquela que ficava na parte de dentro. Por isso, esta reacção não é de aconselhar para as farinhas de mandioca porque nela intervêm o amoniaco, o cloro, o bromo e o ozono, tal qual como interveio a atmosfera do Laboratório.

c) *Reacção de Gastaldi*. — Procede-se com a tira de papel de filtro impregnada com acetato de benzidina e acetato de cobre.

Preparação do reagente a empregar:

Ácido acético glacial 4,3 c. c.

Aquecer em banho-maria até 50° C., em seguida juntar 0,5 gr. de benzidina mantendo temperatura a 50° C. e depois juntar 19 c. c. de água.

A 25 c. c. da solução indicada juntar 2 c. c. da solução a 3 % de acetato de cobre.

Mergulham-se as tiras do papel de filtro no reagente assim preparado, secam-se ligeiramente, e, acto contínuo, applicam-se conforme se descreveu para as reacções anteriores.

Este ensaio applicado no Laboratório em confronto com os anteriores, e, em igualdade de circunstâncias, só depois de 24 horas é que acusou a reacção positiva azulando o papel de acetato de cobre benzidina. Como o anidrido sulfuroso impede a efficácia desta reacção, não é de aconselhar o emprego deste processo, pela difficuldade que há em eliminar o SO<sub>2</sub>, como diz RENÉ FABRE.

d) Como modificação do *método anterior* existe *outra reacção* proposta pelos professores WENZER e GUTZEIT:

Reagentes:

Acetato cupro-benzidínico

Solução A):

Acetato cúprico . . . . .	2,8	grs.
Ácido acético concentrado . . . . .	2,0	»
Água destilada . . . . .	1.000,0	»

Solução B):

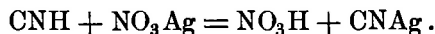
Solução saturada de acetato de benzidina	475	c. c.
Ácido acético concentrado . . . . .	2,0	grs.
Água destilada . . . . .	525,0	c. c.

Misturar na ocasião do emprego partes iguais de A) e de B) e operar como anteriormente.

O anião  $\text{CN}^-$  produz uma viragem azul na tira do papel de filtro que se faz embeber na mistura indicada.

Esta reacção requer ausência de Cl.

e) *Reacção proposta e adoptada pelo « Department of Scientific and Industrial Research » vermelho do Congo e nitrato de prata.* — Esta reacção baseia-se no fenómeno químico traduzido pela equação seguinte:



O ácido cianídrico combina-se com o catião  $\text{Ag}^+$  formando cianeto de prata resultante da dupla decomposição que se dá, e, o ácido azótico, que se origina e liberta, vai azular o vermelho do Congo.

Reagentes:

Solução aquosa do vermelho do Congo	0,5	‰
Solução de nitrato de prata puro. . . . .	0,5	‰

Técnica seguida: Tomam-se as tiras de papel de filtro e embebem-se na solução do vermelho do Congo. Deixam-se secar, mergulham-se a seguir na solução do nitrato de prata e secam-se ao abrigo da luz.

Esta reacção é muito sensível (0,012 mgr./1000) mas tem o inconveniente de se comportar perante os gases ácidos para com o vermelho do Congo do mesmo modo que o ácido cianídrico.

Como sabemos que nas mandiocas não existem estes vapores ácidos além do ácido cianídrico, quando em bom estado de conservação, o que houve o cuidado de verificar, a mesma reacção pode utilizar-se com segurança, neste caso, porque, além da sensibilidade que revelou, também é muito expedita, visto que no fim de quatro horas já se manifesta a cor azul sobre a tira de papel de filtro com o vermelho do Congo e com muita nitidez.

f) *Reacção de Carey Lea:*

Reagente:

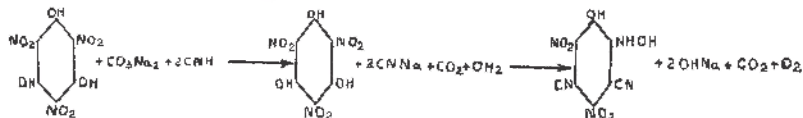
Sulfato ferroso amoniacal . . . . .	1 gr.
Nitrato de urânio . . . . .	1 »
Água . . . . .	250 grs.

Misturar um mesmo número de gotas de reagente ao líquido cianurado e observar a coloração vermelha que se obtém com a presença do CNH.

Este ensaio dispensa o papel de filtro em tiras, no entanto tivemos ocasião para verificar a sua fraca sensibilidade, aplicado nas farinhas de mandioca que revelaram o CNH com as reacções anteriormente experimentadas. Não convém empregá-lo nas mandiocas pelo que nos abstermos de mais considerações a seu respeito.

g) *Reacção de Grignard.* — O seu autor partindo do ácido pícrico em meio alcalino verificou que com o ácido cianídrico se formava um complexo denominado isoporpurina.

A equação química, que serve para explicar esta reacção pode indicar-se conforme segue:





Este método de investigação do CNH vem descrito a pág. 303 dos *Annales des Falsifications et des Fraudes Alimentaires* relativos a 1916.

*Reagente picrossódico.* — Preparação: Dissolver a quente 1 gr. de ácido pírico em 100 c. c. de água destilada, juntar antes do arrefecimento completo 10 gramas de carbonato de sódio cristalizado.

Mergulhar tiras de papel de filtro de um cm. de largura nesta solução muito alcalinizada, as quais, depois de impregnadas, se deixam secar bem.

Maneira de operar: A 15 gramas de farinha de mandioca ou qualquer dos seus derivados em que se queira investigar o CNH, transportados para um balão de ERLEMEYER de 300 c. c. de capacidade, juntam-se 50 c. c. de água destilada. Agita-se tudo muito bem. Deixa-se repousar. Rolha-se o balão suspendendo junto à rolha uma tira de papel de filtro embebida no reagente picrossódico. Se o papel no fim de doze horas não tiver modificado a coloração amarela para a alaranjada ou vermelha é porque não existe o CNH.

Pode antecipar-se o seu efeito levando o balão a banho-maria a 30° ou a um termostato, aparecendo a coloração aproximadamente no fim de quatro horas.

A reacção de GIBIGNARD conhece-se desde 1906 (E. THORPE), que foi quando o autor a empregou para se certificar da existência do ácido cianídrico entre os produtos da hidrólise dos glucosídeos. É uma reacção de grande sensibilidade acusando 0,000002 gr. de CNH no fim de 24 horas. É de todas as que se mencionam neste trabalho, e, para o fim nele indicado, considerada como mais específica; por isso, o Laboratório do Porto da Inspeção Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, há bastantes anos que a utiliza nas farinhas de mandioca para pesquisar o CNH. Contudo a do verme-lho do Congo com o nitrato de prata nada lhe fica a dever.

#### MÉTODOS QUANTITATIVOS

Qualquer dos processos que se tenham em vista na investigação do ácido cianídrico, quando se trata de produtos alimentares, sempre que aquela o revele convém proceder-se ao seu doseamento quantitativo.

I — O método de análise quantitativo que seguimos para a determinação do ácido cianídrico nas farinhas de mandioca consiste no seguinte:

Tomam-se 20 gramas de farinha de mandioca; introduzem-se num balão de litro com cerca de 100 c. c. de água destilada, o qual se liga a um aparelho destilatório com arrastamento de corrente de vapor de água (fig. 5), dispondo de um refrigerante apropriado com

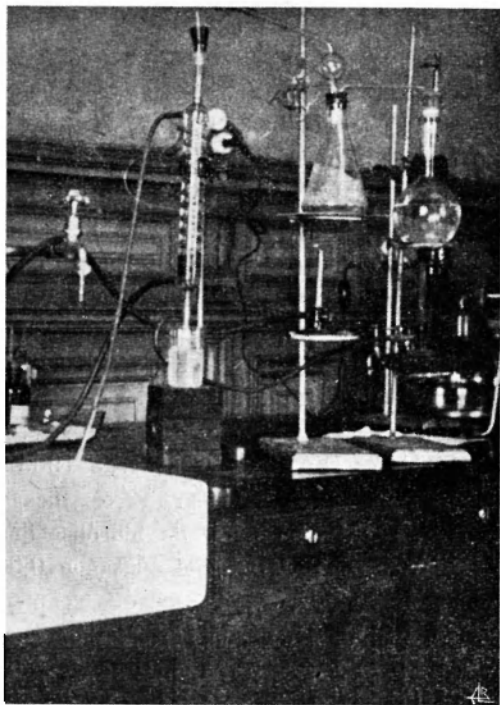


Fig. 5 — Aparelho destilatório com gerador de vapor para a determinação do CNH

tubo abdutor que conduza o líquido destilado ao fundo de um gobelot, de forma alta de 150 c. c. de capacidade, contendo 20 c. c. de água destilada adicionada de 10 a 15 c. c. de amónia.

Mantém-se a farinha em maceração de um dia para o outro, no balão ligado ao aparelho montado, ou pelo menos, durante um período mínimo de 12 horas.

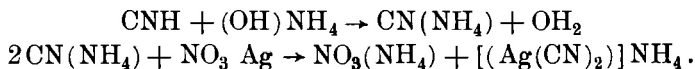
Há quem indique deitar umas gotas de clorofórmio antes de fechar o balão e também juntar um pouco de emulsina ou acidificar ligeiramente a farinha de mandioca para auxiliar o desdobraimento do glucosídeo. Por experiência própria julgamos desnecessária a sua adição.

No dia seguinte e por um dispositivo com válvula de segurança que se adapta à rolha do balão, juntam-se mais 100 c. c. de água destilada para evitar o empapamento da farinha, e, em seguida, faz-se arrastar o CNH deste balão por uma corrente de vapor gerado em outro balão que também faz parte do aparelho destilatório. Esta corrente de vapor tem que ser moderada, principalmente no começo da destilação, para evitar o arrastamento da espuma que se desenvolve.

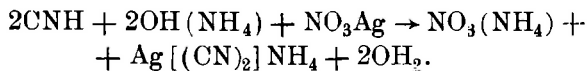
Quando o líquido destilado atingir o volume de 100 a 125 c. c. no gobelet que o está recebendo, pode ficar-se seguro de que, todo o ácido cianídrico foi destilado; contudo, se quisermos ser mais rigorosos pode-se recorrer a um tubo de ensaio no qual se recebem algumas gotas do destilado saído do refrigerante e junta-se-lhe uma gota de água iodada a 2 ‰. Se o líquido ficar amarelo-claro é porque já não há ácido cianídrico para destilar.

Seguidamente, toma-se o líquido destilado, juntam-se-lhe umas gotas de uma solução indicadora de iodeto de potássio, preparado na ocasião, na proporção de  $\frac{1}{5}$  e titula-se com um licor de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/10 (17 gramas de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  para o volume de 1.000 c. c. com água destilada).

As reacções que se passam explicam-se pelas equações químicas seguintes:



de que resulta



Donde se conclui que duas moléculas de CNH reagem com uma de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  para formarem o complexo cianogénico de prata

amoniacal, ou sejam 54 gramas de ácido cianídrico para 170 gramas de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ .

Utilizando uma solução decinormal deste último reagente 1 c.c. corresponde a 0,0054 gramas de CNH ou a 0,0052 gramas de CN.

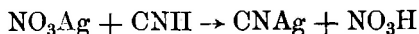
Os métodos de análise americanos (Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists — Sixth Edition — 1945) — indicam para o ácido cianídrico proveniente da hidrólise dos glucosídeos de sementes e outras substâncias alimentares congêneres, os dois processos quantitativos de análises seguintes:

II — *Método por titulação ácida.* — Deitar num balão de Kjeldhal de 800 c. c. 10 a 20 gramas de substância pulverizada de modo que atravesse um peneiro de malha de seda n.º 20. Juntam-se-lhe 100 c. c. de água destilada e deixam-se macerar à temperatura do ambiente durante o espaço de duas horas. Acrescentar mais 100 c. c. de água, destilar em corrente de vapor recolhendo o destilado em 20 c. c. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,02N acidificado com um c. c. de  $\text{NO}_3\text{H}$ .

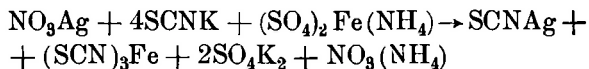
Antes de proceder à destilação dispõe-se o aparelho de modo a que a extremidade do refrigerante mergulhe um pouco abaixo do nível do líquido no recipiente que contém a solução de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/50. Conduz-se a destilação até obter um volume de 150 c. c. de destilado, o qual se filtra através de um cadinho de Gooch ou de placa filtrante. Lavam-se tanto o cadinho como o recipiente com um pouco de água e aproveita-se o filtrado, junto com esta, para titular o excesso do nitrato de prata que passou na lavagem com o licor de sulfocianeto de potássio 0,02 N, usando o alúmen de ferro  $[(\text{SO}_4)_2\text{FeNH}_4 + 12\text{OH}_2]$  como indicador.

Neste processo desenvolvem-se os fenómenos que se explicam pelas equações químicas seguintes:

Fase 1.<sup>a</sup> — Precipitação do  $\text{CNAg}$ :



Fase 2.<sup>a</sup> — Determinação do excesso de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ :



em que 1 c. c. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/50 corresponde a 0,54 miligramas de CNH, visto que a mesma quantidade de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/10 equivale a 2,7 miligramas daquele ácido.

*Observação.* — Quando a precipitação da prata termina, a primeira gota de SCNK vai formar o sulfocianeto férrico  $(\text{SCN})_3\text{Fe}$  que cora a solução de vermelho, isto é, o sulfocianeto férrico só se forma depois da conversão de todo o  $\text{NO}_3\text{Ag}$  em SCNAg, e, como o primeiro destes compostos formados dá à solução a cor avermelhada, assinala assim o final da reacção.

III — *Método por titulação alcalina.* — Colocam-se 10 a 20 gramas da substância a analisar num balão de 800 c. c., substância esta primeiramente preparada de modo a atravessar o peneiro de seda n.º 20, portanto convenientemente pulverizada.

Acrescentam-se-lhe 200 c. c. de água e deixa-se hidrolisar durante duas a quatro horas. A hidrólise deve efectuar-se com o balão devidamente ligado ao aparelho de destilação montado antecipadamente.

Destilar depois em corrente de vapor até 150 a 160 c. c. recolhendo o destilado em solução de  $(\text{OH})\text{Na}$  (0,5 gr. para 5 c. c. de  $\text{OH}_2$ ). Proceder à titulação do destilado ou, então, o que é preferível, diluí-lo para o volume de 250 c. c. e titular uma parte alíquota do volume indicado. Acrescentar 8 c. c. de  $(\text{OH})\text{NH}_4$  6N e 2 c. c. da solução de IK a 5% e proceder à titulação com o  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/50. O final da reacção reconhece-se pela turvação permanente que se produz no líquido titulado, observando-se melhor em fundo escuro.

A equação química



dá-nos a conhecer que 1 c. c. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/50 é igual a 1,08 miligramas de CNH.

Estes dois últimos métodos indicados não são mais expeditos do que o primeiro e apresentam as mesmas dificuldades.

Julgamos insuficiente o tempo de duas a quatro horas para a hidrólise do glucosídeo da mandioca pois que, notámos nos ensaios qualitativos, que só no fim de quatro horas é que o CNH começa a manifestar a sua presença. Com efeito, determinando-se o ácido cianídrico, numa crueira, pelos métodos anteriormente descritos, no fim de quatro horas de contacto da farinha com a água, à temperatura do ambiente, e no fim de 24 horas, encontraram-se os números seguintes:

QUADRO IV

Tempo decorrido	CNH expresso em miligramas		
	Método seguido no Laboratório do Porto	Métodos americanos	
		A) Titulação ácida	B) Titulação alcalina
Depois de 4 horas . . . .	10,8 0/0	7,30 0/0	8,1 0/0
» » 24 » . . . .	24,3 0/0	22,4 0/0	24,8 0/0

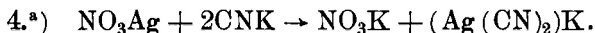
Donde se conclui portanto que, no doseamento quantitativo do CNH, seja qual for o método a adoptar, só depois das 24 horas passadas ou de deixar o produto de um dia para o outro em maceiração na água e ligado ao aparelho em que se faz a destilação com corrente de vapor de água, é que se deve destilar e titular o líquido em que se recebeu o destilado, que contém todo o ácido cianídrico que se desprende, e não no fim de duas a quatro horas, cujo desdobramento não tem tempo para se realizar completamente.

IV — Na determinação quantitativa do CNH pode também seguir-se o método de LIÉBIG-DÉNIGÈS modificado por TH. FELLEMBERG indicado no «Manuel Suisse des Denrées Alimentaires» — Pág. 109.

E também um método de titulação alcalina o qual se interpreta pelas reacções seguintes:

- 1.<sup>a</sup>)  $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{CNK} \rightarrow \text{CNAg} + \text{NO}_3\text{H}$ .  
 2.<sup>a</sup>)  $\text{CNAg} + \text{CNK} \rightarrow (\text{Ag}(\text{CN})_2)\text{K}$ .  
 3.<sup>a</sup>)  $(\text{Ag}(\text{CN})_2)\text{K} + \text{NO}_3\text{Ag} \rightarrow \text{NO}_3\text{K} + 2\text{CNAg}$

de que resulta:



Quando se titula o líquido com o  $\text{NO}_3\text{Ag}$  forma-se o  $\text{CNAg}$  (1.<sup>a</sup>) que se revela pela formação de um precipitado branco, o qual começa por se dissolver no excesso de  $\text{CNK}$  existente no seio do líquido titulado, formando o complexo de cianeto de prata e potássio  $(\text{Ag}(\text{CN})_2)\text{K}$  (2.<sup>a</sup>) que é solúvel.

Depois de todo, o cianogéneo que se libertou se ter convertido em cianeto de prata e potássio, continuando a titulação com  $\text{NO}_3\text{Ag}$  produz-se uma turvação permanente por se formar o  $\text{CNAg}$  (3.<sup>a</sup>).

Da equação (4.<sup>a</sup>) deduz-se que:

Uma parte do  $\text{CNAg}$  corresponde a  $2\text{CN}$ .

A técnica deste método consiste no seguinte:

#### *Reagentes:*

Hidróxido de potássio a . . . . .	1 0/0
Solução de $\text{IK}$ a . . . . .	10 0/0
Ácido fosfórico a . . . . .	10 0/0
Amoníaco a . . . . .	10 0/0

Solução de nitrato de prata contendo 3,40 gr. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  por litro ( $\text{NO}_3\text{Ag N}/50 = 3,40$  gr. 0/00).

*Determinação.* — Introduzir num balão de litro 25 gramas de substância moída e 150 c. c. de água à temperatura do ambiente deixando ficar de um dia para o outro.

Juntar 10 c. c. de ácido fosfórico a 10 0/0 e destilar com precaução 100 c. c. em corrente de vapor de água, servindo-nos de uma alonga que mergulha num recipiente contendo 10 c. c. de hidróxido de potássio a 1 0/0. Juntar ao destilado algumas gotas de  $\text{IK}$  e 1 c. c. de amoníaco a 10 0/0. Titular com muita regularidade até à

permanência de uma turvação. Como o amoníaco decompõe rapidamente o ácido cianídrico, esta titulação tem que ser imediata.

Cada c. c. de  $\text{NO}_3\text{Ag N}/50$  empregado representa 1,08 miligramas de CNH (4).

