

*Revista
Portuguesa
de
Química*

Editada pela
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA
E FÍSICA



VOL. III

JUNHO 1961

N.º 2

Revista Portuguesa de Química

Editada por

Sociedade Portuguesa de Química e Física

em continuação da

Revista de Química Pura e Aplicada

FUNDADA POR FERREIRA DA SILVA

Director: A. Herculano de Carvalho

Editor: J. Oliveira Cabral

VOL. III

JUNHO DE 1961

N.º 2

Índice:

Secção A:

- CONTRIBUIÇÃO PARA A ESTRUTURA DO 1,2-DIBROMO-TETRAMETILETANO — *Luiz de Mello Vaz de Sampayo* 57
- ALGUMAS DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA MINERAL DAS CALDAS DE MONCHIQUE — *J. Simões Redinha* 67

Secção B:

- DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES POR MÉTODOS QUÍMICOS — *Maria do Carmo Anta* 85

CONTRIBUIÇÃO PARA A ESTRUTURA DO 1,2-DIBROMO-TETRAMETILETANO

LUIZ DE MELLO VAZ DE SAMPAYO

*Secção de Física do Centro de Estudos de Física e Química (I. A. C.)
anexa ao Laboratório de Física da Universidade de Coimbra*

Recebido em 16-1-1961

1 — Esta substância cristaliza no sistema tetragonal sob a forma de agulhas cujo eixo em todos os espécimens estudados é o dos zz .

É extremamente volátil, devendo ser conservado em tubo selado. Nessas condições decompõe-se a 177° [1].

A sua estrutura foi estudada pela primeira vez por K. Yardley (hoje Prof.^a Lonsdale) como fazendo parte duma série de derivados do etano [2]. Por difracção dos raios X, Yardley confirmou o sistema tetragonal com:

$$a = 10,45 \text{ \AA} \qquad c = 8,14 \text{ \AA}$$

A densidade é 1,811 e, sendo o peso molecular 244, verifica-se que a célula fundamental contém 4 moléculas; como apenas se encontram reflexões com todos os índices pares ou ímpares deduz-se que a célula é de faces centradas.

2 — Efectuámos a parte experimental deste trabalho em 1953 no «University College» de Londres, com cristais preparados em 1928 pela Prof.^a Lonsdale e desde então conservados em tubos capilares selados.

Utilizando radiação de cobre não monocromatizada, tirámos fotografias de Laue, de rotação em torno dos eixos dos zz e dos xx , e na câmara de Weissenberg em torno do eixo dos zz e apenas para a camada equatorial. As primeiras mostraram que a simetria de Laue é $4/m\ m\ m$.

As outras que os lados da célula valem:

$$a = 7,36 \text{ \AA} \qquad c = 8,18 \text{ \AA}$$

Não pretendíamos verificar essas dimensões que consideramos determinadas com precisão suficiente por Mrs. Lonsdale, nem utilizámos o método do pó apropriado para tal. Portanto a única divergência séria deixa de ter sentido se notarmos que $\frac{10,45}{\sqrt{2}} = 7,39$ e que a célula de faces centradas proposta por aquela investigadora é equivalente a outra mais simples, centrada, com $a' = a/\sqrt{2}$ e portanto com volume duas vezes menor.

Em atenção à maior precisão das medidas de Mrs. Lonsdale, tomaremos

$$a = 7,39 \text{ \AA}$$

$$c = 8,14 \text{ \AA}$$

e assentaremos em que a célula é centrada com duas moléculas.

3 — Medimos as intensidades nos filmes pelo método visual, e efectuámos a correcção trigonométrica; corrigimos a absorção do vidro (aliás muito pouco absorvente) segundo o método que já usáramos com outros compostos [3 - pág. 15]

4 — Quanto à correcção da absorção no próprio cristal, não tínhamos em mente, quando realizámos a parte experimental, calculá-la com grande rigor. De facto não existiam então senão processos aproximados de a determinar — e apenas para a camada equatorial; só nos anos seguintes nos dedicámos a sistematizar um método e a generalizá-lo para as outras camadas.