Qualquer dos métodos anteriormente mencionados se pode adoptar quando se pretenda determinar o CNH nos produtos derivados da mandioca porquanto, partindo de uma solução de CNK a 1 o/oo e ensaiando cada um dos métodos de per si, operando-se em cada um deles com 50 c.c. da mesma solução correspondente a 0,05 gramas de CNK, ou seja um valor teórico de 20,77 miligramas de CNH, obtiveram-se os resultados que seguem:

QUADRO V

Métodos de análise	Número de c. c. gastos na titulação	Factor químico	Miligramas de CNH
I	3,8 c.c. de $\text{NO}_3\text{Ag N}/10$ . . . . .	$\times 5,4$	20,52
II	$(50-12,5) = 37,5$ de $\text{NO}_3\text{Ag N}/50$ . . .	$\times 0,54$	20,25
III	18,8 c.c. de $\text{NO}_3\text{Ag N}/50$ . . . . .	$\times 1,08$	20,30
IV	19,3 c.c. de $\text{NO}_3\text{Ag N}/50$ . . . . .	$\times 1,08$	20,84

Donde se conclui que os valores encontrados nestes métodos ensaiados se aproximam muito do valor teórico do CNH contido na solução de que nos servimos, excedendo apenas em 7 centésimos do miligrama aquele que se encontrou no último dos métodos experimentados.

Ora o método I difere do IV em virtude do emprego do  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , na substituição do amoníaco pelo hidróxido de potássio e do  $\text{NO}_3\text{Ag N}/10$  pelo  $\text{NO}_3\text{Ag N}/50$ .

(4) O autor do método reduz o valor da equivalência dos miligramas de CNH de 0,54 para 0,5 e manda por consequência empregar 3,144 de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  por litro em vez de 3,40 gr., para igualar com aquela quantidade de CNH que não lhe corresponde, pois que a 0,54 de CNH equivalem a 1,7 gr. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ .



Seguindo o método II, em meio ácido, talvez se reconheça melhor o final da reacção, contudo tratando-se de um método indirecto, como é, torna-se mais trabalhoso e complicado para os laboratórios menos apetrechados.

Em III, cujo método assenta no mesmo princípio que aquele que estamos habituados a seguir (I), substitui-se o  $(OH)NH_4$  pelo  $(OH)Na$  e titula-se com o  $NO_3Ag$  N/50 em vez de se efectuar a titulação com o  $NO_3Ag$  N/10. Talvez daí resulte mais rigor analítico, no entanto também há o inconveniente em reconhecer a nitidez do final da precipitação por maior diluição dos reagentes.

Utilizando estes métodos no doseamento do CNH nas farinhas de mandioca, os resultados obtidos são ainda muito aproximados mas um pouco mais afastados do que os confirmados com a solução-padrão de CNK. (Ver quadros IV, V e VI). Este facto pode ter a sua explicação no distribuir das partículas que contêm a manihotoxina, ao homogeneizar a amostra, visto aquela não se encontrar uniformemente dispersa, mas desigualmente localizada e acumulada na parte externa e interna do tubérculo e em quantidade pequena, ou nula, na sua parte média, como tivemos ocasião de observar.

Pelos motivos expostos e reconhecendo-se, na prática, que o método I é o mais simples, requerendo os outros métodos mais cuidados e atenção sem que ofereçam maior interesse, o Laboratório Químico-Fiscal do Porto tem optado por este método que segue há bastantes anos pois não vemos grande vantagem em aplicar os métodos oficiais de análise americanos, tanto mais que estes os apresentam também a título de ensaios experimentais.

No entanto continuamos a afirmar que todos eles se podem empregar com as precauções que a técnica laboratorial aconselha, contanto que se deixe efectuar o desdobraimento do glucosídeo, durante um período de 24 horas, para haver maior certeza de que todo o ácido cianídrico se libertou.

Mereceu-nos particular atenção o ensaio qualitativo assim como o doseamento quantitativo do ácido cianídrico nas farinhas de mandioca, por terem em tempo aparecido, no mercado, farinhas de pau destinadas à alimentação humana, com desprendimento deste gás tóxico, considerado como mortal quando atinge o peso de 0,05 grammas. Procurou-se sempre evitar o seu consumo alimentar desde que

as mesmas farinhas o revelassem, pois que durante muitos anos se analisaram no Laboratório Químico-Fiscal do Porto muitas farinhas alimentares importadas, especialmente do Brasil, com a designação de «farinhas de pau» e «farinhas de água», sem que tivessem revelado a mais pequena percentagem de ácido cianídrico, e somente as «crueiras», raízes da mandioca cortadas é que o continham.

Também as farinhas mais grosseiras de fabrico caseiro importadas da nossa província ultramarina de Angola analisadas no mencionado Laboratório, não indicaram quaisquer vestígios de desprendimento de derivados cianogénicos conforme se poderá verificar no quadro VI.

Ainda quanto ao ácido cianídrico nas farinhas de mandioca e acerca da toxicidade das farinhas de mesa ou de pau e farinhas de água procedentes de diversas regiões do Brasil a Ex.<sup>ma</sup> Dr.<sup>a</sup> D. Maria Luísa Belfort Bethlen, em um comunicado que faz na «Revista da Sociedade Brasileira de Química, conclui que estas farinhas são inócuas por inexistência de glucosídeos cianogenéticos, opinião esta que está de acordo com as nossas investigações realizadas nas farinhas de mandioca que importamos do mencionado país.

QUADRO VI

Análises de <farinhas de pau> provenientes da indústria caseira da Província Ultramarina de Angola vindas de Luanda, em princípios de 1950, pelo vapor <Rovuna>

Número do boletim de análise	Determinantes físico-químicas						Humidade	Acidez	Cinza		Azoto	N > 6,85	Gordura	Amido	Dextrina (pesquisa)	Celulose	Ácido clorídrico
	Aspecto	Cor	Aroma e sabor	Tacto	Ensaio no CCl <sub>4</sub>	Exame microscópico			Total	Insolúvel no ClH a 10 %							
5.613	De farinhas de pau grossas.	Amarela.	Sui generis.	Aspecto.	Resíduo abundante.	Características do tubérculo da manihot.	14,33	0,042	2,28	0,58	0,30	1,87	0,25	77,37	Positiva	3,40	Nulo
5.614							15,58	0,049	2,34	0,70	0,30	1,87	0,19	76,90	»	3,12	»
5.615							15,45	0,080	2,36	0,70	0,32	2,00	0,18	77,21	»	2,80	»
5.616							15,52	0,052	2,37	0,48	0,30	1,87	0,11	78,43	»	2,70	»
5.617							14,80	0,098	2,34	0,47	0,30	1,87	0,25	78,29	»	2,45	»



## QUADRO VII

**Resultado da aplicação dos métodos qualitativos e quantitativos  
ensaiados em quatro amostras de farinhas de mandioca**

Determinantes	A	B	C	D	Observações
Humidade . . . . .	13,19	13,62	13,00	12,96	Figurando os ensaios qualitativos pelos sinais ×, em número de um a quatro, confirma-se que, a reacção de Grignard pelo reagente picrossódico assim como o da utilização do papel vermelho do Congo, são os que oferecem maior sensibilidade, ficando em segundo lugar a reacção de Schoeubein.
Acidez . . . . .	0,04	0,03	0,036	0,036	
Cinza total . . . . .	0,6	1,0	1,22	1,16	
Azoto . . . . .	0,25	0,28	0,23	0,21	
Substâncias azotadas (N × 6,25) . . . . .	1,56	1,75	1,43	1,31	
Gordura . . . . .	0,41	0,36	0,27	0,32	
Amido . . . . .	82,38	82,17	82,93	83,30	
Celulose . . . . .	1,40	1,10	15,1	0,95	
Dextrina . . . . .	-0-	-0-	-0-	-0-	
Ácido cianídrico: . . . . .	—	—	—	—	
1) Ensaio qualitativos:					
a) Reacção de Schoeubein . . . . .	××××	××	××××	××	
b) Reacção de Thierry . . . . .	××	×	×××	×	
c) » » Gastaldi . . . . .	×	-0-	×	-0-	
d) » » Weyer et Gutzeit . . . . .	-0-	-0-	-0-	-0-	
e) Reacção de Department of Scientific and Industrial Research . . . . .	×××××	××××	××××	××××	
f) Reacção de Carey Lea . . . . .	-0-	—	-0-	-0-	
g) Reacção de Grignard . . . . .	×××××	××××	××××	××××	
2) Doseamentos quantitativos em mgr.					
I) Método seguido no Laboratório . . . . .	13	10	12	9,50	
II) Método de titulação ácida . . . . .	13	11,70	9,45	10,0	
III) Método de titulação alcalina . . . . .	12,5	11,0	12,0	10,6	
IV) Método de Dénigés (1). . . . .	—	—	—	—	

(1) Este método verificado em outras farinhas deu sempre maiores resultados, 0,3 miligramas para mais, comparados com os métodos de titulação alcalina restantes, e 0,45 miligramas para mais, comparado com o de titulação ácida.

## VI

**Nomenclatura dos produtos da mandioca**

São muitos os produtos derivados da mandioca que têm larga aplicação no sustento do homem e dos animais.

O principal valor da mandioca como alimento reside no teor do amido que esta planta, essencialmente feculenta, como se viu, acumula na sua raiz. Existem já hoje variedades privilegiadas, que, por cultura e selecção aperfeiçoadas doseiam 35 a 40 % deste glucídeo nos tubérculos frescos, não admirando que se proceda à sua escolha com o fim de obter maior quantidade de amido, assim localizado, embora as restantes partes da mesma planta se possam utilizar como pasto.

É um pouco confusa a classificação dos produtos comerciais que provêm da mandioca, dependendo muitíssimo, essa classificação, das diferentes regiões produtoras do globo, América, África e Ásia, dos mercados que os distribuem e dos países consumidores.

*Mandioca, crueira, Conac ou conaque, farinha de mandioca, polvilho, moussache, fécula ou amido de mandioca e tapioca*, tais são as designações mais genéricas por que são conhecidos os referidos produtos. Comummente também o nome de mandioca se torna extensivo às ararutas assim como a outras plantas congêneres: *Maranta arundinácea* L., *Curcuma angustifolia* Roxb., *Canna edulis* Edw., *Dioscorea sativa* L., etc.

*Crueira* (1), é o nome que entre nós tem a raiz da mandioca descascada, seca e cortada em fragmentos de maiores ou menores dimensões. Importa-se neste estado em sacos de linhagem de 50 a 110 quilogramas, ou a granel, descarregando-se nos cais das nos-

---

(1) O termo «crueira» no Brasil tem um significado diferente do nosso, pois que representa os pedaços de casca e parte das raízes que não foram nos raladores e de que se faz a farinha para animais depois de torrados e moídos. *Juvenal M. Godey Fecularia e Amidonaria*, pág. 13.

sas Alfândegas, e vinda principalmente dos centros produtores de África e Brasil.

A crueira assim definida (art.º 4.º do Decreto n.º 25.598) (1) mas quando cortada em pedaços miúdos, corresponde à designação brasileira de *raspa*. A fragmentação é feita nos países de origem, por meio de facas ou facões bem afiados ou por intermédio de máquinas especiais, cortadoras de raízes.

É pelo porto de Anvers que a Europa importa a mandioca partida em troços de 10 a 15 cm. de comprimento por 4 a 5 cm. de espessura e pelo de Marselha, as raízes cortadas em pequenas calotes ou cilindros meio partidos de 3 a 4 cm. de comprimento (*cossetes*).

A nossa província ultramarina de Angola também produz quantidade apreciável de mandioca a avaliar pela «crueira» exportada que no ano de 1949 foi de 11.960.909 quilogramas no valor de 18.797.237\$00 e, no ano de 1950 14.341.000 quilogramas, elevando-se a sua exportação para 16.769.000 quilogramas, em 1951, dos quais 3.554.000 foram importados pela metrópole e os restantes 13.215 e por ordem decrescente, pela Holanda, pela França, pela Bélgica e Luxemburgo, pela Itália em quantidade, aproximada (2) e, por outros países, em muito menor quantidade.

O Brasil exporta a «raspa» para a Europa onde a indústria a transforma em farinha, fécula, tapioca, glucose, álcool e em alimento para os animais.

O mesmo continente também importa a «raspa» das Ilhas Neerlandesas com a designação regional de «Zaplek», fragmentos de mandioca secos ao sol.

As «raspas» moídas em moinhos apropriados e peneiradas por peneiros de seda de malha fina, remoídas e peneiradas outra vez, produzem as farinhas de mandioca para incorporação em outras farinhas como sucede na Itália, aonde se empregam à razão de 10 % misturadas nas farinhas destinadas ao fabrico de pão de trigo. No Brasil chegam a incorporar 30 % de farinha de mandioca

---

(1) *Diário do Governo*, 1 série, n.º 156, de 10-VII-1935.

(2) Instituto Nacional de Estatística, *Comércio Externo*, ano de 1949, Vol. I, *Boletim Mensal de Estatística*, n.º 12 de Dezembro de 1951.

naquelas farinhas. O Engenheiro Agrônomo Sr. PEDRO BELLO, do Instituto Nacional do Pão, de Lisboa, não vê inconveniente em que esse aproveitamento se faça no nosso país, sem prejuízo algum para a boa qualidade do pão.

Os tubérculos da mandioca inteiros ou partidos destinados à alimentação do homem e dos animais devem ser o menos tóxicos possível. Por este motivo é que em África os tubérculos a exportar costumam tratá-los, deitando-os em tabuleiros, com ou sem a casca, ou em cubas que expõem ao sol durante todo o dia. Recolhem-nos ao cair da tarde para evitar a humidade da noite. No dia seguinte e depois de voltarem a ser expostos ao sol, procedem à secagem em estufa de ar quente de modo que a temperatura não exceda 35° a 40° C. Temperaturas mais elevadas dão às raízes um aspecto depreciativo enegrecendo-as, e, a 70° ou 80° C. destroem as enzimas específicas intercalares que impedem o desdobramento do heterosídeo venenoso que, mais tarde, quando ingerido, pode ser hidrolisado pelo suco gástrico, ou atacado pelos fermentos intestinais, libertando o ácido cianídrico que a análise poderia não ter revelado, ocasionando intoxicações imprevistas e, até, envenenamentos de consequências fatais.

A *farinha de mandioca* obtém-se das raízes descascadas, raspadas, lavadas manual ou mecânicamente. Forma-se com elas uma massa humedecida que vai para os cilindros ou peneiros especiais dentro dos quais se comprime. Depois desfaz-se esta massa e peneira-se para separar a parte mais grossa da mais fina. Leva-se ao calor em fornos adequados, rotativos ou com agitadores, onde sofre uma torrefacção. Por fim submete-se a uma peneiração que lhe produz o acabamento e melhora a apresentação. Assim se obtêm os diferentes tipos de «farinhas de pau».

A *farinha de água* difere da anterior porque provém dos tubérculos que se deitam em água onde ficam de molho durante quatro a seis dias, até amolecerem, e, em seguida, é que se descascam, lavam, amassam, peneiram e torram.

O *polvilho* não é mais do que a fécula separada por processos mais simples ou por meios mecânicos rudimentares e tem muita aplicação no fabrico das dextrinas, quer por via seca, pelo calor, quer pelos processos biológicos de maltagem.



A *fécula de mandioca* ou *moussache* é constituída pelo amido depois de lavado e seco podendo ter a cor branca, cinzento-clara ou embaciada. O seu amido organizado é nitidamente visível ao microscópio, com grânulos de amido, soltos, de forma poliédrica arredondada em um dos lados, com hilo também visivo, medindo os seus diâmetros entre 5 e 35  $\mu$ . Estas duas últimas designações «polvilho» e «moussache» correspondem também, no Brasil, à *fécula* ou amido de mandioca.

A água que sai da prensagem das massas das farinhas, em geral, leva consigo muito amido que é recolhido em vasilhas, líquido a que os brasileiros chamam «manipueira», o qual se deixa em repouso e se separa da água por decantação, amidos decantados, depois do que se seca natural ou artificialmente. O amido decantado da mandioca está autorizado a incorporar-se com as farinhas de trigo para massas alimentícias, em Portugal, na proporção de 10 0/0.

A *tapioca* é a *fécula* ou amido escolhido de boa qualidade, humedecido e aquecido a banho-maria ou de vapor, em placas de cobre, ou em cilindros, agitando-se durante o aquecimento e secagem de modo a não torrar. Conforme o processo de fabrico, assim se obtém um produto de aspecto granuloso ou granulado, de aglomerados vítreos ou translúcidos, rijos, elásticos, insolúveis na água fria e diáfanos quando se deitam na água quente. Os seus amidos quando observados ao microscópio apresentam-se em grande parte deformados.

As *tapiocas* têm uma composição química muito aproximada das *féculas* de que provêm, mas variável conforme o fabrico a que são submetidas.

Segundo a maneira como são tratadas não devem conter mais de 0,8 miligramas de Cu 0/0, nem mais de 5 miligramas de Fe 0/0 relativamente à substância seca.

As *féculas* e *tapiocas* pela normalidade dos seus caracteres organolépticos peculiares, muito macias, de cor branca embaciada ou brilhante, e pelas suas excelentes propriedades digestivas, são muito aconselhadas para a alimentação das crianças, dos doentes e dos convalescentes.

Nas *féculas*, os amidos devem atravessar completamente um peneiro de seda de malha muito fina e apertada de modo a ficarem

reduzidos a um pó muito fino que as distingam das farinhas mais apuradas.

As tapiocas apresentam-se no mercado sob a forma granulada, vidrada e de pérola. A tapioca pérola oriunda do Brasil é de todas a mais apreciada pelos portugueses.

Portugal importou para o seu consumo no ano de 1949, 134.012 quilogramas de tapioca no valor de 765.845\$00 a maior parte da qual, 134.007 quilogramas equivalentes ao valor de 765.805\$00, do Brasil (1) o que é para considerar relativamente às nossas províncias ultramarinas aonde a mandioca se cultiva.

## VII

### Bases de apreciação

Na apreciação destes produtos da mandioca e para efeitos de classificação e caracterização além da maneira como impressionam os nossos sentidos, pela prova, devemos considerar também as determinantes químicas humidade, acidez, cinza, proteínas, gordura e celulose havendo possibilidades de marcar limites para os seus teores.

Em análises efectuadas no Laboratório Químico-Fiscal do Porto, com alguns tipos de farinhas de nomes comerciais bastante conhecidos no mercado, tais como a Suruí, Gaúcha, Colonial, etc. (ver mapas I e II) distinguem-se uns tipos de farinhas dos outros pelas suas características químicas. E, sob este aspecto, é interessante notar que essas determinantes nos podem elucidar alguma coisa a respeito do seu fabrico e das fraudes a que podem ser submetidos os mesmos produtos. Assim, por exemplo, a presença da dextrina

---

(1) Instituto Nacional de Estatística — Comércio Externo — Vol. I, pág. 49 — Ano de 1949.

poderá indicar-nos o grau de torrefacção de uma farinha e, a ausência da amilo-dextrina, a mistificação de uma tapioca.

Os produtos avariados caracterizam-se pelos defeitos adquiridos por mau acondicionamento ou acidente imprevisto, sendo também motivados por fermentações, invasão de parasitas, mofo ou bafio, que, quando derem lugar a alterações profundas, a ponto de inutilizar os produtos, provocam-lhes a corrupção.

Aqueles que se apresentam falsificados contêm adição de farinhas e de amidos de natureza diferente, substâncias estranhas, farelos remoidos que o exame microscópico denuncia, ou substâncias inertes de origem mineral formadas geralmente por areias impalpáveis, sílica, gesso, talco e carbonato de cal; azul de ultramar e azul de metilene, estes últimos, resultantes quase sempre da junção de farinhas desnaturadas.

Neste último caso observa-se, por vezes, algum desequilíbrio no teor das diferentes características. Dai a necessidade de fixarmos os seus limites de apreciação, criando-se tipos de produtos que obedeam a determinadas regras de normalização a estabelecer. Todos os produtos comestíveis da mandioca que se apresentarem corados artificialmente e os que revelem ácido cianídrico devem ser considerados como alterados e impróprios para consumo humano.

Portanto, em virtude da importância da análise química, e, sem excluirmos o valor dos caracteres organolépticos convencionais de normalidade na cor, aroma, sabor, granulação, tostado, grau de pulverização, exame microscópico, que servem para completar a classificação destes produtos de que estamos tratando, vejamos primeiramente os limites genéricos das características químicas que alguns autores estrangeiros lhes atribuem :

QUADRO VIII

Designação dos produtos e amplitude nas variações	Determinantes % em gramas							Autores	
	Humidade	Acidez	Cinza	Proteína	Go dura	Amido	Celulose		
Farinhas de mandioca	máximas.	14,30	0,06	1,5	2,0	0,4	85,0	3,0	A. Balland Issoglio V. Villavecchia V. Grignard
	mínimas.	10,00	0,03	1,0	1,0	0,2	80,0	1,50	
Féculas.	máximas.	16,00	0,02	0,2	1,68	0,5	89,36	0,2	V. Grignard
	mínimas.	12,00	0,01	0,00	1,26	0,1	83,84	0,00	
Tapiocas	máximas.	13,00	0,01	0,01	1,68	0,4	86,82	0,40	
	mínimas.	10,00	0,00	0,00	1,00	0,0	84,00	0,00	

Nesta ordem de ideias pareceu-nos proveitoso dar a conhecer o resultado analítico de algumas amostras que foram enviadas ao Laboratório Químico-Fiscal do Porto para estudo, ao lado de algumas outras farinhas de mandioca, tidas como padrões comerciais que no mesmo Laboratório foram analisadas em paralelo com outras exóticas. Destas análises e de outras, tanto de origem oficial como particular, realizadas também em amostras nacionais e estrangeiras, apresentamos o resumo dos valores máximos e mínimos que se obtiveram:

QUADRO IX

Designação dos produtos e amplitude nas variações	Determinantes % em gramas							CNH	
	Humidade	Acidez	Cinza	Proteínas	Gordura	Amido	Celulose		
Farinhas de mandioca	máximas .	15,58	0,052	2,37	2,12	0,55	83,30	3,40	Nulo
	mínimas .	8,30	0,03	0,60	1,31	0,08	75,34	0,60	»
Féculas.	máximas .	14,56	0,03	0,36	1,68	0,15	85,73	0,30	»
	mínimas .	13,72	0,01	0,10	1,20	0,05	84,90	0,02	»
Iapiocas	máximas .	13,48	0,03	0,40	1,00	0,20	87,84	0,60	»
	mínimas .	12,00	0,01	0,03	0,00	0,06	85,00	0,10	»

Confrontando os números expostos e seguindo os métodos químico-analíticos anteriormente relatados, poderemos fixar para a apreciação dos produtos alimentares da mandioca os limites seguintes:

a) *Cruzeiras*. — Caracterizam-se pelas dimensões em que foram divididos os fragmentos dos tubérculos, pelo aspecto, cor, aroma e sabor, tacto e impurezas que não devem exceder 2 % em peso, e pela percentagem de ácido cianídrico, quando existir, o qual, em média, oscila entre 0,001 e 0,04 gr. %.

A sua composição química é muito variável. Como composição química média podemos apresentar a seguinte :

Humidade . . . . .	12,76 gr. %
Acidez em solução alcoólica expressa em $\text{SO}_4\text{H}_2$ . . . . .	0,04 » »
Cinza . . . . .	1,40 » »
Cinza insolúvel no CH a 10 % . . . . .	0,40 » »
Proteínas ( $N \times 6,25$ ) . . . . .	1,80 » »
Amido . . . . .	81,50 » »
Gordura. . . . .	0,44 » »
Celulose. . . . .	2,00 » »
CNH (ácido cianídrico) . . . . .	0,02 » »

b) *Farinhas de pau e farinhas de água.* — De bom aspecto, grosseiras ou finas, mais ou menos granuladas, tostadas e amareladas ou, então, brancas sem torrefacção, delgadas e pulverulentas, de aroma e sabor normal que podem classificar-se em três categorias ou qualidades obedecendo, nas características químicas, aos limites seguintes:

QUADRO X

Determinantes	Qualidades			Observações
	1. <sup>a</sup>	2. <sup>a</sup>	3. <sup>a</sup>	
Humidade . . . . .	15,00	14,00	14,00	Limites máximos
Acidez em SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (solução alcoólica) . . . . .	0,01	0,03	0,05	» »
Cinza total . . . . .	0,60	1,0-1,4	1,5-2,0	» »
Cinza insolúvel no ClH a 10 0/0	0,0	0,01	0,25	» »
Proteínas (N x 6,25) . . . . .	1,30	1,60	2,00	» »
Gordura . . . . .	0,20	0,25	0,50	» »
Amido . . . . .	85,00	80,00	76,00	» »
Celulose . . . . .	0,5	1,5	2,0	» »
CNH (ácido cianídrico) . . . . .	nulo	nulo	nulo	» »

c) *As féculas e tapiocas* também se podem classificar segundo a perfeição como são fabricadas, em três agrupamentos ou qualidades, distinguindo-se uma das outras pelos limites que seguem:

QUADRO XI

Determinantes	Féculas ou amidos			Tapiocas			Observações
	1.ª	2.ª	3.ª	1.ª	2.ª	3.ª	
Humidade . . . . .	16,00	15,00	14,00	15,00	14,00	13,00	Máximos.  Limites máximos referidos à substância seca.
Acidez em $\text{SO}_4\text{H}_2$ (na solução alcoólica) . . . . .	0,001	0,015	0,03	0,001	0,015	0,03	
Cinza total . . . . .	0,00	0,20	0,30	0,00	0,15	0,30	
Cinza insolúvel no CIH a 10 0/0 . . . . .	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,06	
Alcalinidade na cinza em $\text{CO}_3\text{K}_2$ . . . . .	0,005	0,05	0,01	0,00	0,05	0,010	
Proteínas ( $\text{N} \times 6,25$ ) . . . . .	0,00	0,20	0,03	0,00	0,20	0,4	
Gordura . . . . .	0,02	0,03	0,04	0,001	0,02	0,03	
Amido . . . . .	99,90	99,65	99,55	99,90	99,40	99,00	
Celulose . . . . .	0,00	0,01	0,20	0,00	0,15	0,20	
CNH . . . . .	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	

Os amidos ou féculas de mandioca são mais brilhantes e muito mais finos do que as farinhas, devendo as suas partículas atravessar o peneiro de seda n.º 16<sub>xxx</sub> para que possam fazer o rugido característico quando se apertam entre os dedos.

Os polvilhos assim como as farinhas de melhor qualidade para doentes apresentam as características de apreciação compreendidas entre as farinhas e as féculas, mas os primeiros também podem ter as características químicas dos amidos, porém lá estão as características físicas para os distinguir.

A indústria dos amidos e das féculas já se encontra bastante desenvolvida em Portugal. A título informativo e para confronto de fabrico damos os resultados de algumas análises de mandioca, milho e batata realizadas no Laboratório Químico-Fiscal do Porto, provenientes das amostras gentilmente fornecidas pelos distintos técnicos que se encontram à frente das fábricas produtoras de amidos nacionais em Lisboa e no Porto (1) sendo as primeiras oferecidas pelo

(1) Companhia dos Amidos do Norte de Portugal, Rio Tinto; Indústria Alimentar Trefense Lm.da.

Ex.<sup>mo</sup> Senhor Engenheiro Químico JOSÉ MARIA MERCIER MARQUES. Devendo notar que estes produtos (1), pelas suas características, se aproximam dos melhores tipos de fabrico estrangeiros:

QUADRO XII

Análise físico-química	Determinantes % em gramas						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Exame microscópico . . .	Mandioca	Milho	Milho	Batata	Mandioca	Mandioca	Batata
Humidade . . . . .	13,72	12,64	13,30	14,95	14,50	13,90	16,77
Acidez em SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (solução alcoólica) . . . . .	0,03	0,036	0,003	0,006	0,018	0,024	0,018
Cinza total. . . . .	0,14	0,01	0,10	0,24	0,16	0,36	0,26
Cinza insolúvel no ClH a 10 % . . . . .	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Alcalinidade da cinza em CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> . . . . .	0,069	0,05	0,03	0,013	0,03	0,04	0,00
Azoto . . . . .	0,05	0,19	0,12	0,035	0,033	0,07	0,04
Proteínas (N × 6,25) . . .	0,31	0,18	0,78	0,218	0,20	0,44	0,25
Gordura . . . . .	0,10	0,10	0,03	0,043	0,05	0,11	0,05
Amido . . . . .	85,73	86,04	85,55	84,50	85,10	85,19	83,63
Dextrina . . . . .	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Celulose . . . . .	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00
pH colorimétrico . . . . .	5,8	0,8	6,2	6,8	6,9	5,6	6,4
pH electrométrico . . . . .	5,8	5,5	6,4	6,4	6,5	4,8	6,2

d) *Dextrinas*. — Estes produtos caracterizam-se comercialmente pelo aroma, pela cor e pelo brilho, pela solubilidade na água fria e na água quente.

A percentagem da dextrina propriamente dita baseia-se na insolubilidade no álcool concentrado e na solubilidade no álcool diluído.

(1) I a V Proveniência Lisboa. — Companhia Portuguesa de Amidos. — Sacavém.

VI e VII Proveniência Porto. Diversos.



A análise química das dextrinas deve recair sobre a percentagem de humidade, acidez, cinza, açúcares e amido não transformado.

A composição química das dextrinas é muito variável, daí segundo as melhores opiniões, a dificuldade em fixar-lhes limites de apreciação. Em média contêm 10 a 12 % de humidade, doseiam 3 c. c. de (OH)Na N/1 % relativamente à acidez, 5 % de dextrose (açúcar de amido) e 0,3 % de cinza. A solubilidade na água varia entre 45 a 97 %.

A dextrina utiliza-se na mistura de farinhas para o fabrico do pão de luxo, em pastelaria e em confeitaria.

As falsificações da dextrina, geralmente, efectuam-se, com a adição de substâncias minerais tais como gesso, sulfato de bário e talco; com substâncias orgânicas, quando o fazem, costumam juntar-lhe tanino.

e) *Glucose*. — Tem grande aplicação no fabrico de doces, nas compotas e conservas de fruta, nas bebidas vermuths e licores, e também na preparação do caramelo. Misturam-na indevidamente com o açúcar e com a sacarina.

A glucose contém em média 4 a 14 % de humidade, 70 a 94 % de glucose, 0,7 a 0,9 de dextrina e 0,2 a 0,7 % de cinza.

Acidez expressa em ácido tartárico não deve exceder 5 %.

Tanto a dextrina como a glucose têm largo emprego na farmacopeia para a preparação de medicamentos.

As dextrinas e glucoses, destinadas às indústrias alimentares, devem estar isentas de arsénio, de cobre e de chumbo e obedecer ao maior grau de pureza possível, não devendo este exceder os limites admitidos para os produtos considerados como quimicamente puros.

f) *Resíduos de mandioca*. — Estes resíduos são constituídos pelos restos que ficam depois da crueira moída e peneirada, pelos que ficam depois de obtidas as farinhas de água e de pau e, ainda, pelos resquícios do fabrico do amido ou fécula de mandioca.

Não podemos deixar de nos referirmos a estes resíduos pela utilidade que têm na alimentação e no fabrico de pensos para animais.

Como produto residual feculento, já seco, analisado no Laboratório Químico-Fiscal do Porto, apresentamos o resultado de três

amostras: uma 1) contendo ácido cianídrico e proveniente da moenda da mandioca crua; outra 2) do que fica da farinha depois de tratada pela água, e a terceira 3) constituída pelo resíduo do fabrico industrial do amido.

QUADRO XIII

Análise físico-química	1	2	3
Humidade . . . . .	12,50 gr. %	14,34 gr. %	13,04 gr. %
Acidez no extracto alcoólico em SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	0,073 » »	0,034 » »	0,03 » »
Cinzas totais . . . . .	1,70 » »	1,030 » »	0,88 » »
Cinzas insolúveis no ClH a 10 % . . . . .	0,016 » »	0,18 » »	0,17 » »
Alcalinidade nas cinzas em CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> . . . . .	1,54 » »	13,52 » »	0,86 » »
Azoto . . . . .	0,36 » »	0,18 » »	0,20 » »
Proteínas (N × 6,25) . . . . .	2,25 » »	1,125 » »	1,26 » »
Gordura . . . . .	0,81 » »	0,15 » »	0,25 » »
Celulose . . . . .	8,00 » »	10,00 » »	5,64 » »
Substâncias sacarificáveis ex- pressas em C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	74,74 » »	56,25 » »	64,70 » »
Investigação qualitativa do CNH . . . . .	+	nulo	nulo
Doseamento do CNH. . . . .	0,0162 » »	nulo	nulo
Não doseados . . . . .	—	17,125 » »	12,87 » »
pH electrométrico . . . . .	6,4 » »	6,8 » »	6,0 » »

Os resíduos de mandioca, como se vê, ainda doseiam percentagens de substâncias sacarificáveis expressas em amido muito elevadas, calculando-se as médias em 52 %, acusando as mais pobres cerca de 30 %, o que não é para admirar visto derivarem de um produto que, quase na totalidade, tem por base o amido. Estes resíduos são muito aconselháveis como ração para animais, especialmente, para os suínos que têm a propriedade de transformar os feculentos em gordura. Para os outros animais constitui um alimento simplesmente energético ou de combustão, pelo que necessita associar-se a outros produtos para completar o seu valor altriz.

É de aconselhar a sua mistura com as farinhas de leguminosas, como os bagaços de oleaginosas, amendoim, azeitona, palmista, etc.; e com os farelos dos cereais.

Por último e como complemento para o equilibrio alimentar nas rações a distribuir ao armentio julgamos não ser descabido pôr em confronto o exame comparativo entre os resíduos da mandioca com outros produtos residuários da moagem dos cereais e da extracção de oleaginosas também analisadas no Laboratório Químico-Fiscal do Porto da Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais:

QUADRO XIV

Análise físico-química	Determinantes % em gramas											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Humidade . . . . .	13,50	10,34	12,00	13,60	12,46	29,65	15,20	23,90	9,34	8,20	8,20	12,24
Acidez expressa em SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	0,03	0,06	0,22	0,27	0,18	1,41	1,50	1,60	1,00	0,95	0,13	0,06
Cinzas totais . . . . .	0,84	4,52	5,50	2,10	2,80	2,33	1,20	1,10	2,42	4,06	3,74	4,14
Cinzas insolúveis no CHH a 10 0/0 . . . . .	0,16	—	0,20	—	—	—	—	—	0,80	1,24	0,22	0,03
Alcalinidade nas cinzas em CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> . . . . .	0,85	2,60	2,50	—	—	—	—	—	1,45	1,52	—	—
Azoto total . . . . .	0,18	2,68	15,62	1,51	1,70	0,67	0,15	0,14	0,98	0,84	2,80	6,10
Substâncias proteicas (N × 6,25) . . . . .	1,16	16,75	4,34	9,48	10,62	4,98	0,94	0,87	6,12	5,25	17,50	38,12
Gordura . . . . .	2,24	4,34	45,90	3,67	9,88	11,50	16,80	9,39	9,72	9,33	11,00	20,46
Substâncias sacarificáveis em C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	68,50	57,03	—	63,55	59,60	—	—	—	16,30	19,20	9,00	—
Dextrina . . . . .	2,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Celulose bruta . . . . .	10,60	67,20	8,62	2,65	4,65	—	—	—	23,86	22,00	19,55	4,70
Ácido cianídrico . . . . .	nulo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH . . . . .	6,4	—	—	—	—	—	—	—	7,68	8	—	—

- (1) Resíduos de mandioca.
- (2) Cabecinha de trigo.
- (3) Farelo de trigo.
- (4) e (5) Farelos de milho de Angola.
- (6), (7) e (8) Bagaços de azeitona respectivamente de Canas de Senhorim, Malvêde e Pinhão.
- (9) e (10) Bagaços de azeitona 1.ª e 2.ª pressão Mirandela.
- (11) Bagaço de palmista de Angola.
- (12) Farinha de soja, Empresa «Soja de Portugal Limitada».

## Conclusão

Do que acabamos de expor acerca de tão privilegiada planta como é a «*Manihot utilissima*», Link, pela importância dos produtos comestíveis e industriais a que dá lugar e como planta com habitat nas nossas Províncias Ultramarinas bem merece as atenções do Governo para que se proceda e auxilie o estudo da sua genética com o fim de melhorar a qualidade e o teor em fécula, applicando-lhe os processos culturais dos países mais progressivos em que a mesma planta também se desenvolve, com vista ao aumento necessário dos géneros alimentícios, cuja insuficiência se prevê num futuro, não muito distante, pelo acréscimo notável da população do globo.

Paralelamente, há que tomar providências para que se consiga uma melhoria e aperfeiçoamento no fabrico nacional dos produtos da mandioca de modo a aproximarem-se em qualidade aos produtos similares estrangeiros.

Para conseguir esta finalidade é necessário:

1.º — Que haja a maior prudência com a instalação de indústrias distantes dos locais da cultura e produção da mandioca.

2.º — Só uma indústria que satisfaça cabalmente a todos os requisitos da técnica moderna, quanto à manipulação e acabamento dos produtos e possibilidades de colocação nos mercados, poderá ter a protecção desejada dos governos para que a concorrência do estrangeiro a não asfixie.

3.º — Como maneira de defender o fabrico e consumo dos produtos nacionais derivados da mandioca, dadas as possibilidades actuais, devem criar-se tipos padronizados dos mesmos produtos que obedeçam às características fisico-químicas determinadas pelos Laboratórios da Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais e aprovadas pela Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos e pela Repartição de Normalização da mencionada Inspeção-Geral.

4.º — O teor em amido relativo às crueiras a importar deve determinar-se nos Laboratórios da Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais por qualquer dos métodos polarimétricos que

a Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos aprovar sobre proposta dos mencionados Laboratórios à maneira do que se faz no Brasil, aonde desde 1943, se adopta semelhante disposição para se tributar um produto, como se valoriza entre nós o açúcar, produto que lhe é afim.

5.º — Deve-se exigir que os produtos alimentares derivados da mandioca sejam completamente isentos de derivados cianogénicos quando destinados à alimentação humana, não acusando a mais pequena percentagem ou desprendimento de ácido cianídrico.

6.º — Deverá estabelecer-se um máximo de tolerância, nunca superior a 0,002 gr. % de CNH para os pensos dos animais em cuja composição entrem as farinhas de crueira ou os resíduos de mandioca, mas somente para as espécies, em que se reconheça que, aquele limite, lhes não é prejudicial.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) A. BALLAND — *Les Aliments*. — Vol. II, J. Bailliére et Fils, 1907.
- (2) A. VILLIERS ET COLLIN — *Aliments Féculents*. O. Doint et Fils; Editeurs, Paris, 1909.
- (3) D. SIDERSKY — *Manuel du Chimiste de Sucrierie*. 1909.
- (4) HENRY JUMELLE — *Lés Cultures Coloniales*. — Tome II, J. B. Bailliére et Fils, 1912.
- (5) ALEXANDRE DAUFRESNE — *Guide Pratique Pours Les Travaux de Microscopie Agricole*. Ch. Amat Editeurs, 1914.
- (6) *Annales des Falsifications et des Fraudes Alimentaires*, 1916.
- (7) *Métodos Portugueses de Análises das Farinhas e do Pão*. 1916.
- (8) DR. HERMANN HAJES — *El Microscopio y sus Aplicaciones*; Edit. G. Gili. — Barcelona, 1922.
- (9) E. THORPE — *Enciclopédia de Química Industrial*. — Tomo VI. — Edit. Labor, 1922.
- (10) ANDRÉ KLING — *Methodes Actuelles d'Expertises. — Produits Vegetales et dérivés*. — Tome IV. Dunod Editeur. — Paris, 1922.
- (11) GEORGE PELLERIN — *Guide Pratique de l'Expert Chimiste en Dénrées Alimentaires*. Editeurs, M. N. Maloine; Paris, 1928.
- (12) V. VILLAVECCHIA — *Dizionario de Merceologia et di Chimica Applicata*, Vol. II. — U. Hoepli; Milano, 1930.
- (13) FONZES DIAÇON — *Précis de Toxicologie*. — Librairie Malone; Paris, 1930.