Foi por isso que avaliámos apenas grosseiramente a forma dos especimens utilizados. Dizemos especimens, porque, depois de concluídas todas as fotografias de rotação em torno do eixo dos zz , quizemos inadvertidamente — em vista das de rotação em torno do eixo dos xx — cortar o cristal para que a sua secção fosse mais regular e para que se pudesse entalá-lo num tubo capilar por forma a que o eixo deste coincidisse sensivelmente com o dos xx ; infelizmente o cristal volatilizou-se quase instantaneamente, e tivemos que procurar outro; não conseguimos encontrar nenhum tão regular, embora as suas dimensões fossem sensivelmente as do primeiro.

Este era prismático com secção rectangular (faces 110) aproximadamente quadrada; o seu comprimento era muito superior ao diâmetro do colimador (1 mm) e o lado t da secção media cerca de 0,33 mm. Como o coeficiente linear μ de absorção vale 113 cm^{-1} , vinha $\mu t \simeq 4$.

Com a ajuda das tabelas por nós construídas [3 - pág. 86,7], calculámos o factor de absorção para as reflexões equatoriais hko . Para as outras reflexões observadas nas fotografias de rotação em torno dos zz , utilizámos o método exposto em trabalho posterior [4];

como não podíamos esperar grande precisão, contentámo-nos em aplicar as fórmulas aproximadas para espécimens muito absorventes.

Quanto às fotografias de rotação em torno dos xx tínhamo-nos resignado a tomá-las com esse eixo de rotação perpendicular ao do cristal (e do tubo). Graças a uma modificação do nosso método, a qual recentemente estabelecemos e em breve publicaremos, calculámos a correcção para as correspondentes reflexões.

Em princípio devíamos ainda, como mostrámos [5], efectuar em todos os casos nova correcção devida a não ser prismático o volume do cristal banhado pelo feixe de raios X; mas evidentemente é descabido tal refinamento, em face da imprecisão com que determinámos a forma dos espécimens.

5 — Para o factor de temperatura utilizámos o método de Wilson [6], que ao mesmo tempo permitiu converter na escala absoluta as intensidades observadas.

Determinámos o coeficiente de temperatura $B = 10,4 A^2$, o que parece pouco elevado, se atentarmos à alta volatilidade da substância. célula nem a molécula possuem centro de simetria.

6 — Faltam sistematicamente todas as reflexões hkl com $h+k+l$ ímpar, sem que haja quaisquer outras ausências sistemáticas. O grupo espacial é portanto, atendendo à simetria de Laue: $I422$, $I4mm$, $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$ ou $I4/mmm$, dos quais só o último possui centro de simetria.

Para escolher entre este grupo e os restantes aplicámos o critério de Wilson [7]; com grande surpresa nossa, ele indica de maneira inequívoca uma estrutura totalmente acêntrica, para a qual nem a célula nem a molécula possuem centro de simetria.

Note-se que é altamente provável que a molécula seja ela centrosimétrica. De facto todos os compostos estudados da série de derivados do etano provaram ter a configuração *trans*. Para mais o próprio $[C(BrMe_2)]_2$ foi estudado teoricamente por Sanichiro Mizushima e outros [8] e experimentalmente por Cleveland e Lamport [9], concluindo-se que, mesmo na fase sólida, tem a configuração *trans*, com oscilação de 48° dum lado e do outro da posição de equilíbrio.

De qualquer modo, como só existem duas moléculas na célula, deverá o centro de cada uma encontrar-se num eixo quaternário em $0,0, z$ e $1/2, 1/2, z + 1/2$ (em que para quase todos os grupos possíveis z vale zero ou $1/2$), quer esse eixo seja ou não de inversão.

Mas a molécula não apresenta qualquer espécie de eixo quaternário, e apesar de longos esforços não conseguimos encontrar uma hipótese aceitável para qualquer dos grupos espaciais possíveis.

7 — Uma solução foi-nos sugerida pelos trabalhos de West [10] e de Masao Atoji e outros [11]. Ambos mostraram que pode dar-se uma rotação da molécula em torno dum eixo que é de simetria para a célula, o 1.º no caso do hexametiletano, os últimos para a fase cúbica do hexacloroetano.

Essa possibilidade de rotação da molécula do 1,2 dibromo-tetrametiletano, que só admitimos depois de esgotadas todas as hipóteses comuns, é aliás reforçada por dois factos experimentais a que já nos referimos: a alta volatilidade da substância, e a oscilação de 48° em torno da posição *trans* que, na regularidade duma rede cristalina tenderia a transformar-se numa rotação completa.