(14) PAIVA E CASTRO — *A Mandioca. Instruções para a sua Cultura*; São Paulo, 1932.

(15) ANDREW L. WINTON — *The Structure And Composition of Foods*. — Vol. 1; Champmann e Hall; London, 1932.

(16) MUSPRATT — *Gran Enciclopedia de Química Industrial*. — Vol. IV, Edit. Francisco Seix. — Barcelona, 1934.

(17) *Metodi d'Analisi Per le Farine*. — Instituto Poligrafico Dello Stato; Roma, 1934.

(18) WATTIEZ STERNON — *Chimie Vegetale*. — Masson & C.<sup>ie</sup> Editeurs, 1935.

(19) V. VILLAVECCHIA — *Tratado de Química Analítica Aplicada*. — Tomo II. Edit., G., Gili; Barcelona, 1935.

(20) DR. JOSÉ VELLOZO — *Mandioca*; do «Boletim de Agricultura», Série 38.ª; Brasil — São Paulo, 1938.

(21) JULES FLAMAND — *Eugène Ketelbant Chimie Analytique Appliquée*. — Dunod. Paris, 1938.

(22) *Manuel Suisse de Dénrées Alimentaires*, 1939.

(23) ORESTE CAMPÈSE — *Culture Tropicali, Piante Amilace*. — Vol. VI; U. Hoepli; Milano, 1939.

(24) V. GRIGNARD — *Chimie Organique*. — Vol. VIII. — Fascículo 2.º. Masson & C.<sup>ie</sup>, 1938.

(25) DR. ANTERO CABRAL — *Legislação sobre Géneros Alimentícios*. — Coimbra, 1939.

(26) JUVENAL MENDES DE GODOY — *Tecnologia Agrícola, Fecularia e Amidonaria*, 2.ª edição, 1940.

(27) DR. PABLO KARRER. — *Tratado de Química Orgânica*. — Edit., M. Marin, 1941.

(28) ENGENHEIRO MANUEL PACHECO DE AZEVEDO. — *O Auxiliar do Analista*. Edição do «Instituto do Vinho do Porto», 1942.

(29) ENGENHEIRO PEDRO MANSO LEFÈVRE. — *Açúcares Portugueses. Contribuição para o seu Estudo*. — Ministério da Agricultura; Lisboa, 1943.

(30) ENGENHEIRO JOÃO CANDIDO FERREIRA FILHO — *Manual da Mandioca*; Biblioteca Agrícola Popular Brasileira; Editora Chacaras e Quintas L.<sup>da</sup>; São Paulo, 1943.

(31) *F. D. Snell And Biffen Commercial Methods of Analysis*. — M. H. Book Company New York, 1944.

(32) *Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*; Sixth Edition, 1945.

(33) A. MENOZZI E U. PRATOLONGO — *Chimica Vegetale e Agraria*. — Volume Primo; U. Hoepli Milano, 1945.

(34) FRANCISCO ALVES CORREIA E C. G. FRAGA JÚNIOR. — *Tecnologia da Mandioca*; Separata de Bragança 5. 213-238, Graf. 1 «Instituto Agrônomico de Campinas; Estado de São Paulo, 1945.

(35) L. ADRIENS — *Contribution À l'Etude de la Toxicité du Manioc Au Congo Belgue*. Bruxelles, 1946.

(36) ADREW L. WINTON Y KATE BARBER WINTON — *Vertida al Castellano*, por Francisco José Vallejo; Editorial Hispano Americana S. A.; Buenos-Ayres, 1947.

(37) BROWN AND ZERBAN — *Sugar Analysis; Thirth Edition*; Jon Wiley and Sons, 1948.

(38) *Annales des Falsifications et des Fraudes Alimentaires*, 1949.

(39) G. CHARLOT — *Theorie et Methodes Nouvelles d'Analyse Qualitative*; Masson et C.<sup>ie</sup> Editeur, 1949.

(40) *Instituto Nacional de Estatística*; Comércio Externo. — Vol. 1; Ano de 1949.

(41) ENGENHEIRO PEDRO BELLO — *Utilização da Mandioca na Alimentação na Indústria*. «Boletim da Associação Industrial Portuguesa». Novembro de 1949.

(42) *Revista da Sociedade Brasileira de Química*. — Vol. XIX, n.ºs 3 e 4. Julho a Dezembro de 1950.

(43) CONTES RENDEUS — *Academie de Sciences*. — Paris (CCXXXI), n.º 7. Août, 1950.

(44) *Journal of The Chimical Society*. — London, Novembro, 1950.

(45) *Industries Agricoles et Alimentaires*: N.ºs 9 e 10; Septembre-Octobre, 1951.

(46) *Boletim Mensal do Instituto Nacional de Estatística de Lisboa*; n.º 12, Dezembro de 1951.



MAPA I — Estudo acerca da composição química de produtos obtidos na preparação e moagem dos tubérculos (raízes) da mandioca «Manihot utilisima» Link, evidenciando as características de apreciação determinadas no Laboratório Químico-Fiscal do Porto

N.º do boletim de análise	N.º da amostra de origem	N.º do registo de entrada no laboratório	Designação do sistema (Indicações do rotulo das amostras)	DETERMINANTES %										Observações		
				Humidade	Acidez de titulacão em SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	pH colorimétrico	Cinza	Alcalinidade na cinza em O.K.T.	Amido	Proteínas (N > 6,25)	Gordura	Amido	Dextrina		Celulose	CgH
8.004	169	19.130	Crueira — parte interior junto ao eixo longitudinal do tubérculo (a) . . . . .	14,04	—	—	2,42	0,99	0,36	2,25	0,52	77,57	—	2,90	0,0027	<i>Exame microscópico</i>  (a) Vasos pontuados, células alongadas fibrosas (b) Parênquima amiláceo. (c) Tecido fibroso com células espessas crivadas deadas. (d) Parênquima amiláceo em mistura com células gregadas e pontuadas, vasculares. (e) Grande quantidade de tecidos fibro-vasculares alongados, isolados, e vasos pontuados.
8.004	169	19.130	» — » média tecido de reserva do tubérculo (b) . . . . .	14,17	—	—	1,69	0,75	0,15	0,94	0,11	81,74	—	1,39	nulo	
8.004	169	19.130	» — » periferica junto à epiderme do tubérculo . . . . .	13,70	—	—	2,98	1,75	0,30	1,87	0,52	78,73	—	2,30	0,006	
7.989	170	19.120	» — proveniente da 2.ª trituração (em pó branco) (c) . . . . .	14,60	0,036	6,4	1,53	0,87	0,24	1,45	0,25	81,37	—	0,83	0,012	
7.990	171	19.121	» — » » 3.ª » ( « » » ) . . . . .	14,18	0,030	6,4	1,64	0,83	0,24	1,45	0,25	81,56	—	0,92	0,004	
7.991	172	19.122	» — » » 1.ª compressão (em pó branco) . . . . .	13,76	0,036	6,4	1,64	0,89	0,18	1,12	0,42	82,10	—	0,96	0,008	
7.992	173	19.123	» — » » 2.ª » ( « » » ) . . . . .	13,51	0,036	6,4	1,66	0,90	0,21	1,31	0,38	81,96	—	1,08	vestígios	
7.993	174	19.124	» — » » 1.ª escovadora (produto A) . . . . .	13,40	0,049	6,3	1,88	0,89	0,38	2,37	0,48	81,01	—	0,86	0,005	
7.996	175	19.125	» — » » 2.ª » ( « B » ) . . . . .	13,54	0,060	6,5	2,06	1,09	0,13	1,12	0,45	80,35	—	2,48	0,010	
5.336	176	19.131	Farinha de mandioca (em pó, branca) . . . . .	14,24	0,036	6,5	1,51	0,81	0,35	2,18	0,34	80,53	—	1,10	0,003	
7.997	177	19.128	Resíduos celulósicos granulados amarelados (d) . . . . .	13,93	0,049	6,5	1,83	0,91	0,35	2,18	0,45	79,41	—	2,22	0,004	
8.003	178	19.129	» » grossos e fibrosos (e) . . . . .	13,58	0,061	6,3	2,15	1,12	0,40	2,50	0,55	70,72	—	10,50	0,010	
5.334	180	19.126	Farinha de mandioca (em pó, branca) . . . . .	13,28	0,030	6,5	1,78	0,77	0,28	1,75	0,30	82,29	—	0,60	0,004	
5.335	188	19.127	» » » para torrar, fina, floculenta . . . . .	12,56	0,036	6,3	1,74	0,75	0,30	1,87	0,50	80,93	—	2,40	0,006	
5.314	182	19.116	» » » torrada, fina, esbranquiçada . . . . .	10,50	0,024	6,0	1,79	0,96	0,25	1,56	0,21	79,50	5,14	1,30	0,0027	
5.328	166	19.119	» » » granulada, fina, e branca . . . . .	14,78	0,036	6,3	2,02	0,98	0,28	1,75	0,30	79,00	1,60	2,15	0,0027	
5.315	184	19.117	» » » muito grossa amarelada . . . . .	8,13	0,003	6,5	1,77	0,83	0,26	1,62	0,11	81,78	4,39	2,15	nulo	
5.327	185	19.118	» » » granulada fina amarelada . . . . .	8,40	0,006	6,5	1,94	0,75	0,28	1,75	0,10	80,95	4,86	2,00	»	
5.313	181	19.115	» » » (pau) torrada amarelada . . . . .	10,10	0,006	6,6	1,80	0,98	0,26	1,62	0,08	79,69	4,61	2,00	»	
5.312	179	19.114	» » » ( « ) » grossa amarelada . . . . .	12,34	0,012	6,2	1,89	0,99	0,26	1,62	0,12	75,85	5,14	2,46	»	
5.311	168	19.113	» » » ( « ) » meio fina amarelada . . . . .	13,00	0,010	6,5	1,88	1,00	0,30	1,87	0,16	75,34	4,50	3,25	»	
5.310	167	19.112	» » » ( « ) fina branca . . . . .	11,02	0,006	6,5	1,78	0,78	0,29	1,81	0,16	78,89	5,14	1,60	»	
5.309	165	19.111	» » » ( « ) grossa amarelada . . . . .	12,23	0,012	6,1	1,76	0,98	0,27	1,68	0,13	75,58	5,62	3,00	»	
5.308	164	19.110	» » » ( « ) tipo Surry esbranquiçada . . . . .	13,50	0,015	6,0	1,34	0,89	0,34	2,12	0,23	75,08	4,83	2,00	»	



# A NATUREZA DA RADIAÇÃO CÓSMICA (1935)

POR

*Thomas H. Johnson*

Director assistente da Fundação de Pesquisas Bartol do Instituto Franklim  
e Sócio investigador do Instituto Carnegie de Washington.

## 1. VALOR HUMANO DAS INVESTIGAÇÕES DOS RAIOS CÓSMICOS

Os projectos de investigação científica dividem-se em duas classes segundo o valor social dos resultados; aqueles dos quais se desenvolve algum novo engenho ou método, aumentando o nosso conforto, conveniências, ou facilidades, e aqueles de que resultam novos pontos de vista. O valor dos primeiros é evidente em cada fase da vida prática. Os segundos geralmente não são apreciados, embora muitas vezes o seu valor seja mais real.

Nem sempre é possível a princípio saber em que classe cairá uma investigação particular da verdade. Muitas vezes obtém-se valores dos dois tipos. Mas no caso de certas investigações astronómicas, das quais é típico o estudo das radiações cósmicas, o interesse filosófico é predominante. A energia total que cai sobre a superfície da terra na forma de radiação cósmica é cerca duma milésima da luz das estrelas ou duma bilionésima da luz do sol. Mesmo que a energia da radiação cósmica fosse igual à da luz do sol seria provavelmente uma fonte inferior de energia, porque a extrema penetrabilidade da radiação cósmica evita que se concentre para se converter em formas úteis de trabalho.

## 2. MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO

Embora diminuta a intensidade dos raios cósmicos expressa em termos da energia total, considerados individualmente, eles possuem mais energia que qualquer outra forma conhecida de radiação, e são facilmente contados. Se tivéssemos sensibilidade para eles teríamos consciência de que cerca de 25 raios cósmicos passariam por segundo através de qualquer parte do nosso corpo. Os raios podem ser revelados de vários modos, todos dependentes da sua facilidade em ionizar ou separar as cargas eléctricas dos átomos da matéria através dos quais passam.

Se o ar duma câmara é sobressaturado de humidade, os fragmentos atómicos carregados, ou iões, actuam como centros de condensação em gotzinhas de água que podem ser fotografadas. A estampa 1, figura 1, mostra uma tal fotografia do rasto de iões deixados na esteira dum raio cósmico.

Outro engenho simples para revelar radiações ionizantes é o contador Geiger-Mueller, representado na figura 1. Um cilindro

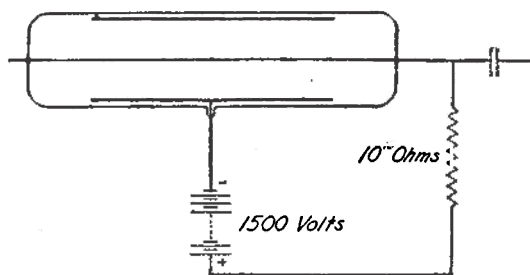


Fig. 1 — Esboço diagramático do contador Geiger-Mueller e suas conexões eléctricas.

metálico é colocado num tubo de vidro, com um arame fino estendido ao longo do eixo e a pressão do ar reduzida a cerca dum décimo da atmosfera normal. Em actividade o cilindro é carregado negativamente a 1.500 volts e, se o

raio produz dentro dele mesmo que seja um só ião, este é arrastado pelo campo eléctrico para o fio. Quando se aproxima, a aceleração aumenta até que a energia ganha entre os encontros com os átomos do ar os ioniza a cada colisão sucessiva. Cada novo ião torna-se um agente ionizante, formando-se uma avalanche que despede uma faísca eléctrica. O fluxo de cargas eléctricas torna-se bastante grande para ser revelado directamente ou ampliado e registado numa disposição eléctrica conveniente.

Quando um pequeno contador desta espécie, com 4 centímetros de comprimento e 1 centímetro de diâmetro, é ligado a um amplificador altissonante, ouvem-se cerca de vinte pancadas por minuto. Uma substância radioactiva colocada perto do tubo pode aumentar este número de vários centos por minuto, indicando cada pancada a passagem dum raio ionizante. As radiações radioactivas são bem conhecidas e não vêm à discussão. O que interessa são os vinte raios por minuto indicados na ausência de materiais radioactivos.

Conhece-se a existência destes raios há 35 ou 40 anos, mas só recentemente se tem reconhecido as diferenças entre eles e as radiações radioactivas.

Uma destas diferenças de significação particular nas investigações é a faculdade de a radiação residual excitar uma avalanche de descargas em vários tubos ao mesmo tempo. Se dois contadores forem ligados num circuito eléctrico apropriado, as descargas simultâneas podem ser automaticamente distintas das outras e registadas separadamente. No caso de dois grandes contadores, com cerca de 300 descargas cada um por minuto, praticamente não ocorrem descargas simultâneas quando os tubos são separados, mas se um tubo contador é colocado directamente por cima do outro, são frequentes tais descargas simultâneas ou «coincidências». Na última posição podem passar raios simples através dos dois tubos. A vantagem deste arranjo para as medidas dos raios cósmicos é que as radiações radioactivas não têm nenhum efeito. Tais raios, se do tipo gama penetrante, somente excitam descargas quando se convertem no tipo beta não penetrante dentro do cilindro contador. Um raio gama nunca pode excitar mais que um só contador. Os contadores de coincidência seleccionam assim os raios cósmicos pelo seu registo e, além disso, apanham somente os raios que vêm de dentro duma pequena ordem de direcções.

Um terceiro método de investigação consiste em medir a corrente de iões produzidos directamente pelos raios cósmicos num vaso cheio de gás. Para aumentar o efeito o vaso é usualmente cheio a uma alta pressão e muitas vezes o instrumento de medida da corrente é colocado dentro. As radiações radioactivas podem ser eliminadas, se for necessário, por protecções de chumbo exteriores. Estes instrumentos, chamados electroscópios, têm sido usados em larga

medida nos exames da intensidade dos raios cósmicos. Embora extremamente rigorosos e seguros, tem o inconveniente de não fornecerem a direcção dos raios.

### 3. PROVA DE QUE OS RAIOS SÃO DE ORIGEM CÓSMICA

Experiências com os três tipos de instrumentos têm fornecido prova convincente de que os raios são de origem cósmica. A intensidade dos raios cósmicos pode ser estudada como função da direcção, fazendo rodar a linha de dois contadores de coincidência. Esta distribuição direccional predomina na vertical e mostra muito pequena intensidade na incidência horizontal. A maior parte dos raios cósmicos chegam em ângulos agudos de cima para baixo. Este tipo de distribuição angular sugere uma fonte exterior à atmosfera, porque em baixos ângulos seriam absorvidos na proporção dos seus maiores percursos através do ar. É o que foi proposto desde 1913 por HESS que conduziu aparelhos num balão e achou que a intensidade aumentava com a latitude. À altura de 4.300 metros um centímetro quadrado de superfície é impressionado por quatro vezes mais raios do que ao nível do mar, e na estratosfera achou-se a intensidade 300 vezes maior que ao nível do mar. Tudo indica a fonte da radiação cósmica nas regiões exteriores à atmosfera.

### 4. PROBLEMAS PARA INVESTIGAÇÃO

O que são esses raios que nos vem das profundidades do espaço cósmico? Como, onde, e em que condições são eles produzidos? O que podem eles dizer-nos das condições nas outras partes do universo, tanto do seu lugar de origem como dos espaços interstelares que atravessam? Quais são os efeitos do seu bombardeamento no nosso próprio planeta? Muitos problemas se apresentaram para investigação. É um campo novo para a ciência e, como ALLADIN, nós perguntamos a nós mesmos que novos mistérios haverá ainda para serem revelados. Não se deve ser impaciente, porque a revelação é vagarosa e envolve muitas dificuldades. Alguns progressos,

contudo, têm sido feitos, particularmente a respeito da natureza da radiação.

A compreensão dos raios cósmicos envolve o conhecimento das suas cargas eléctricas, das suas massas e das suas energias. São estas as grandezas significativas da determinação do comportamento dum raio. Os raios são electricamente neutros ou tem cargas? Se têm cargas, são elas positivas ou negativas, e quantas cargas conduzem? Que energia possuem os raios e as suas massas correspondem a algumas partículas conhecidas? Que matéria terá de ser convertida em energia para a sua produção, ou através de que diferenças de potencial eléctrico terão de cair os raios para ganharem as suas energias? As perguntas não são interessantes somente em si mesmas, mas as suas respostas serão guias úteis para descobrir os lugares e processos de origem.