Sendo assim a molécula apresenta estatisticamente a mais alta simetria possível, inclusivé a quaternária. Para mais, além do plano de simetria natural (que contém os carbonos centrais e os bromos) passa a possuir outro normal ao eixo de rotação e portanto paralelo ao plano dos xy. Nessas condições admitiremos, mau grado a indicação em contrário do critério de Wilson, que o grupo espacial é o de máxima simetria $I 4/m m m$.

Os centros das duas moléculas ocupam a origem e o centro da célula.

8 — Evidentemente, havendo rotações, poderemos considerar cada átomo substituído por uma distribuição contínua de matéria difractante sobre a sua trajectória C de raio R.

Se for f_n o factor de difracção desse átomo, o da matéria existente no elemento ds da trajectória será df_n tal que

$$f_n = \int_c df_n$$

Como não há razão para se considerar qualquer posição privilegiada sobre a trajectória, deveremos supor que esta é percorrida com velocidade uniforme. Então:

$$df_n = f_n \frac{ds}{2\pi R} = \frac{1}{2\pi} f_n d\varphi$$

sendo φ o ângulo ao centro da trajectória medido a partir de qualquer origem.

O factor de estrutura relativo a qualquer átomo ligado à molécula da origem seria (se ele se encontrasse em equilíbrio no ponto x_n, y_n, z_n)

$$F_n = f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)$$

Para o átomo correspondente da molécula do centro seria o mesmo pois então:

$$F'_n = f_n \cos 2\pi \left[h(x_n + 1/2) + k(y_n + 1/2) + l(z_n + 1/2) \right]$$

e $h+k+l$ é sempre par.

Rodando esse átomo com velocidade uniforme, em cada instante as suas coordenadas são: $r \cos \varphi$, $r \sin \varphi$, z (em que $r = \frac{R}{a}$)

$$\begin{aligned} \text{Logo } F_n &= \frac{1}{2\pi} f_n \int_0^{2\pi} \cos 2\pi (h r_n \cos \varphi + k r_n \sin \varphi + l z_n) d\varphi \\ &= f_n \cos 2\pi l z_n \cdot J_0 \left(2\pi r_n \sqrt{h^2 + k^2} \right) \end{aligned}$$

em que J_0 é a função de Bessel (cf. Zachariasen [12 - pág. 224]).

Então para toda a célula, e para cada reflexão hkl :

$$F = \sum n_i f_i \cos 2\pi l z_i \cdot J_0 \left(2\pi r_i \sqrt{h^2 + k^2} \right)$$

em que para o bromo e para os carbonos centrais $n = 4$, para os carbonos do grupo metílico $n = 8$.

9 — Note-se que a última fórmula não se aplica sem modificação aos hidrogénios; de facto estes, independentemente da rotação da molécula, devem estar animados duma rotação própria em torno do eixo (de cosenos directores $\alpha \beta \gamma$) que une o carbono a que estão ligados ao correspondente carbono central. Se fosse fixo o centro (x_0, y_0, z_0) da trajectória de raio $a \rho$ dos hidrogénios, o factor de estrutura devido a cada um valeria:

$$\begin{aligned} &F_H \cos 2\pi (h x_0 + k y_0 + l z_0) \times \\ &\times J_0 \left[2\pi a \rho \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \left(\frac{h\alpha + k\beta}{a} + \frac{l}{c} \gamma \right)^2} \right] \end{aligned}$$

Quando a molécula roda vem:

$$x_0 = r_0 \cos \varphi \quad y_0 = r_0 \sin \varphi \quad \alpha = \delta \cos \varphi \quad \beta = \delta \sin \varphi$$

em que

$$\delta^2 = \alpha^2 + \beta^2 = 1 - \gamma^2$$

Atendendo a que é muito pequena a contribuição dos hidrogénios, podemos em 1.^a aproximação integrar essa expressão em ordem a φ , tomando o valor médio da função J_0 . Obtem-se então para os 24 hidrogénios:

$$F_H = 24 f_H \cos 2\pi l z_0 \cdot J_0 \left(2\pi r_0 \sqrt{h^2 + k^2} \right) \times \\ \times J_0 \left[2\pi \rho \sqrt{(h^2 + k^2) (1 - \delta^2/2) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \delta^2} \right]$$

10 — Resta enfim determinar o eixo de rotação. Partimos da hipótese que devia coincidir com o menor eixo do elipsoide de inércia da molécula. Em 1.^a aproximação suposemos que a molécula não sofria qualquer deformação, isto é que os ângulos das ligações tetraédicas eram todos de $109^\circ 28'$, e que as distâncias entre os átomos são as que se obtém nas *Tabelas Internacionais* [13]: C - C = 1,54 Å; C - Br = 1,88 Å; C - H = 1,07 Å.

A primeira tentativa efectuada com essa aproximação deu resultados surpreendentemente felizes. E a melhor concordância entre os valores observados e calculados do factor de estrutura obteve-se com uma ligeira modificação das posições dos átomos.

Na realidade apenas fixámos deste modo a posição dos bromos; pois, como é evidente, em relação à contribuição destes átomos é insignificante a dos outros. Assim os carbonos impõem o sinal do factor de estrutura apenas num caso, o da reflexão 101.

Conhecidos portanto os sinais dos factores de estrutura, podia-se esperar que projecções de Fourier sobre os dois planos xy e xz fornecessem com bastante precisão as posições dos vários átomos; mas em consequência da rotação da molécula, verificam-se sobreposições dos átomos, as quais impedem qualquer informação precisa.

Contentámo-nos portanto em determinar as coordenadas dos carbonos a partir das dos bromos e supondo que são normais as distâncias C - C e C - Br. Para o resto da molécula suposemos que ela não sofria qualquer deformação.

Experimentámos numerosas modificações razoáveis das posições assim obtidas mas sem qualquer melhoria dos resultados.

O eixo de rotação encontra-se no plano definido pelos bromos e os carbonos centrais, e faz um ângulo de $39^\circ 40'$ com a ligação desses carbonos para o lado dos bromos; e o ângulo C - C - Br é de $114^\circ 40'$.

Então para os bromos:

$$r = 0,0442 \quad z = \pm 0,284 (+ 0,1/2)$$

para os carbonos centrais:

$$r = 0,0655 \quad z = \pm 0,0738 (+ 0,1/2)$$

para os carbonos metílicos:

$$r = 0,252 \quad z = \pm 0,0529 (+ 0,1/2)$$

para os hidrogénios:

$$a \rho = 1,01 \quad r_0 = 0,299 \quad z_0 = \pm 0,0485 (+ 0,1/2)$$

11 — A seguir apresentamos a comparação entre os valores observados F_o e calculados F_c de cada reflexão hkl :

	F_o	F_c		F_o	F_c		F_o	F_c
110	142	141	330	65	71	600	24	28
200	106	104	420	64	65	620	16	22
220	80	92	510	41	50	550	16	11
310	96	88	440	40	36	710	15	11
400	85	75	530	36	31	640	15	10
101	18	11	301	<6	-19	411	<8	-7
211	47	-25	321	28	-15			
002	49	-69	402	63	-54	442	36	-33
112	93	-90	332	56	-49	532	25	-34
202	78	-94	422	60	-48	602	43	-32
222	87	-80	512	51	-39	622	27	-27
312	69	-73						
103	78	71	323	43	41	503	28	28
213	44	50	413	43	38	433	37	28
303	64	45						
004	68	68	224	34	47	404	31	38
114	64	60	314	43	46	334	28	35
204	51	54						
105	69	-79	305	55	-59	325	59	-53
215	68	-68						
006	35	-37						
107	86	61	217	89	62			

As divergências observadas podem atribuir-se à imprecisão no cálculo da correcção da absorção (sobretudo nas reflexões não equatoriais) por não se ter determinado com suficiente rigor a forma do cristal.

RESUMO

Por difracção dos raios X verificou-se que o 1,2 dibromotetrametileno cristalisa no sistema tetragonal (grupo de Laue 4 mm) com $a = 7,39$ e $c = 8,14$. A célula é centrada com duas moléculas.

Não se conseguiu harmonizar a existência de apenas duas moléculas com a simetria da célula senão supondo que existe uma rotação completa em torno do menor eixo de inércia da molécula e paralelo ao eixo quartenário.

Nestas condições o grupo espacial é o de simetria máxima $I4/mmm$ e os centros das duas moléculas ocupam a origem e o centro da célula.

As intensidades observadas, às quais foram aplicadas todas as correcções usuais, incluindo a de temperatura e a de absorção — esta anteriormente tabelada pelo autor — divergem ligeiramente das calculadas; explica-se isso por não se ter determinado com suficiente rigor a forma do cristal.