### 5. MÉTODOS DE ANÁLISE DA RADIAÇÃO CÓSMICA

Os métodos de análise tem-se desenvolvido com a técnica, para revelar os raios cósmicos e medir a sua intensidade. Muitos anos depois da sua descoberta supôs-se comumente que os raios cósmicos eram fotões, semelhantes em carácter aos raios X, raios gama, ou raios de luz. A experiência tem mostrado que os raios deste tipo eram mais penetrantes que os raios corpusculares de igual energia e era natural supor que os raios cósmicos extremamente penetrantes eram também fotões. Mesmo nesta suposição era necessário postular energias muito em excesso sobre qualquer coisa conhecida, para explicar as suas grandes profundidades de penetração através da matéria.

Um método de análise da radiação mais discriminante do que o dos estudos de penetrações consiste em determinar a deflexão dos raios quando passam através dum campo magnético. Se o raio conduz uma carga eléctrica constitui uma corrente eléctrica e é sujeito a uma força da mesma espécie da que é exercida sobre os fios da armadura dum motor eléctrico. Debaixo da acção desta força os raios carregados podem ser curvados em percursos circulares, dependendo do sinal da carga a direcção da curvatura. Os raios positivos

são curvados em direcção oposta aos negativos, e os raios neutros passam sem deflexão. Além disso o raio da curvatura determina a resistência do raio à força magnética curvante. Esta propriedade, que podemos chamar rigidez magnética ou, mais brevemente rigidez, depende do produto da massa pela velocidade do raio dividido pela quantidade da sua carga.

No caso da radiação cósmica tem sido feita a análise magnética usando o método da fotografia da câmara de vapor por ANDERSON na Califórnia, KUNZE na Alemanha, e BLACKETT na Inglaterra. Uma fotografia típica de ANDERSON está representada na estampa 2, figura 1. Um campo magnético de 12.000 gauss foi aplicado à câmara de vapor e o raio curvou-se num arco circular. A direcção da curvatura mostra que o raio é negativo. Do raio de curvatura achou-se que a rigidez desse raio corresponde a uma partícula da massa e carga do electrão e com uma velocidade que seria conseguida por uma queda de potencial de 18 milhões de volts. É usada a expressão «corresponde a» porque outros valores de massa, carga e velocidade dariam a mesma rigidez. Que o raio é realmente um electrão pode inferir-se do facto de que o traço é fino. Um protão de maior massa mas da mesma rigidez ter-se-ia movido mais vagorosamente. Com mais tempo a actuar sobre os átomos ao longo do seu percurso o traço teria sido mais denso. Se a carga fosse maior, como no caso da partícula alfa representada na estampa 2, figura 2, o traço teria sido muito mais denso. É possível distinguir com toda a evidência entre as várias espécies de raios, porque o número de possibilidades é pequeno. De facto as diferentes espécies de raios que se julga existirem são limitados a pequenos valores inteiros (0, 1, 2, etc.) tanto da massa como da carga, sendo as respectivas unidades a massa e a carga do protão. Todas as combinações conhecidas são contidas no quadro 1. As designadas com (?) são previstas mas não conhecidas. O quadro estende-se em diagonal baixando para o lado direito, incluindo os núcleos dos átomos estáveis.



QUADRO 1 — Quadro das partículas elementares

Massa	0	1	2	3	4
Carga (-) . . . . .					
- 1 . . . . .	Negatrão (electrão negativo)	Protão negativo?			
0 . . . . .	Fotão	Neutrão	Neutrão duplo?		
+ 1 . . . . .	Neutrino? Positrão (Electrão positivo)	Protão (Núcleo ${}^1\text{H}$ )	Deutrão (Núcleo ${}^2\text{H}$ )	Triplão (Núcleo ${}^3\text{H}$ )	
+ 2 . . . . .	—	—	—	Partícula alfa leve (Núcleo ${}^3\text{He}$ )	Partícula alfa (Núcleo ${}^4\text{He}$ )

Por causa do pequeno número de entradas no quadro e das diferenças reconhecíveis no modo como os raios de carga e massa diferentes actuam sobre a matéria, é geralmente fácil identificar os raios pelo seu traço, excepto no caso de raios de carga igual e energia extremamente alta. Praticamente tem-se achado que todos os raios registados são associados com a radiação cósmica.

Sabemos, todavia, que muitos dos raios achados na câmara de vapor são produzidos secundariamente pela matéria ambiente e é difícil distinguir estes dos raios cósmicos primários. Ocasionalmente acham-se grupos de raios ou «chuveiros», tais como os representados na estampa 1, figura 2, emanando aparentemente dum ou dois pontos do material ambiente, como se tivessem sido gerados aí pelo choque de algum raio primário muito energético. Mesmo que o ponto de origem dum chuvaire ocorresse dentro do gás da câmara e o raio gerador pudesse ser fotografado, ainda haveria incerteza se ele não seria produto secundário de algum chuvaire prévio. A existência de matéria entre nós e a fonte da radiação torna o problema confuso, e se queremos conhecer os raios cósmicos primários, devemos ter um aparelho que opere no espaço fora da atmosfera.

Esta condição parece fantástica, mas actualmente o campo magnético da terra constitui tal aparelho. A confusão dos secundários começa acima da atmosfera a poucas milhas apenas da superfície, enquanto a força curvante do campo magnético começa

a exercer-se sobre os raios primários a distâncias de milhares de milhas. A determinação de tal curvatura, pelo cálculo das rigidezes, não permite traçar os percursos dos raios simples como se fez na análise da câmara de vapor, porque as observações são limitadas à superfície da terra e dentro da atmosfera. Mas isso não a desvaloriza porque as variações de intensidade com as mudanças de direcção e posição à superfície da terra dão informação equivalente à determinação da rigidez, e a absorção pela atmosfera fornece a prova suplementar análoga às densidades do traço para ulterior identificação do tipo de raio. Os dois métodos são equivalentes excepto que a análise pelo magnetismo da terra se refere apenas a raios primários.

#### 6. ANALOGIA SIMPLIFICADA DA ANÁLISE PELO MAGNETISMO TERRESTRE

As relações entre as rigidezes dos raios primários e as intensidades medidas são complexas e de ordem matemática, mas sem chegar à teoria rigorosa todos os pontos essenciais podem tornar-se claros por uma analogia simples. A complexidade do problema real é inteiramente devida à forma peculiar do campo da terra, mas se considerarmos um campo imaginário de extensão e intensidade uniforme o problema é na verdade simples.

Considerando a figura 2, supomos que um observador pode fazer medidas de intensidade de qualquer direcção e em qualquer ponto no plano inferior. Este plano é análogo à superfície da terra, e evita a radiação vinda debaixo. Entre os planos superior e inferior um campo magnético tem a direcção da seta e é uniforme em qualquer secção paralela à frente do diagrama, mas é de força crescente para trás. A linha  $OO''$  é análoga a uma linha meridiana magnética no hemisfério norte da terra com o ponto  $O''$  perto do equador onde o campo horizontal da terra é mais forte. Assim o lado direito do diagrama corresponde ao ocidente.

O ponto essencial na análise é o facto de que o percurso dum raio na região do campo magnético é um círculo cuja grandeza

depende da força do campo e da rigidez do raio. Os raios incidem uniformemente de todos os ângulos na metade superior do espaço, mas a distribuição observada no plano mais baixo é diferente. Os raios positivos duma rigidez particular, correspondente à curvatura dos percursos representados, e incidindo do lado esquerdo do horizonte atingem a estação  $O$  num ângulo  $\Theta$ , ou num ângulo mais inclinado  $\Theta'$  em  $O'$ , onde o campo mais forte produz maior curvatura. No ponto  $O''$ , onde o campo é ainda mais forte a mesma

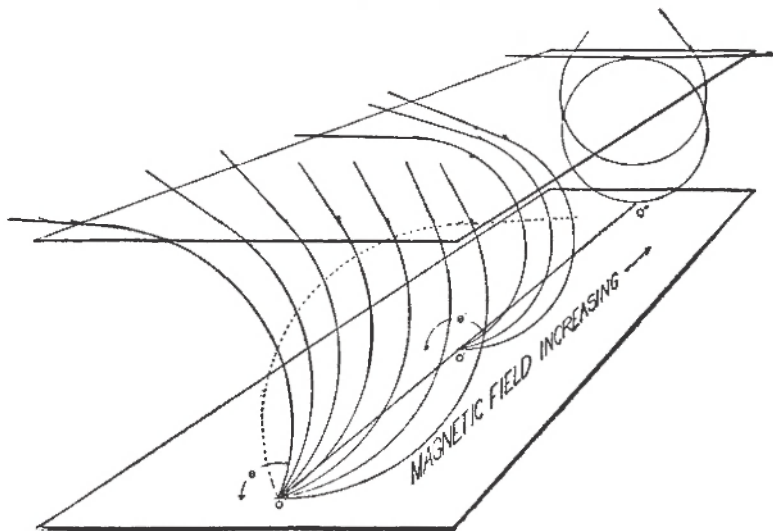


Fig. 2 — Ilustração dos elementos essenciais na análise da radiação cósmica pelo campo magnético da terra.

radiação pode não ser capaz de atingir o observador. Voltando de novo à estação  $O$ , a região angular à esquerda de  $\Theta$  só pode ser iluminada por raios de mais alta rigidez que aqueles que incidem num ângulo  $\Theta$ , enquanto que estes raios iluminam uniformemente a região à direita. Se nenhuns raios, além dos das curvaturas representadas no diagrama, fossem presentes na radiação primária, o observador encontraria uma brusca mudança de intensidade em  $\Theta$ . Medindo este ângulo da mudança conhecendo a força e a extensão do campo, pode determinar-se o sinal da carga e a rigidez. Se os raios são curvas em direcção oposta, como está

indicado pela órbita pontuada, a região de baixa intensidade reside no lado oposto da vertical. Assim, tanto a rigidez como o sinal da carga são determinados pelo ângulo  $\Theta$ .

No caso da radiação não ser duma só rigidez, mas ter qualquer distribuição de todos os valores, a mudança brusca seria substituída por uma mudança gradual de intensidade. A diferença de intensidades em dois ângulos seria devida a raios cujas rigidezes residem entre os dois valores correspondentes. Se fossem presentes raios positivos e negativos, a diferença de intensidade nos dois ângulos seria igual ao excesso do número de raios dum sinal sobre os do outro.

Assim as medidas angulares determinam com respeito à rigidez a distribuição do excesso dos raios dum sinal sobre os do outro. Para resolver separadamente a distribuição de cada sinal as medidas de intensidade angular devem ser combinadas com os resultados obtidos variando a posição ao longo da linha meridiana  $00''$ . No caso dum só valor da rigidez, a intensidade de qualquer direcção tal como  $\Theta'$  ficará uniforme, quando o observador se move ao longo do meridiano, até que seja atingida a posição  $0'$  em que a intensidade desta direcção cairá rapidamente a zero. No caso duma distribuição esta queda rápida também será substituída por uma mudança gradual de intensidade e, neste caso, a diferença de intensidades em duas posições quaisquer é devida a raios dos dois sinais, em proporção aos seus números, na ordem de rigidez determinada pelo ângulo  $\Theta'$  da mudança brusca nas duas posições. Assim, este tipo de medida determina ao mesmo tempo a distribuição dos raios positivos e negativos, com respeito à rigidez. Combinando este resultado com a distribuição do excesso de positivos sobre os negativos, podemos descobrir separadamente a distribuição de cada componente.

Uma mudança de intensidade com a posição ao longo do meridiano pode também ser registada por um aparelho que mede as intensidades de todas as direcções, por exemplo o electroscópio, mas a análise da distribuição por este tipo de medida não é tão significativa pela razão de que a mudança gradual de intensidade devida ao ângulo da mudança brusca não pode ser distinto da devida à distribuição das rigidezes.

## 7. O PROBLEMA DA TERRA REAL

A única diferença entre o problema simplificado e o da terra real diz respeito à relação numérica entre qualquer valor da rigidez e o ângulo a que ela muda bruscamente, para qualquer latitude. No caso da terra real STORMER, LEMAITRE e VALLARTA determinaram estes ângulos pela solução de equações matemáticas de movimento dos raios no campo do dipolo magnético da terra. Os resultados são ilustrados na figura 3. As áreas do céu representadas em branco, correspondem aos ângulos em que raios da rigidez do electrão positivo de 10 biliões de volts podem atingir o observador em várias latitudes. No Equador a força curvante do campo é maior, e os raios desta rigidez faltam quase completamente na terra. Há apenas uma pequena área branca na parte ocidental do horizonte. Ao atingir a terra no Equador, os raios de todas as direcções, devem ter a rigidez dum electrão de 60 biliões de volts. No norte do México, por outro lado, os electrões de 10 biliões de volts podem vir de todas as direcções. Os raios positivos de baixa rigidez aparecem primeiro na parte ocidental do horizonte, os negativos na parte oriental.

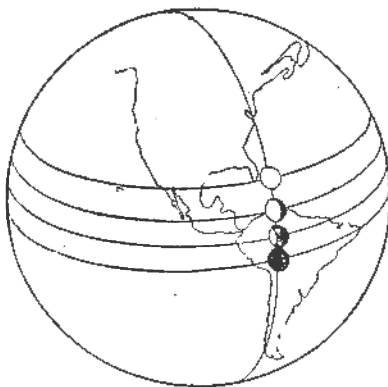


Fig. 3 — Regiões do céu, representadas em branco, iluminadas por raios de rigidez correspondente a electrões positivos de 10 biliões de volts.

## 8. AS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DAS VARIAÇÕES DA INTENSIDADE COM A LATITUDE

A primeira indicação dum efeito do campo magnético da terra sobre a distribuição da intensidade dos raios cósmicos foi achada em 1928 por CLAY. Nestas medidas a intensidade mostrou-se mais baixa nas latitudes equatoriais. O exame do mundo por

COMPTON começado em 1932, colocou o resultado numa base experimental firme e mostrou que a intensidade depende da latitude geomagnética e não da latitude geográfica. A intensidade mais baixa no equador depende assim do campo magnético e não de qualquer outra quantidade variando sistematicamente, tal como a temperatura. Estudos muito cuidadosos destas variações feitos por MILLIKAN e seus colaboradores forneceram dados rigorosos, particularmente no caso de medidas ao nível do mar registadas automaticamente. Em três casos foram usados electroscópios, e os resultados são a média dos efeitos de todas as direcções. Algumas medidas em direcções escolhidas, teóricamente mais favoráveis à análise, foram feitas com contadores de coincidência montados a bordo por AUGER e LEPRINCE-RINGUET.

Os resultados de COMPTON são típicos e particularmente significativos por causa da larga ordem de latitudes, altitudes e longitudes cobertas. As intensidades mais altas ocorrem a altas latitudes e o aumento em relação ao valor no Equador é de 14 por cento ao nível do mar, 22 por cento a uma altitude de 2.200 metros, e 33 por cento a 4.300 metros.

## 9. O EXAME DAS DISTRIBUIÇÕES ANGULARES

Em seguida à descoberta do autor e J. C. STREET duma assimetria leste-oeste das coincidências de contadores alinhados no Monte Washington, N. H., em 1932, foi planeado, com a cooperação do Instituto Carnegie de Washington, para o estudo deste efeito um projecto que começou a realizar-se em 1933. Até ao presente o plano inclui medidas nas estações indicadas no mapa da figura 4. Resultados confirmatórios de significação têm sido também referidos por numerosos observadores.

O efeito direccional magnético manifesta-se como uma assimetria, ou diferença de intensidades dos azimutes leste e oeste no mesmo ângulo zénite. A grandeza da assimetria é convenientemente expressa como a razão da diferença de intensidades para a intensidade média das duas direcções. Desta forma é igual à intensidade da componente carregada não contrabalançada na ordem de rigidezes

determinadas pelos valores limites para os dois ângulos, sendo

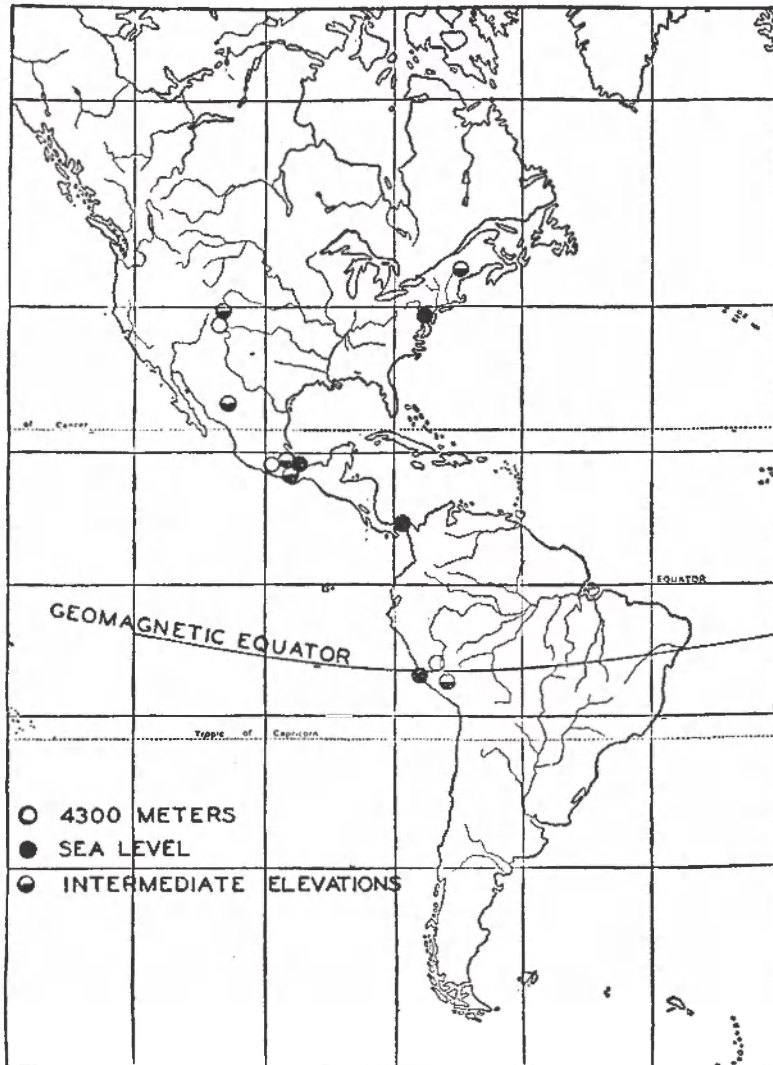


Fig. 4 — Estações onde têm sido feitas medidas direccionais

esta intensidade expressa como a fracção devida a esta componente do número total das coincidências. Somente são consideradas as

intensidades relativas e as medidas não têm de contar com a calibração da sensibilidade do instrumento. Apenas devem evitar-se mudanças de sensibilidade durante a medição. Em virtude da mudança rápida de intensidade com o ângulo zênite, devida a absorção atmosférica, este ângulo deve conservar-se rigorosamente o mesmo nos dois azimutes. Com um sistema de rotações frequentes controlado automaticamente por mecanismos de relojoaria, à volta dum eixo rigorosamente vertical e com leituras automaticamente

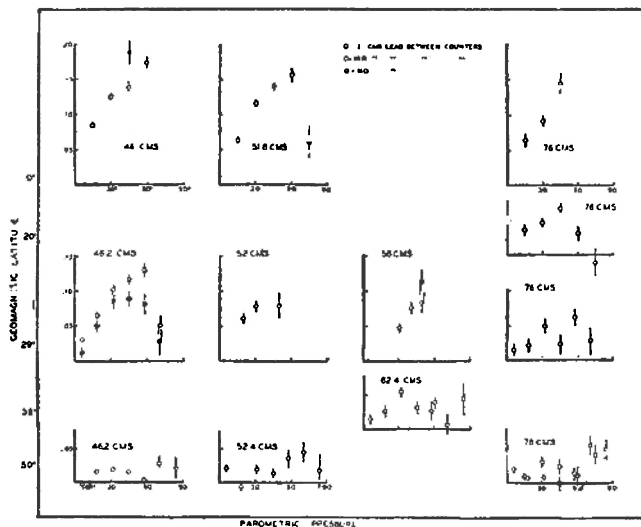


Fig. 5 — Resultados combinados das medidas das assimetrias leste-oeste. Razão da diferença de intensidade leste-oeste para a intensidade média traçada em função do ângulo zênite. As estações são ordenadas pelas suas latitudes e altitudes.

registadas, o problema de conservar uma sensibilidade constante nas condições do campo foi largamente resolvido e as razões de intensidade têm sido determinadas com um rigor aproximado do limite teórico das flutuações estatísticas no número total dos raios contados. Em muitos exemplos têm sido medidas diferenças de intensidade da ordem de 10 por cento com um erro de menos de 1 por cento. O aparelho construído para este fim é representado na estampa 3.