RÉSUMÉ

Par diffraction des rayons X on a verifié que le 1,2 dibromo tetraméthyléthane cristallise dans le système tetragonal (groupe de Laue 4 mm) et que $a = 7,39$ et $c = 8,14$.

La cellule est centrée et possède deux molécules. On n'a réussi à concilier l'existence de deux seules molécules avec la simétrie de la cellule, qu'en supposant qu'il existe une rotation complète autour du moindre axe d'inertie de la molécule, parallèle à l'axe quartenaire. Dans ces condiaions le groupe spatial possède la symetrie maxima $I4/mmm$, et les centres des deux molécules occupent l'origine et le centre de la cellule.

Les intensités observées, auxquelles on a appliquées toutes les corrections usuelles — et aussi la correction de l'absorption d'après les tables construites auparavant par l'auteur — divergent légèrment des intensités calculées. Cela peut s'expliquer par une imparfaite détermination de la forme du crystal.

SUMMARY

By X ray diffraction it has been verified that 1,2 dibromo tetramethylethane crystalises in the tetragonal system (Laue's group 4 mm) with $a = 7,39$ and $c = 8,14$. The unit cell is centered with two molecules.

It has not been possible to combine consistently the symmetry of the unit cell with the existence in it of just two molecules, except by assuming that the lowest axis of inertia of the molecule lies over an axis of symmetry of 4th order of the crystal.

Under these circumstances the spatial group is of maximum symmetry $I 4/m m m$, and the centers of the two molecules are in the origin and in the center of the unit cell.

The observed intensities, to which the usual corrections including temperature and absorption corrections were applied — the last ones have been tabulated by the author — diverge slightly from the calculated ones. This was probably due to a bad determination of the crystal's shape.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HEILBRON and BUNBURY — *Dictionary of organic compounds*.
- [2] YARDLEY, K. — *Proc. Royal Soc.*, **118 A**, pág. 449 e 485 (1928).
- [3] SAMPAYO, L. — *Estrutura cristalina do hexacloro-etano e do 1,2 dibromo-tetracloro etano*, Coimbra (1954).
- [4] SAMPAYO, L. — *Rev. Fac. Ciên. Coimbra* xxvii, 259 (1958).
- [5] SAMPAYO, L. — *Rev. Fac. Ciên. Coimbra* xxviii, 45 (1959).
- [6] WILSON, A. J. C. — *Nature*, **150**, 152 (1942).
HARKER, D. — *Amer. Min.* **33**, 436 (1948).
HUGHES, E. W. — *Acta Cryst.*, **2**, 34 (1949).
WILSON, A. J. C. — *Acta Cryst.*, **3**, 258 (1950).
ROGERS, D. — *Acta Cryst.*, **3**, 455 (1950).
- [7] WILSON, A. J. C. — *Research*, **2**, 246 (1949); *Acta Cryst.*, **2**, 318 (1949).
HOWELLS, E. R., PHILIPS, D. C. & ROGERS, D. — *Research*, **2**, 338 (1949); *Acta Cryst.*, **3**, 210 (1949).
- [8] SANICHIRO MIZUSHIMA, YONEZO MORINO & TAKEHIKO SHIMANOUCI — *J. Chem. Soc. Japan*, **73**, 621 (1952).
- [9] CLEVELAND & LAMPORT — *J. of Chem. Phys.*, **18**, 1320 (1950).
- [10] WEST, C. D. — *Z. Krist.*, **88**, 195 (1934).
- [11] MASAO ATOJI, TSUTOMU ODA & TOKUNOSUKE WATANABE — *Acta Cryst.*, **6**, 868 (1953).
- [12] ZACHARIASEN, W. H. — *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, (New York, 1945).
- [13] *Tabelas Internacionais*, ed. de 1935.

ALGUMAS DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA MINERAL DAS CALDAS DE MONCHIQUE

J. SIMÕES REDINHA (*)

(Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica de Coimbra)

Recebido em 8-4-1961

A determinação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos por espectrofotometria de chama tem vantagens incontestáveis sobre os métodos gravimétricos ou volumétricos de análise, especialmente para os metais alcalinos para os quais as separações por via química são muito laboriosas e pouco precisas. A análise de chama, sendo mais rápida, permite ainda a determinação destes elementos em concentrações muito baixas, por exemplo, inferiores a 0,1 p.p.m., valor muito inferior ao limite de determinação pelos métodos químicos.