Os resultados do exame da assimetria estão combinados na figura 5. Para cada estação a assimetria, definida como acima, é



traçada em função do ângulo zénite. As ordenadas são assim iguais às componentes carregadas não contrabalançadas na ordem das rigidezes determinadas pelos ângulos zénites correspondentes. Da direita para a esquerda as estações são ordenadas por ordem de altitude crescente e as ordenadas são na ordem das latitudes geomagnéticas. Em cada caso as intensidades ocidentais são maiores, embora o excesso varie largamente com os ângulos zénite, a latitude, e a altitude. Prosseguindo para o Equador, há uma tendência definida para mais altas assimetrias, e em cada latitude as assimetrias são maiores nas maiores altitudes. Em cada estação a assimetria aumenta com o ângulo zénite até um valor máximo de  $50^\circ$  ou  $60^\circ$  e daqui cai de novo para o horizonte. Embora as precisões e a ordem das estações não sejam todas as desejadas, os dados fornecem boas indicações das características gerais e das grandezas do efeito.

#### 10. ANÁLISE DA RADIAÇÃO CÓSMICA

Com os resultados das medidas direccionais e os das variações da intensidade total com a latitude, juntamente com os cálculos dos ângulos de mudança, estamos em posição de tentar uma análise da radiação cósmica primária. O método de ataque e os resultados a realizar estão claramente diante de nós, mas o caminho não é sem obstáculos.

A solução de STORMER dos ângulos de mudança brusca ou limites é simples na forma e de fácil aplicação, mas falha em distinguir entre os raios que vêm de distâncias infinitas, onde existem fontes de radiação, e os que podem ter descrito órbitas fechadas provenientes de fontes de radiação próximas da terra. As últimas órbitas são vazias e devem ser postas de parte. LEMAITRE e VALLARTA estudaram estas órbitas e acharam que elas iluminariam uma extensão de ângulos dentro justamente do limite, como resulta da simples teoria de STORMER. Mostrou-se também que dentro desta extensão de ângulos nenhuma órbita infinita atingiam o observador, o que permite fazer uma correcção ao ângulo limite tomando em conta as órbitas fechadas vazias. Com este aperfeiçoamento da

teoria, os ângulos iluminados pelos raios numa rigidez particular cobrem áreas mais largas do céu no lado equatorial do plano vertical leste-oeste e deverá esperar-se uma assimetria norte-sul.

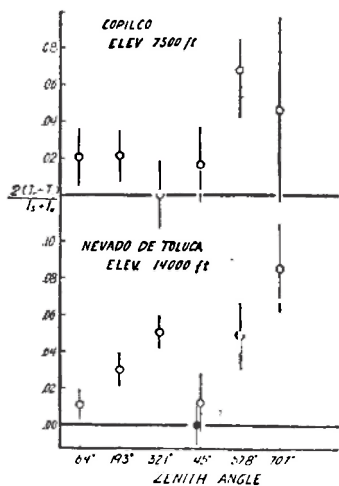


Fig. 6 — Assimetria norte-sul da intensidade dos raios cósmicos no México, à latitude de 29 graus e altitude de 4.300 metros.

no México, representadas na figura 6, mostram maiores intensidades do sul e confirmam este detalhe do cálculo.

Na base dos primeiros cálculos dos verdadeiros ângulos limites de órbitas infinitas feitos por LEMAITRE e VALLARTA, os resultados experimentais levam à conclusão provisória de que a radiação primária era praticamente toda positiva, e quase uniformemente distribuída a respeito da rigidez. Investigações recentes pelos mesmos autores, de colaboração com BOUCHAERT, deram em resultado determinações mais rigorosas dos verdadeiros ângulos limites na ordem de latitudes desde o Equador até 20°, mas o trabalho teórico ainda não está completo para maiores latitudes.

Sem mais larga consideração, resulta do excesso ocidental da intensidade que muitos dos componentes carregados são raios positivos não contrabalançados por negativos. A análise das medidas da assimetria na zona equatorial mostra que 14,2 por cento da intensidade a 4.300 metros é devida aos positivos não contrabalançados por negativos na ordem das rigidezes abaixo da que se destaca a leste. À mesma altitude no Panamá 16,9 por cento da intensidade é devida à radiação abaixo do mesmo limite de rigidez e semelhantemente definida. O valor mais alto no Panamá é devido ao ligeiro desvio para leste dos ângulos limites para cada rigidez e à inclusão das rigidezes mais baixas do oeste. A diferença destes números ( $16,9\% - 14,2\% = 2,7\%$ ) é a mudança da intensidade total nesta ordem de latitudes que pode ser contada como radiação positiva não contrabalançada. Se a cifra concordar com a mudança de

intensidade medida concluiremos que todo o efeito da latitude nesta ordem de rigidez, pode ser atribuído aos positivos e que não há componente negativo contribuindo para a intensidade àquela altitude. Em virtude da ausência de altas montanhas no Panamá, faltam medidas rigorosas do efeito da latitude, mas as medidas de aeroplano de BOWEN, MILLIKAN e NEHER mostram que a mudança de intensidade nesta ordem é pequena e provavelmente não excede 4 ou 5 por cento. Se o último valor é escolhido como limite superior, a diferença entre 5 por cento e 2,7 por cento contados como positivos não compensados deve ser atribuída a um componente compensado de positivo e negativo, em números iguais. Assim o componente negativo total terá por limite superior um quarto do componente carregado total. As excelentes medidas de MILLIKAN e NEHER ao nível do mar conspiram a favor duma análise mais concludente. No Equador a assimetria mostra que 10,4 por cento da intensidade ao nível do mar é de positivos não compensados. No Panamá a cifra é de 12 por cento. A diferença, 1,6 por cento, é a quantidade do efeito de latitude que pode ser atribuída aos positivos não compensados. Isto concorda com a média de medidas do efeito total da latitude, por MILLIKAN e NEHER e leva à conclusão de que os negativos no arranjo correspondente da rigidez não tem contribuição apreciável na intensidade ao nível do mar. Este cálculo é baseado sobre medidas de assimetria no Panamá. Se em vez disso tivessem sido usadas as do Equador, deveria ter-se esperado um efeito da latitude maior que o achado. A teoria não indica diferenças importantes entre as assimetrias no Equador e no Panamá, e na base dos erros prováveis as últimas medidas parecem ser as mais seguras.

Para a análise dos raios de mais baixa rigidez nas maiores latitudes, estão prontas as medidas à espera dos cálculos teóricos rigorosos dos ângulos limites. Por outro lado, rigidezes mais altas, nunca podem ser analisadas por este método, visto que o campo da terra é muito fraco.

Desde já podem ser dados mais baixos limites para a intensidade do componente inteiramente carregado, positivos e negativos combinados, nas altas latitudes. Para isso falta apenas juntar aos valores medidos do efeito da latitude o componente positivo não

compensado no Equador. Expressa em termos da intensidade total no Equador, pelo menos 16 por cento da intensidade ao nível do mar e 30 por cento da intensidade a 4.300 metros em latitude acima de 50° é devida aos primários carregados. Estas cifras representam os limites mais baixos dos dois pontos de vista. Em primeiro lugar não foi tomada em conta a correcção de negativos possíveis no Equador, ainda que se mostrou que isso não é necessário ao nível do mar. O ponto mais importante é que muita da intensidade não analisada no Equador também pode ser devida a raios carregados de mais altas rigidezes. Em vista das semelhanças na absorção pode bem argumentar-se que a radiação equatorial desconhecida é do mesmo carácter que a radiação carregada que se conhece, mas este tipo de raciocínio é sem dúvida menos digno de confiança que o usado na análise anterior.

Agora vem a questão de saber o que serão esses raios positivos não compensados: o quadro 1 sugere três possibilidades. A primeira é o electrão positivo, uma partícula de massa muito aproximadamente nula e de carga positiva 1. Os raios deste tipo são muitas vezes produzidos quando os raios gama de alta energia colidem com núcleos atômicos, e são também gerados em certos tipos de desintegrações nucleares espontâneas. Embora muito mais raros que os seus correspondentes negativos, eles podem ser presentes na radiação cósmica. A segunda possibilidade é o próton positivo, o núcleo da forma mais comum do hidrogénio. Estes ocorrem em grande número nas estrelas e nas regiões interestelares e são muito provavelmente candidatos. Esta possibilidade também inclui núcleos de hidrogénio de massas 2 e 3 que ocorrem em certas pequenas proporções com o hidrogénio ordinário. A terceira possibilidade é a partícula alfa ou núcleo do hélio, que também ocorre abundantemente em todo o Universo. Outros núcleos mais pesados podem ser também incluídos nesta classe. As suas cargas múltiplas e a consequente perda rápida de energia ao atravessar a matéria pareceria pôr estas partículas fora da representação tanto quanto se trata de intensidade ao nível do mar, embora elas possam contribuir para a intensidade na atmosfera superior. De facto as partículas alfa têm sido propostas por COMPTON para explicar algumas das radiações observadas na estratosfera. Ao nível do mar e nos picos das montanhas, os candidatos

principais à explicação dos raios cósmicos são pois o protão e o electrão positivo.

Se os raios são protões, a componente observada no Equador na banda assimétrica a  $30^\circ$  da vertical, reside na ordem de energias de 11 a 20 biliões de volts. Se os raios são electrões positivos as energias estendem-se de 12 a 21 biliões de volts. A ordem é fora dos limites da experiência anterior, e é necessário contar com as previsões de teorias não ensaiadas para a identificação final destes raios a partir das suas características de absorção. O ensaio é difícil porque as teorias mostram em bases completamente gerais que raios de cargas iguais e massas diferentes se comportam aproximadamente do mesmo modo se a energia for grande comparada com a energia equivalente das massas. A massa do protão é equivalente a 1 bilião de electrões-volts e o electrão mais leve é equivalente a meio milhão de electrões-volts. São ambas pequenas comparadas com as energias dos raios cósmicos. Teoricamente as duas espécies de raios seriam absorvidas pela matéria aproximadamente do mesmo modo. Todavia, por causa do processo da excitação dos raios fotões por colisões com núcleos, a diferença de massa pode ser significativa, e há razões para esperar que o electrão com a sua menor massa excite os fotões mais prontamente que o protão. Na extensão em que as perdas de radiação são modos importantes de perda de energia dos raios, os protões serão os mais penetrantes.

Nesta altura da análise seria extremamente útil achar um método para escolher um tipo de raio com exclusão do outro, e se a excitação pelo fotão é uma característica exclusiva dos raios electrónicos, um arranjo de aparelho, sensível somente a fotões, realizaria o fim desejado. Estudos recentes dos fenómenos de chuva ilustrados na estampa 1, figura 2, parecem apresentar tal possibilidade. Os chuveiros podem ser registados, com exclusão de todos os outros raios, fazendo uso do seu ângulo de divergência do ponto, de origem. Três contadores dispostos num triângulo e superados por um bloco de chumbo registam somente coincidências quando se produz um chuveiro no chumbo. Várias investigações têm mostrado que as partículas do chuveiro são gerados no chumbo por choque duma forma específica de radiação, provavelmente de fotões. Se estes fotões são gerados por electrões primários, como indica a teoria, e não por pro-

tões, os chuveiros podem ser usados como medida dos electrões com a exclusão dos prótons. Durante o exame da distribuição direccional, os chuveiros foram também estudados em relação a mudanças de latitude, altitude, e direcção, e os resultados sugerem electrões primários. Achou-se que os chuveiros aumentam mais rapidamente com a altitude do que a radiação total, embora a este respeito eles não possam ser definitivamente distintos do componente positivo não compensado que dá origem à assimetria. De facto os resultados sugeriram a princípio que os chuveiros estavam estreitamente associados com o componente positivo. Medidas no México das relações das intensidades do chuveiro com o azimute mostraram agora que não é assim. Usando um arranjo de contadores ilustrado na figura 7,

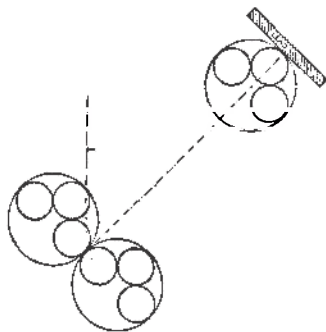


Fig. 7 — Arranjo de três contadores e um bloco de chumbo para revelar chuveiros de raios cósmicos devidos a raios primários de direcções particulares.

foram comparadas as intensidades do chuveiro de leste e oeste e os resultados não mostraram quase nenhuma assimetria. As variações de intensidade deste componente com a latitude têm provado por outro lado que os chuveiros são causados por primários electricamente carregadas. Há somente uma conclusão. Os primários que produzem o chuveiro consistem em raios positivos e negativos em números iguais. Até que haja mais provas da existência do protao negativo, e em vista da capacidade destes raios produzirem os fotões geradores do chuveiro, devemos considerar este componente da

radiação primária como um componente electrónico. A igualdade no número dos positivos e negativos é também concordante com esta hipótese porque as experiências de ANDERSON pela câmara de vapor têm mostrado que os electrões aparecem muitas vezes aos pares positivos e negativos. A despeito da evidência de que muitos dos componentes primários carregados são positivos, há ainda lugar para admitir em pequena escala, particularmente a grandes altitudes, componente compensado de positivos e negativos. Pode também ser verdade que quando se trate dos efeitos registados por contadores

alinhados o componente electrónico seja completamente insignificante.

Tendo identificado um componente que é provavelmente electrónico e cujas propriedades são diferentes das do componente positivo não compensado, a única possibilidade que resta para o último é o protão, núcleo do átomo de hidrogénio.

## 11. FONTE DA RADIAÇÃO CÔSMICA

A existência dum componente positivo não compensado sugere que consideremos os campos eléctricos como a fonte das energias dos raios cósmicos. Costumados como estamos a manifestações eléctricas durante as tempestades e as erupções vulcânicas, é fácil imaginar que tais processos tomem lugar nas estrelas. Nuvens negativamente carregadas de pó ou vapor condensado, muito acima da superfície duma estrela podem extrair iões atómicos positivamente carregados da sua superfície ou atmosfera superior e projectá-los, no espaço cósmico, como feixe dum tubo de raios catódicos. Os principais componentes da atmosfera estelar, núcleos de hélio e átomos de hidrogénio, tornar-se-iam assim os raios cósmicos. Durante a sua passagem através do espaço interstellar esses raios encontrariam pequenas quantidades de matéria e gerariam raios secundários. Os secundários constituiriam componentes electrónicos positivos e negativos dos quais nos parece ser a radiação primária. Se a representação é correcta, deve também esperar-se encontrar fotões gerados dum modo semelhante nos espaços interstellares.

A hipótese secundária da origem do componente electrónico compensado levanta a possibilidade de adoptar a sua intensidade como uma média da quantidade total de matéria no espaço que os raios atravessaram desde o seu ponto de origem. A experiência relativa à geração de raios cósmicos secundários requer a escolha de 10 gramas por cm.<sup>2</sup> como o limite inferior da quantidade de matéria com que pode produzir-se um componente electrónico observável. Este limite inferior de matéria pode ser traduzido para um limite inferior de distância da fonte porque a mudança de cor das estrelas distantes dá um meio de calcular a densidade da matéria

no espaço interstelar. Usando o cálculo de BECKER de  $0,4 \times 10^{-26}$  gramas por c. c., resulta que teriam de ser atravessadas as distâncias da ordem de 1 a 10 biliões de anos-luz antes que a quantidade requerida de material pudesse ser encontrada. É interessante que estas cifras são da ordem do diâmetro da expansão do Universo deduzido do desvio para o vermelho e concordam com a ideia de que as nossas principais fontes de radiação cósmica são as nebulosas extragalácticas que são distribuídas uniformemente através do espaço.

Tais especulações levariam à conclusão de que os raios cósmicos são da mesma intensidade através do espaço integaláctico que aqui dentro da nossa galáxia, e se assim é, a energia total desta forma no Universo excede a da luz das estrelas. Assim, qualquer teoria do Universo que não envolva a radiação cósmica deixará de incluir um elemento importante.

## BIBLIOGRAFIA

### História.

CORLIN, AXEL

1934. Introductory chapter af cosmic ultra-radiation in northern Sweden. Ann. Obs. Lund, no. 4.

### Análise da radiação cósmica pela câmara de vapor.

ANDERSON, C. D.

1932. Energies of cosmic ray particles. Phys. Rev., vol. 41, p. 405.

1933. Cosmic ray positive and negative electrons. Phys. Rev., vol. 44, p. 406.

ANDERSON, C. D., and NEDDERMEYER, S. H.

1934. Fundamental processes in the absorption of cosmic ray electrons and protons. Int. Conf. Phys., London, October.

### Medidas das variações da intensidade com a latitude.

COMPTON, A. H.

1933. A geographic study of the cosmic rays. Phys. Rev., vol. 43, p. 387.

BOWEN, I. S., MILLIKAN, R. A., and NEHER, H. V.

1934. High altitude survey of the effect of latitude upon cosmic ray intensity and an attempt at a general interpretation of cosmic ray phenomena. Phys. Rev., vol. 46, p. 641.



MILLIKAN, ROBERT, A., and NEHER, H. V.

1935. Equatorial longitude effect in cosmic rays. *Phys. Rev.*, vol. 47, p. 205.

Medidas da assimetria da intensidade dos raios cósmicos.

JOHNSON, T. H.

1934. Coincidence counter studies of the corpuscular component of the cosmic radiation. *Phys. Rev.*, vol. 45, p. 569.
1935. Evidence for a positron-negatron component of the primary cosmic radiation. *Phys. Rev.*, vol. 47, p. 318.
1935. North-south asymmetry of the cosmic radiation in Mexico. *Phys. Rev.*, vol. 47, p. 91.

Teoria do efeito do campo magnético terrestre sobre a distribuição da intensidade dos raios cósmicos.

STORMER, CARL

1934. On the trajectories of electric particles in the field of a magnetic dipole with applications to the theory of cosmic radiation. *Oslo Univ. Obs.*, publ. no. 10.

LEMAITRE, G., and VALLARTA, M. S.

1933. On Compton's latitude effect. *Phys. Rev.*, vol. 43, p. 87.

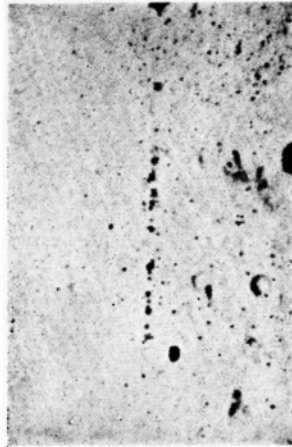


Fig. 1 — Traço dum raio cósmico, na câmara de vapor consistindo numa fiada de gotazinhas de água condensada sobre moléculas de ar ionizadas pelo raio.

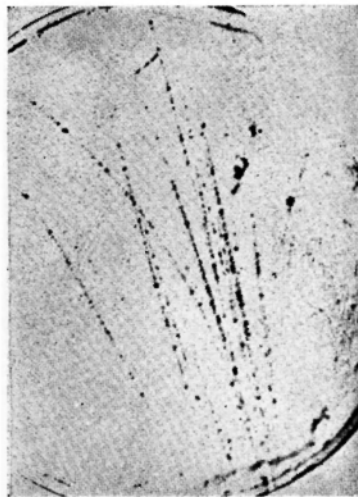


Fig. 2 — Um «chuveiro» de raios cósmicos fotografado por BLACKETT e OCCHIALINI. A existência de raios secundários tais como estes invalidam o uso da câmara de vapor como meio de analisar os raios cósmicos primários. (Actas da Royal Society).



Fig. 1 — Fotografia na câmara de vapor por ANDERSON dum electrão negativo de 18 milhões de volts curvo por um campo magnético de 12.000 gausses. A direcção e quantidade da curvatura e a densidade do traço são dados úteis na determinação do que é o raio.

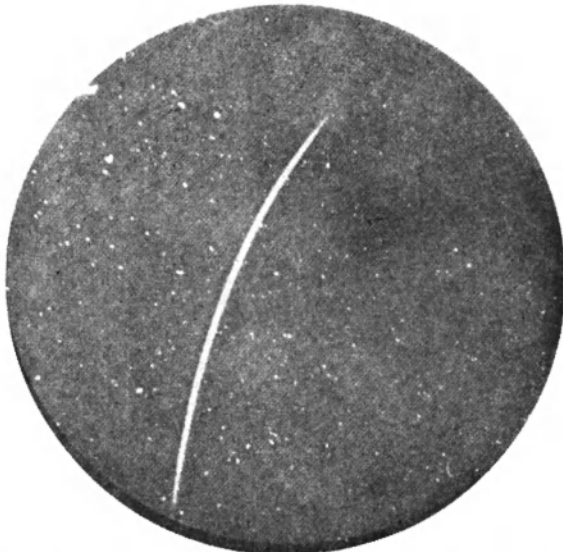


Fig. 2 — Traço duma partícula alfa por ANDERSON ilustrando a maior densidade resultante da carga e massa maiores comparadas com a do electrão da estampa 2, fig. 1.

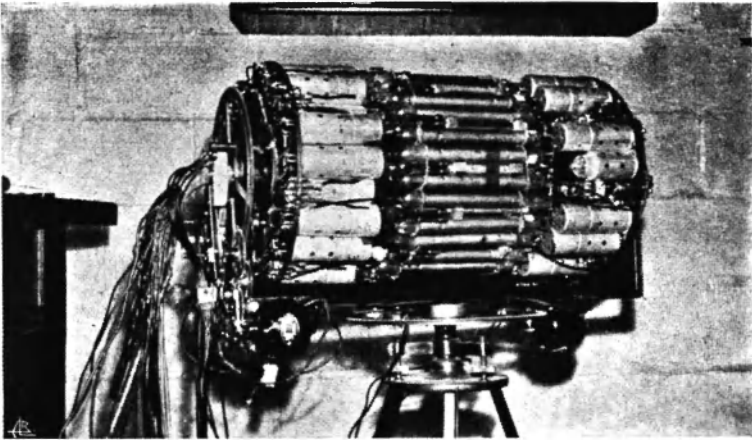


Fig. 1 — Contadores e amplificadores.

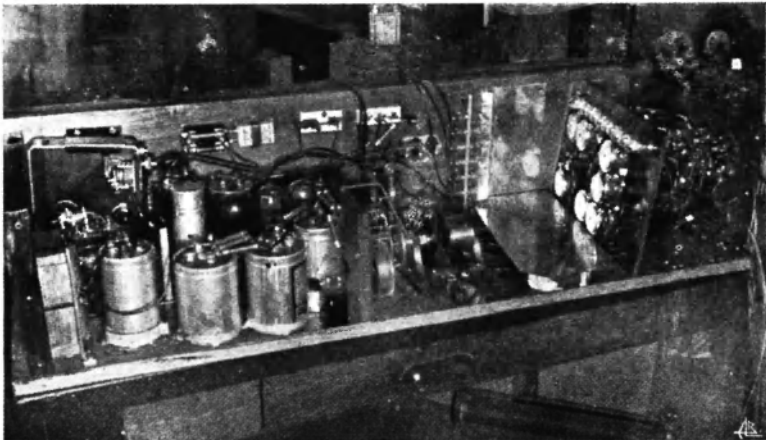


Fig. 2 — Medida dos raios cósmicos multidireccionais comparando simultaneamente as intensidades em 7 ângulos zenithe e 2 azimutes. A operação é automática com leituras tomadas fotograficamente num filme de cinema de 16 milímetros.



Fig. 1 — Estação de raios cósmicos no cume do nevado de Toluca no México, altitude 4.300 metros.



Fig. 2 — Estação de raios cósmicos no vértice do Monte Evans no Colorado à altitude de 4.300 metros.



# A Normalização e a Química

*Nota da Redacção:* — Em colaboração com a Repartição de Normalização da Inspeção Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, inicia-se nesta Revista a indicação das normas portuguesas e estrangeiras publicadas, que sejam de interesse para a Química.

A obtenção das normas, tanto nacionais como estrangeiras, pode ser feita na Repartição de Normalização, Av. de Berne, 1 — Lisboa.

## NORMAS PORTUGUESAS.

*Nota.* — A letra que antecede o número da norma indica a fase em que a mesma se encontra.

**E** = Estudo; **I** = Inquérito público; **P** = Norma provisória; **NP** = Norma definitiva:

CD 025.4:389.6.

**I — 1 Normas portuguesas** (Sua numeração).

CD 05.

**I — 7 Revistas.** — Legenda bibliográfica.

Estudadas pela Repartição de Normalização da I. G. P. A. I.

(*Gaz. Normalização.* — N.º 1 — Lisboa. Janeiro, 1950).

CD 003.62:511.1.

**I — 12 Escrita dos números.**

CD 001.4:511.1.

**I — 13 Nomenclatura dos grandes números.**

CD 003.62 : 389.1.

**I — 14 Símbolos das unidades do sistema métrico decimal** (Seus múltiplos e submúltiplos).

Estudadas pela Repartição de Pesos e Medidas da I. G. P. A. I.

(*Gaz. Normalização.* — N.º 3 — Lisboa. Março, 1950).

CD 652.3.

**I — 17 Sinais de correcções dactilográficas.**

Estudada pela Repartição de Normalização da I. G. P. A. I.

(*Gaz. Normalização.* — N.º 4 — Lisboa. Abril, 1950).

CD 676 : 620.1.

**I — 22 Determinação da direcção de fabrico do papel.**

Estudada pela Estação de E. F. do Sobreiro da Direcção Geral dos S. Florestais e Aquícolas.

CD 389.

**I — 23 Temperatura de referência** (Ajustamentos).

Estudada pela Comissão Técnica ISO/TC-3 (Secretariado — FRANÇA).

(*Gaz. Normalização.* — N.º 5 — Lisboa. Maio, 1950).

CD 676 : 620.11.

**I — 26 Colheita das amostras de papel para as análises.**

Estudada pela Estação de Experimentação Florestal do Sobreiro (D. G. S. F. A.).

(*Gaz. Normalização.* — N.º 6 — Lisboa. Junho, 1950).

CD 543 + 620.1 : 389.6.

**I — 30 Plano-tipo para normas de métodos de análise e ensaio.**

Estudada pelo Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos da I. G. P. A. I.

(*Gaz. Normalização.* — N.ºs 11 e 12 — Lisboa. Novembro e Dezembro, 1950).



CD 676:620.1.

**I — 33 Condicionamento higrotérmico dos papéis.**

Estudada pela Estação de E. F. do Sobreiro da Direcção Geral dos Serviços Florestais e Aquícolas.

(*Gaz. Normalização.* — N.ºs 1, 2 e 3 — Lisboa, Janeiro-Fevereiro e Março, 1951).

CD 389.171:389.6.

**I — 35 Números normais.**

Estudada pela Repartição de Normalização da I. G. P. A. I.

CD 676:620.1.

**I — 36 Determinação da humidade dos papéis.**

Estudada pela Estação de Experimentação do Sobreiro e Eucalipto (D. G. S. F. A.).

• (*Gaz. Normalização.* — N.ºs 4, 5 e 6 — Lisboa, Abril-Maio e Junho, 1951).

CD 469.71 + 669.715.

**I — 38 Alumínio e ligas de alumínio.**

CD 669.71:643.35.

**I — 39 Alumínio laminado a empregar no material de cozinha.**

CD 669.71:669.3:545.

**I — 40 Determinação do cobre no alumínio.**

CD 669.71:669.782:545.

**I — 41 Determinação do silício no alumínio.**

CD 669.71:669.2:545.

**I — 42 Determinação do ferro no alumínio.**

Estudadas por Alfredo M. Brito.

(*Gaz. Normalização.* — N.ºs 7 e 8 — Lisboa, Julho e Agosto, 1951).

CD 676:620.1.

**I — 43 Determinação da cinza dos papéis.**

Estudada pela Estação de Experimentação do Sobreiro e Eucalipto (D. G. S. F. A.).

CD 511.135.6.

**I — 44 Arredondamento dos valores numéricos.**

Estudada pelo Prof. Eng.º M. Correia de Barros.

CD 001.4:676.

**I — 45 Terminologia da indústria do papel.**

Estudada pela Repartição de Normalização da I. G. P. A. I.

(*Gaz. Normalização*. — N.º 9 e 10 — Lisboa, Setembro e Outubro, 1951).

CD 667.6/.8:601.4.

**I — 49 Terminologia (Tintas e vernizes).**

CD 667.6/.8.

**I — 50 Classificação (Tintas e vernizes).**

CD 667.622.

**I — 51 Alvaiades (Tintas e vernizes).**

Estudadas pela Secção Técnica de Tintas e Vernizes (I. G. P. A. I.).

(*Gaz. Normalização*. — N.ºs 11 e 12 — Lisboa, Novembro e Dezembro, 1951).

CDU 003.034.003.349.

**I — 52 Sistema internacional para a transliteração dos caracteres cirílicos.**

Estudada pela Comissão Técnica n.º 46 da ISO (Secret. — Holanda).

(*Gaz. Normalização*. — N.º 1 — Lisboa, Janeiro, 1952).

CDU 001.816.

**I — 53 Divisão de capítulos.**

Estudada pela Repartição de Normalização  
I. G. P. A. I.

CDU 661.84.

**I — 54 Carboneto de cálcio comercial.**

Estudada pela Inspeção-Geral dos Produtos  
Agrícolas e Industriais.

(*Gaz. Normalização.* — N.<sup>os</sup> 4 e 5 — Lisboa. Abril e  
Maio, 1952).

# Condicionamento das indústrias

## Despachos Ministeriais

*De 30 de Dezembro de 1952 :*

**Lacticínios.** — Autorizada a firma Martins e Rebelo a fabricar leite em pó, simples e composto, farinhas lácteas e albuminas em pó, na fábrica de lacticínios, sita em Pinheiro Manso, freguesia de Castelões, concelho de Vale de Cambra, e instalar 1 cuba em aço inoxidável de 600 litros de capacidade, para preparação de malto-dextrina, 1 máquina de torrar farinha, 1 máquina de dosear e pesar, 1 máquina de extracção de ar das latas e injeção de um gás inerte e 1 cravadeira, sob as seguintes condições :

1.<sup>a</sup> — De serem cumpridas as condições higiotécnicas de instalação e de produção, impostas pela Direcção Geral dos Serviços Pecuários;

2.<sup>a</sup> — Da instalação estar concluída no prazo de 6 meses (80/50-1).

Foi publicado no «Diário do Governo» n.º 21, III série, de 26-1-953.

*De 6 de Janeiro de 1953 :*

**Química Orgânica.** — Autorizada a firma Companhia de Amidos do Norte de Portugal, S. A. R. L., a utilizar no fabrico dos amidos, féculas e dextrinas que está autorizada a produzir, na fábrica que possui em Rio Tinto, concelho de Gondomar, as matérias-primas que julgar convenientes e que os mesmos amidos, féculas e dextrinas possam ter toda e qualquer aplicação compatível com as suas propriedades (138/145-6).

Foi publicado no «Diário do Governo» n.º 16, III série, de 20-1-953.

*De 10 de Janeiro de 1953 :*

**Tintas e Vernizes.** — Autorizada a firma Kores, Lda., a instalar em local a designar na área da cidade de Lisboa, uma oficina para a produção de tintas para fitas de máquinas de escrever e para duplicadores, com 1 moimho de três cilindros, sob condição da instalação estar concluída no prazo de dezoito meses (46/217).

Foi publicado no «Diário do Governo» n.º 18, III série, de 22-1-953.  
(*Boletim da D. G. S. I. n.º 214 de 4-2-953*).

*De 4 de Fevereiro de 1953 :*

**Química Orgânica.** — Autorizada a firma Sociedade Lisbonense de Indústrias Químicas, Lda., a laborar com a secção de insecticidas, composta de 2 misturadores, um para pó e outro para líquidos, e 1 motor eléctrico de 1 CV, que tem montada na fábrica de limpa-metais, pomadas para calçado, ceras para soalhos e perfumarias e depósito de líquidos inflamáveis que possui no Pátio do Marechal, n.º 8, em Lisboa (138/152).

Autorizado Manuel Carpalhoso Júnior a instalar em local a designar no concelho de Leiria, uma fábrica de destilação e preparação de alcatrão vegetal, com 2 caldeiras, uma de 7.000 litros e a outra de 1.200 litros, para as operações indicadas na respectiva memória descritiva, sob condição da instalação estar concluída no prazo de 18 meses (138/153).

Foram publicados no «Diário do Governo» n.º 38, III série, de 14-2-953.

*De 9 de Fevereiro de 1953 :*

**Oleos de Bagaço de Azeitona.** — Mariano Lopes — Autorizado a incorporar no seu conjunto fabril oleícola, situado em Brinches, concelho de Serpa, as máquinas e aparelhagem que adquiriu, da indústria de extracção de óleo de bagaço de azeitona e refinação do mesmo óleo, a Humberto da Silva Cardoso que, por despacho de 28-10-952, foi autorizado a transferir de S. Miguel da Acha, concelho de Idanha-a-Nova, para Brinches, concelho de Serpa (142/32).

Foi publicado no «Diário do Governo» n.º 52, III série, de 3-3-953. (*Boletim da D. G. S. I. n.º 220 de 18-3-953*).

*De 19 de Fevereiro de 1953 :*

**Química Orgânica** — Autorizada a firma Uquipa-União Química Portuguesa, Lda., a produzir na fábrica de estupefacientes que possui na Quinta dos Almostéis, em Sacavém, concelho de Loures, todos os alcalóides que possa obter da cravagem de centeio, utilizando apenas o maquinismo que já tem montado, sob as seguintes condições :

1.ª — De, conforme prevê a base V da Lei n.º 1.956, de 17-5-937, e o artigo 24.º do Decreto n.º 36.945, de 28-6-948, prestar, no prazo de 30 dias, um depósito-caução de Esc. 50.000,00 (cinquenta mil escudos) na Caixa Geral de Depósitos, Crédito e Previdência, ou uma garantia bancária da mesma importância, que garantirá a execução desta licença e que reverterá para o Tesouro Público no caso da autorização não ser realizada integralmente den-

tro do prazo fixado ou da prorrogação ou prorrogações que porventura venham a ser concedidas, devendo notar-se que a Administração não fica obrigada a concedê-las, só sendo restituída depois de iniciada a produção ;

2.<sup>a</sup> — Dos alcalóides isolados apresentarem as características de pureza suficientes para poderem ser empregados no fabrico de medicamentos ;

3.<sup>a</sup> — Dos alcalóides ficarem sujeitos, sob o ponto de vista de qualidade, à fiscalização da Direcção-Geral de Saúde ;

4.<sup>a</sup> — De não poder fabricar medicamentos à base dos alcalóides que vai produzir sem para tal estar devidamente autorizada pela Direcção-Geral de Saúde ; e

5.<sup>a</sup> — Da Laboração se iniciar no prazo de 18 meses (138/71-4).

Foi publicado no «Diário do Governo» n.º 55, III série, de 6-3-953.  
(*Boletim de D. G. S. I. n.º 221 de 25-3-953*).

## Patentes de invenção concedidas em Portugal

- N.º 28.657. — **Velsicol Corporation**, para : «Aperfeiçoamentos em ou referentes a um processo para formar uma composição nova de elementos e o produto daí resultante».
- N.º 28.662. — **Blattman & Co**, para : «Processo para a fabricação de derivados de amidos».
- N.º 28.664. — **Velsicol Corporation**, para : «Aperfeiçoamentos em ou referentes a um processo para formar uma composição nova de elementos e o produto daí resultante».
- N.º 28.673. — **Ciba, S. A.**, para : «Processo para a preparação de oxicetonas e produtos conforme aos obtidos por este processo».
- N.º 28.675. — **F. Hoffman — La Roche & Cie, S. A.**, para : «Processo para a preparação de produtos de condensação da 1, 2—nalftoquinosa».
- N.º 28.678. — **Ciba, S. A.**, para : «Processo para a preparação de novos amino-halogenopirazóis e produtos conformes aos obtidos por este processo».
- N.º 28.679. — **N. V Centrale Suiker Maatschappij e Leonard Jan Kantebeen**, para : «Resinas sintéticas capazes de fixar substâncias orgânicas complexas e processo de as preparar».
- N.º 28.687. — **Ciba S. A.**, para : «Processo para a preparação de novos agentes insectifugos».
- N.º 28.693. — **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, para : «Processos para preparar treo e allo (nitro — 4 fenilo) — 1 dicloracetilamina — 2 cloro — 3 propanóis — 1».
- N.º 28.694. — **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, para : «Processo para preparar allo — (nitro — 4' fenilo) — 1 (carboxi — 2'' benzoilo) amino — 2 propanediol — 1,3».
- N.º 28.695. — **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, para : «Processo para preparar oxazolinás».
- N.º 28.696. — **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, para : «Novas oxazolinás e seu processo de preparação».
- N.º 28.697. — **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, para : «Processo para preparar treo (nitro — 4' fenilo) — 1 dicloracetilamina — 2 dicloro — 1,3 propanas».

- N.º 28.702. — **Socony-Vacuum Oil Company Inc.**, para: «Processo e aparelho para conversão de hidrocarbonetos».
- N.º 28.709. — **Pierre Vandaele**, para «Processo de fabricação de uma pedra artificial e pedra obtida pelo mesmo processo».
- N.º 28.710. — **Lepetit S. p. A.**, para: «Processo para preparar o tri-p-amino-salicilato de diidroestreptomicina».
- N.º 28.711. — **Lepetit S. p. A.**, para: «Processo para preparar os sais do ácido p-aminobenzóico com alquilo-aminas e amino-álcoois».
- N.º 28.713. — **Pedro Marron Huidobro**, para: «Processo de obtenção de um produto insecticida-microbicida composto por terpenos saponificáveis na água».
- N.º 28.717. — **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, para: «Novo processo para preparar oxazolinas».
- N.º 28.718. — **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, para: «Processo para preparar aminopropanedióis ópticamente activos».
- N.º 28.727. — **Comercial Papelera Torras Sa.**, para: «Processo para a obtenção de lignina e recuperação de hidróxido sódico das lixívias residuais do fabrico de celulose por processo alcalino».
- N.º 28.736. — **Jose Hadju**, para: «Processo de tratamento de matérias têxteis e matérias têxteis melhoradas por este processo».