Na análise das águas minerais portuguesas, onde alguns destes metais estão sempre presentes (sódio, potássio e cálcio) e outros são muito frequentes (lítio, estrôncio e bário), a espectrofotometria de chama é um precioso auxiliar.

No entanto, para que o método conduza a resultados precisos, necessita de ser aplicado com certos cuidados, pois a emissão dum catião é perturbada pela presença dos outros elementos presentes na solução [1]. Os catiões podem dar interferências por emissão no mesmo comprimento de onda do catião a determinar ou contribuir para o aumento da emissão de fundo, enquanto que os aniões podem ocasionar perturbações sérias por formarem com o catião a determinar compostos mais facilmente excitáveis diminuindo, assim, a intensidade da radiação emitida.

Vários trabalhos têm sido dedicados ao estudo das interferências no método de análise de chama e, principalmente, ao processo de as

(*) Bolseiro do Instituto de Alta Cultura.

eliminar ou atenuar. Num trabalho aplicado à análise de águas, P. W. West *et al.* [2] consideraram uma solução que continha os catiões sódio, potássio e cálcio e os aniões sulfato, cloreto e bicarbonato — os seis iões mais frequentes nas águas — e estudaram a influência que cada um dos seis iões exercia nas determinações daqueles metais. Dos seus resultados conclui-se que a presença de qualquer dos catiões faz aumentar a intensidade da radiação emitida pelos outros. Por sua vez, o sulfato reprime a emissão do sódio e potássio, aumentando a do cálcio. O bicarbonato aumenta a intensidade de sódio, reprimindo a do potássio e cálcio. A determinação deste último catião pode ser seriamente afectada pela presença do bicarbonato quando a concentração deste anião for superior a 100 p.p.m. Por exemplo, na presença de 500 p.p.m. de bicarbonato, 20 p.p.m. de cálcio são reduzidas a 6 p.p.m. A repressão que o bicarbonato exerce na emissão do potássio, ainda que não tão importante como na do cálcio, é no entanto acentuada e parece ser tanto maior quanto maior é a relação do bicarbonato para o potássio. A presença do cloreto, mesmo em concentrações relativamente elevadas, não influencia apreciavelmente a emissão de qualquer daqueles catiões; este resultado está de acordo com as conclusões doutros autores.

Para poder obter resultados rigorosos pela análise de chama, torna-se necessário comparar as intensidades de radiações dum elemento na solução a analisar e numa solução de igual composição.

Mas a preparação duma solução de comparação, de composição igual à da solução a analisar, não é simples, nomeadamente para o caso duma água mineral quase sempre de composição bastante complexa. Por esta razão têm-se usado vários processos para eliminar as interferências.

Num dos processos, chamado dos tampões de radiação [2], a determinação dum metal é feita adicionando à solução um certo volume de soluções saturadas dos outros metais presentes, sendo as curvas de calibração construídas a partir de soluções em que, ao elemento considerado, foram adicionadas as mesmas quantidades dos elementos estranhos. Este processo é muito trabalhoso e pouco sensível quando se trata de determinar mais de dois ou três elementos duma solução, parecendo-nos, por isso, não ser muito adequado à análise de águas minerais.

Num outro processo, Hemingway [3] fez a determinação do cálcio eliminando a influência dos aniões por retenção dos catiões numa coluna de resina e fazendo a sua eluição com uma solução de ácido nítrico 5 N. Este método tem o inconveniente de requerer uma grande quantidade de ácido para fazer a eluição dos catiões retidos na coluna o que obriga a evaporação posterior a fim de eliminar o excesso de ácido. Além

disso, torna-se difícil remover totalmente os catiões que tenham uma afinidade elevada para a resina.

Neste trabalho, fez-se a eliminação das interferências dos aniões passando a água por uma coluna de resina aniônica forte, na forma de cloreto, sendo, deste modo, os aniões da água substituídos por cloreto. Este tem a vantagem de não interferir apreciavelmente nas determinações espectrofotométricas, conforme foi demonstrado por vários autores, e também por ser simples a preparação da solução de comparação, uma vez que os cloretos são, para a maioria dos metais, bastante solúveis.

Na coluna de resina fica ainda retida grande parte do silício, evitando as interferências ocasionadas por este elemento que, na forma de silicato, tem um comportamento idêntico ao dos sulfatos e fosfatos diminuindo a emissão de alguns catiões, principalmente a dos metais alcalino-terrosos [4].