(Publicado no **Boletim da Propriedade Industrial** n.º 1-1952).

- N.º 28.740. — **Ciba, S. A.**, para: «Processo para a preparação de novas halogeno-aril-piridil-alcanonas e produtos conformes aos obtidos por este processo».
- N.º 28.741. — **Dr. Oskar F. Kaden**, para: «Processo para melhorar as qualidades do cacau em grão e das massas em bruto fabricadas com o mesmo».
- N.º 28.746. — **Comercial Papelera Torras S. A.**, para: «Processo para a recuperação de hidróxido sódico e outros sais alcalinos dos líquidos residuais da obtenção da celulose».
- N.º 28.747. — **Naamlooze Vennootschap Athano**, para: «Aparelho refrigerador por absorção de marcha contínua».
- N.º 28.749. — **Jose Orriols Roca**, para: «Forno para esfoliar matérias micáceas».
- N.º 28.751. — **Société Française Industrielle & Commerciale des Petroles**, para: «Processo para tratar rochas asfálticas e asfaltos naturais».
- N.º 28.756. — **Cilag, S. A.**, para: «Processo para a fabricação de derivados de aldeído».
- N.º 28.762. — **Albert Gerbens Koops Dekker**, para: «Aperfeiçoamentos em e referentes ao tratamento de madeira».
- N.º 28.766. — **General Aniline & Film Corporation**, para: «Processo de preparação de misturas de n-vinil pirrolidona polimérica e halogéneos».



- N.º 28.770. — **F. Hoffman — La Roche & Cie., S. A.**, para : «Processo para a preparação de derivados da oxazolina».
- N.º 28.771. — **F. Hoffman — La Roche & Cie., S. A.**, para : «Processo para a preparação de cloroanfenicol».
- N.º 28.772. — **Knoil A. — G. Chemische Fabriken**, para : «Processo de obtenção dos glicosidos cristalizados da *boviza volubilis* activos sobre o coração».
- N.º 28.779. — **Ciba, S. A.**, para : «Processo para a preparação de novos ésteres e produtos conformes aos obtidos por este processo».

(Publicado no **Boletim da Propriedade Industrial** n.º 2-1952).

# Informações

## Biblioteca

### Revistas recebidas:

- Anais do Instituto de Medicina Tropical.* — Vol. ix, n.º 1, Março, 1952.  
*Anais do Instituto de Medicina Tropical.* — Instrução para o ano académico de 1952 (publicação n.º 2).  
*Anales de Bromatologia.* — Tomo iv, n.º 4, 1952.  
*Anales de la Real Sociedad Espanola de Física y Química.* — Série B — Química. — Tomo XLVIII, (B). Novembro de 1952 e tomo XLIX (B). Dezembro de 1952, n.º 2-2-52.  
*Análise.* — N.º 33, 1952 e n.º 34, Março, 1953. — Boletim editado pelo «Instituto Francês em Portugal».  
*Anuário Académico de 1953.* — Academia de Ciência de Lisboa.  
*Boletim da Academia de Ciência de Lisboa.* — Nova Série, vol. xxiv. — Outubro, Novembro e Dezembro, 1952.  
*Boletim da Associação de Filosofia Natural.* — Vol. III.  
*Boletim da Direcção Geral dos Serviços Industriais.* — Índice do 3.º ano, n.ºs 105-156, 1951.  
*Boletim da Direcção Geral dos Serviços de Industriais.* — Ano iv, n.ºs 205 a 209, 1952 e 210 a 226, 1953.  
*Boletim de Normalisação.* — Vol. 1, n.º 1 a 3, 1952.  
*Boletim da Ordem dos Engenheiros.* — Vol. II, n.º 1 a 9, 1953.  
*Boletim Pecuario.* — N.º 1 e 2, ano xx, 1952.  
*Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa.* — N.º 7 a 9 (Julho a Setembro), 70.ª Série, 1952.  
*Boletim da Direcção Geral dos Serviços Industriais,* 205 a 226, 1953.  
*Boletim da Direcção Geral dos Serviços Industriais,* ano iv, n.º 208, 1952.  
*British Abstracts.* — Setembro, Outubro, Novembro e Dezembro, 1952 (A I-A II e A III).  
*British Abstracts.* — Abstracts A, B e C. — Index de autores, 1950.  
*British Abstracto.* — Formula Index of Organic Compounds, 1948.  
*Bulletin de la Societé de Pharmacie de Bordeaux.* — Tomo 90, n.º 4, 1952.  
*Bulletin de la Sociedad Química del Peru,* vol. xviii.

- Czechoslovak Journal of Physics*, vol. I, n.º 3-4. Praga, 26-8-52.
- Ensaíos Químicos sobre a toxicidade da mucunã*. — Maria Luisa Belfort Bethlem (separata da «Revista da Sociedade Brasileira de Química»), vol. XVIII, n.º 1-4. Brasil, 1949.
- Extracção dos gases do sangue (A)*. — Prof. Mário Taveira (separata da «Revista da Sociedade Brasileira de Química»), vol. VII, n.º 3. Setembro, Brasil, 1938.
- Estudo comparativo entre o semi-micro e o macro-método de Kjeldahl*. — Maria Luisa Belfort Bethlem (separata dos «Anais da Faculdade Nacional de Farmácia da Universidade do Brasil).
- Farmácia y Química*, ano V, n.º 2, Junho, 1952.
- Guia del Índice Cultural Español*. — Notícias insertas, n.º 72 a 82, 1952.
- Instituto Smithsonian*: — On Einstein's New Theory por Leopold Infeld. — Some Results in the field of High-Pressure Physics por P. W. Bridgman. «Ultrasonics» por Artur R. Laufer. «The Industrial Applications of Atomic Energy» por M. L. Oliphant. — Some «Prospects in the Field of electronics» por V. K. Zworykin. — «The New Chemical Elements» por Saul Dushman. — «Atomic weapons against cancer» por E. N. Lockard. — *Enzymes*: — «Machine Tools of the cellular Factory» por B. A. Kilby.
- Índice Cultural Español*. — Ano VII, n.ºs 82, 83 e 88, 1952 e ano VIII, n.ºs 85-86, 1913
- Journal of Research the National Bureau of Standards*. — Vol. XLVII, n.º 5, 1951.
- Lista selectiva de novas aquisições*. — N.ºs 15, 16, 17, 18 e 19. — Fevereiro; Biblioteca da Embaixada Americana em Lisboa, 1953.
- Portugal Médico*. — Vol. XXXVI, n.º 12, 1952; vol. XXXVII, n.º 1 a 3, 1953.
- P. R. Órgão Oficial da Associação de Estudantes de Química*. — Vol. II, n.º 1 e 2, Uruguay 1952.
- Revista Agronómica*. — Vol. XXXVI, n.º 4, 1947.
- Revista da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra*. — Vol. XXI, 1952.
- Revista de Plásticos*. — Ano III, n.º 18, Novembro — Dezembro, 1912.
- Revista de Plásticos*. Ano IV, n.º 19, Janeiro - Fevereiro, 1953.
- Revista Portuguesa de Farmácia*. — Vol. II, n.º 4, 1952.
- «*The Aniline Story*». — National Aniline Division — Allied Chemical & Die Corporation, E. U. A.
- The Journal of Physical Chemistry*. — vol. 56, n.º 8 e 9, Novembro e Dezembro, 1952; idem vol. 57, n.º 2 e 3, Fevereiro e Maio de 1953.
- Teor de manganés em 50 variedades de feijões existentes no Brasil* por Farm. Fuad Malouk e Prof. Mário Taveira (Separata dos Anais da Faculdade Nacional de Farmácia, Brasil, 1952.
- «*Toxicoses industriais pelo manganés e pelo cromo*» Prof. Mário Taveira (Separata de «Resenha Médica», Ano XVII, n.º 4, Rio de Janeiro — Brasil, 1950.

*Une substance à activité vitaminique dans l'hypertension arterielle.* — Extrait des Annales Pharmaceutiques françaises, Prof. Mário Taveira, Tomo IX, Maio, Rio de Janeiro, 1951.

## Sociedade Portuguesa de Química e Física

**Sessão Administrativa Ordinária (1.<sup>a</sup> convocação).** Aos seis dias do mês de Março de mil e novecentos e cinquenta e três reuniu no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da Sociedade Portuguesa de Química e Física, sob a presidência do Prof. Abílio Barreiro, secretariados pelo Prof. Armando Laroze Rocha e eng.<sup>o</sup> Custódio Guimarães. Aberta a sessão às dezoito horas, verificou-se em harmonia com o disposto no artigo 13.<sup>o</sup> dos Estatutos, não haver número legal de sócios para funcionar a assembleia. Por este motivo o Sr. Presidente marca a segunda convocação da sessão ordinária administrativa para o dia 9 do corrente mês à mesma hora e local mencionados na convocação, sendo a seguir encerrada a sessão e assinada a presente acta depois de lida e aprovada.

(aa) *Abílio Barreiro, Armando Laroze Rocha e Custódio Guimarães.*

**Sessão Administrativa Ordinária (2.<sup>a</sup> convocação).** Aos nove dias do mês de Março de mil novecentos e cinquenta e três, reuniu no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da Sociedade Portuguesa de Química e Física, sob a presidência do Prof. Abílio Barreiro, secretariado pelo Prof. Armando Laroze Rocha e eng.<sup>o</sup> Custódio Guimarães, com a seguinte ordem do dia: 1.<sup>o</sup> Expediente e eleição de sócios; 2.<sup>o</sup> Apresentação do relatório e mapa de receita e despesa; 3.<sup>o</sup> Fixação dos dias e horas das sessões científicas ordinárias mensais; 4.<sup>o</sup> Eleição dos Corpos Gerentes. Aberta a sessão às dezoito horas, foi lida e aprovada a acta da sessão anterior e dado conhecimento do expediente. O Sr. Presidente propõe e é aprovado um voto de profundo pesar pelo falecimento da Mãe do Prof. Mendonça Monteiro. E congratula-se pelo restabelecimento da saúde do Prof. Elísio Milheiro bem como pelas melhoras do Dr. António Fânzeres, no que foi acompanhado, unânimemente, pela assembleia. O Prof. Mendonça Monteiro, pede a palavra para agradecer muito sensibilizado o voto de sentimento pelo falecimento de sua mãe.

Passando à ordem do dia foram eleitos por unanimidade os seguintes sócios: *efectivos*, Alfredo M. Brito e Eng.<sup>a</sup> D. Estela Correia Alves Monteiro e *correspondentes* os seguintes cientistas brasileiros: Dr. J. E. Alves Filho, Prof. Mário Taveira, Dr. Manuel de Sousa Dantas, Dr. Paulo Lacerda de Araújo Feio, Dr. Francisco de Albuquerque, Dr. Eurico Brandão Gomes, Dr. Virgílio Lucas, Dr. Aníbal de Sousa, eng.<sup>o</sup> E. I. da Fonseca Costa, Prof. Militino Rosa, Tenente-Coronel Orlando Rangel e Prof. Abel Oliveira.

Procedeu-se à leitura do Relatório da actividade associativa e a seguir à apresentação do mapa de receita e despesa; postos à discussão, o Eng.º Agrónomo César Augusto Vieira apresentou a seguinte proposta:

«Tendo o Ex.<sup>mo</sup> Senhor Prof. Doutor Abílio Barreiro na ocasião em que estivera, recentemente, com certa demora no Brasil, promovido por sua própria iniciativa e gratuitamente o intercâmbio intelectual e de aproximação entre a «Sociedade Portuguesa de Química e Física» e a «Sociedade Brasileira de Química» da qual já resultou a origem da benéfica colaboração dos cientistas brasileiros na *Revista de Química Pura e Aplicada*, que superiormente dirige, proponho que fique consignado na acta um voto de louvor pelos prestimosos serviços que o mesmo senhor lhes vem prestando.

Outrossim havendo conhecimento de que este nosso Ilustre Presidente e dedicado Director fora há pouco nomeado sócio Honorário da «Sociedade da História da Medicina Brasileira», mais proponho que na mesma acta fique exarado um voto de congratulação, interpretando assim a maior satisfação de todos nós pela homenagem justa prestada às qualidades de eleição e inteligência que ornamentam o actual Presidente desta Agremiação Científica de tão nobres tradições, as quais também sabe honrar dignamente e pelo facto solene apontado.»

Por sugestão do Prof. Mendonça Monteiro aquela proposta foi aprovada por aclamação. Continuando no uso da palavra o Prof. Mendonça Monteiro propôs ainda, que o presente Conselho da Direcção fosse, mais uma vez, reeleito. Postos o relatório e o mapa à votação, foram aprovados por unanimidade. Passando à discussão do número terceiro da ordem do dia, foi aprovado, por unanimidade, manter os dias e horas já fixadas para as sessões científicas ordinárias mensais.

Procedendo-se à eleição do Conselho de Direcção foi por maioria de votos reeleita a Direcção cessante. O Sr. Presidente agradeceu à proposta do Eng.º César Vieira e as palavras do Prof. Mendonça Monteiro aprovadas pela assembleia, e diz que essa prova de confiança extensiva aos seus dedicados colegas, de Direcção — em nome dos quais agradece também — vem dar ânimo a todos para se fazer mais e melhor. Refere-se à acção do administrador da «Revista de Química Pura e Aplicada», Dr. Castro Fernandes, louvando-o pela sua dedicação; e lembra que daqui a pouco — 28 de Julho — passa o centenário do nascimento de Ferreira da Silva. Propunha que para tratar dessa homenagem fosse eleita uma comissão composta dos seguintes senhores: Prof. Mendonça Monteiro, Prof. Armando Laroze e o industrial e químico Alfredo M. Brito, o que foi aprovado. O Prof. Mendonça Monteiro agradeceu a indicação do seu nome e pedia que a Comissão fosse facultado agregar as pessoas julgadas convenientes o que foi, também, aprovado. Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão de que foi lavrada a presente acta que, depois de lida e aprovada, vai ser assinada.

(aa) *Abilio Barreiro, Armando Laroze Rocha e Custódio Guimarães.*

### Relatório

EX.<sup>MOS</sup> CONSÓCIOS :

Esta é a Sessão administrativa que regulamentarmente devia realizar-se no fim do mês de Dezembro último.

Para mostrar as razões deste atraso, de mais de dois meses, e de outras deficiências de administração que muito nos contrariaram, permitam-nos um pouco da história pregressa da nossa actividade.

A actual Direcção foi eleita, pela primeira vez, a 10 de Março de 1949, na ausência do Presidente, e a sua actividade começou, portanto, algum tempo depois.

Em cumprimento das disposições estatutárias, reuniu a Sessão administrativa em Dezembro de 1949, apresentando o relatório e programa, em que se propunha a reorganização dos serviços e a congregação de todos os esforços para o levantamento da Sociedade na vida interna e na das relações exteriores, de cujos primeiros resultados dava conta.

Reeleita para 1950, o nosso programa constava do editorial do primeiro fascículo que iniciou a série IV do nosso boletim. Neste ano fez-se a publicação normal da Revista com quatro fascículos. Mas a Sessão administrativa para o relatório e contas, a realizar regularmente em Dezembro, só pode efectuar-se em Janeiro seguinte por motivos que constam da respectiva acta.

Novamente reeleita para 1951, a Comissão manteve o mesmo programa, reproduzindo-o do Editorial já referido. Nesse ano foram publicados os dois primeiros fascículos dentro dos respectivos trimestres, mas, por nova ausência do Editor durante mais dum ano, entre Maio de 1951 e Agosto de 1952, os dois últimos números da Revista desse ano foram reunidos em um só.

Nesta ausência do Editor, foi a mesma Comissão reeleita para o ano de 1952; e, pela mesma razão, os fascículos deste ano tiveram também de ser reduzidos a um só volume.

O adiamento desta sessão administrativa de fim de ano, foi mais por motivo de afazeres e doença no seio da direcção.

São estas as principais faltas cometidas pela vossa Comissão administrativa durante os quatro anos incompletos da sua vida. Como compensação, só podemos apresentar algumas conferências importantes publicadas nos primeiros números e o estreitamento do intercâmbio científico Luso-Brasileiro, de que se pode fazer ideia nesse volume de 1952.

Nesta Sessão terá de ser eleita a Comissão administrativa para este ano de 1953, em que se passa, a poucos meses de distância, em 28 de Julho próximo, o primeiro centenário do nascimento de Ferreira da Silva.

Sabemos que o Prof. Pereira Forjaz preveniu a Academia de Ciências e, pela Faculdade de Ciências, o Prof. Mendonça Monteiro procurou-nos para trocar connosco impressões sobre as homenagens a prestar.

Apesar da universalidade do nome que invocamos, nós, no Porto, temos obrigações especiais :

Nesse centenário do nosso maior químico, que encontrou no Laboratório Municipal os instrumentos de trabalho e os auxiliares que lhe permitiram colher os seus melhores frutos, nem se pode esquecer a vereação da Presidência do Dr. Correia de Barros que lhe entregou a Direcção desse Laboratório, nem os seus auxiliares dos trabalhos científicos e outros químicos notáveis de Lisboa, Porto e Coimbra que o acompanharam na fundação da Revista Química e na organização da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

A vossa Comissão encarou desde a primeira hora as homenagens devidas a Ferreira da Silva e seus colaboradores, nesta data que agora se aproxima.

Isto consta do Editorial do primeiro fascículo de 1950 (págs. 10 e 11) e do último período do relatório do fim desse ano (primeiro número de 1951, pág. 23), onde se esboçou um programa mínimo de realizações de ordem material que perpetuassem condignamente a sua memória.

É a *Casa da Química* com o *Museu Ferreira da Silva*, recordações dos seus notáveis colaboradores e alojamento condigno dos serviços da S. P. Q. F., que ele organizou para seu retiro e da tripulação quando foi declarada definitiva a perda do seu barco.

Ela seria o templo consagrado à sua memória e dos químicos que o merecem, onde a S P Q F cumpriria sem desfalecimento a missão que lhe foi destinada.

Ela seria também para os químicos, ao mesmo tempo, deixem-nos tentar dois termos fascinantes, um passado outro presente, uma escola e um estádio : uma escola pelas conferências e leituras dos seus livros e revistas ; um estádio pelas suas reuniões científicas. E, como escola ou como estádio, esperemos que a *Casa da Química* e *Museu Ferreira da Silva*, pelo seu carácter científico, não desmereçam do favor público e social da Época.

Espírito essencialmente experimental, como o de todo o verdadeiro cientista, podemos afirmar sem hesitação que nada seria mais grato à memória de Ferreira da Silva do que esta consagração integral.

Nesta orientação, a vossa Comissão Administrativa, que vem depor o seu mandato, já deu alguns passos para se aproximar do Estado, da Câmara e das Forças Vivas, mas espera que outra Comissão agora eleita, mais competente e de mais prestígio, possa colher os resultados desejados, que ela infelizmente não antevê, nos seus próprios esforços.

## MAPA DE RECEITA E DESPESA

(ANO DE 1952)

## RECEITA :

Saldo do ano anterior . . . . .	6.264\$50	
Subsídio do Instituto para a Alta Cultura . . . . .	3.592\$00	
Venda de Revistas . . . . .	100\$00	
Quota dos Sócios . . . . .	4.750\$00	
		14.706\$50

## DESPESA :

Expediente e transportes . . . . .	212\$10	
Gratificação a um empregado . . . . .	1.800\$00	
Impressão da Revista (ano de 1951) . . . . .	8.017\$90	
Impressão da Revista (ano de 1952) . . . . .	8.179\$80	18.209\$80
Saldo negativo . . . . .		3.503\$80

O PRESIDENTE,

(a) *Abílio Barreiro.*

O TESOUREIRO,

(a) *J. J. Ferreira da Silva.*