*
* *

Os resultados experimentais que apresentamos neste trabalho referem-se à água da nascente de S. João de Deus, a mais importante do grupo de nascentes das Caldas de Monchique, estância termal que visitámos numa viagem de estudo organizada pelo Instituto de Climatologia e Hidrologia de Coimbra.

Aproveitando a nossa visita a esta estância, fizemos colheitas de amostras de águas para determinações, no laboratório, de radioatividade e pH tendo realizado, junto da nascente, as medidas da temperatura, alcalinidade, concentração iónica e condutibilidade eléctrica.

Temperatura — A temperatura da água era 31,7° C, sendo a temperatura do ar junto da nascente 23,5° C.

Alcalinidade — Para viragem do alaranjado de metilo foram necessários 2,76 miliequivalentes grama de ácido por litro de água, e para a viragem da fenolftaleína foram necessários 0,44 miliequivalentes grama de ácido por litro. Estes resultados dão 0,88 miliequivalentes grama de carbonato e 1,88 miliequivalentes grama de bicarbonato por litro de água.

Concentração iónica total — Passou-se um volume determinado de água por uma coluna de resina aniônica Zerolit FF, na forma de hidróxido, e o hidróxido libertado foi titulado com ácido clorídrico. Encontrámos 4,75 miliequivalentes grama de aniões por litro.

Condutibilidade eléctrica — A medida da condutibilidade eléctrica fez-se com uma ponte Leeds and Northrup modelo 4 866. O aparelho tem compensação de temperatura o que nos permite fazer leituras de condutibilidade a 25° C. O valor encontrado para a água foi $4,35.10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Determinação do radão na água e gases da nascente — A água para as determinações de radioactividade foi colhida em borbulhadores próprios. As medidas de radioactividade realizaram-se num emanómetro de Becker, seguindo a técnica descrita por E. F. Pinto Basto e A. Viana de Lemos [5]. O valor encontrado para a radioactividade de duas amostras de água foi $0,80 \pm 0,05 \text{ m}\mu\text{C}$ por litro.

Os gases foram trazidos para o laboratório em vasos apropriados e a sua radioactividade medida no mesmo emanómetro usado nas determinações da radioactividade da água. O valor encontrado foi $3,69 \pm \pm 0,29 \text{ m}\mu\text{C}$ por 1 000 cc.

O coeficiente de distribuição da emanção de rádio entre a água e o ar, à temperatura de 31,7° C, é 0,19 [6]. O valor obtido para este coeficiente das medidas de radioactividade é 0,22 o que indica que a emanção está em equilíbrio entre a água e os gases.

pH — Como não nos foi possível fazer a determinação desta grandeza junto à nascente, a determinação foi feita no laboratório numa amostra de água colhida para este fim num frasco de politeno e conservado bem rolhado. A medida realizou-se com um eléctrodo de vidro, usando potenciómetro Beckman modelo G. O valor encontrado, para a temperatura de 25° C, foi 9,50.

Análise qualitativa — A água destinada às determinações analíticas foi colhida em garrações de politeno e, mesmo no laboratório, foi sempre mantida em frascos deste material pois há o perigo de contaminação no caso da água ser conservada em recipientes de vidro mole; em particular, no caso presente, o pH elevado facilitaria o ataque do vidro [7].

A análise qualitativa foi feita por espectrografia de arco do resíduo da água.

A água foi evaporada numa cápsula de platina, mantida dentro duma câmara de vidro Pyrex, conforme indica a Fig. 1. O aquecimento foi feito por meio dum fogão eléctrico e com uma placa de raios infravermelhos, colocada na parte superior da câmara com o objectivo de evitar a condensação do vapor. Removia-se este do interior da câmara por meio dum pequeno compressor, sendo o ar filtrado através duma coluna de algodão antes de introduzido na câmara. Com este dispositivo evita-se a contaminação por poeiras, que pode levar a erros importantes quando a evaporação se faça sem precauções.

O peso do resíduo dum litro de água, seco a 180°C ., é 315,3 mg. Fizemos dois espectrogramas, um na região ultravioleta (2.200-4.000 Å) com espectrógrafo Hilger E 316, usando chapas «Ilford Ordinary Plates», e outro na região visível (3.900-6.200 Å) por meio dum

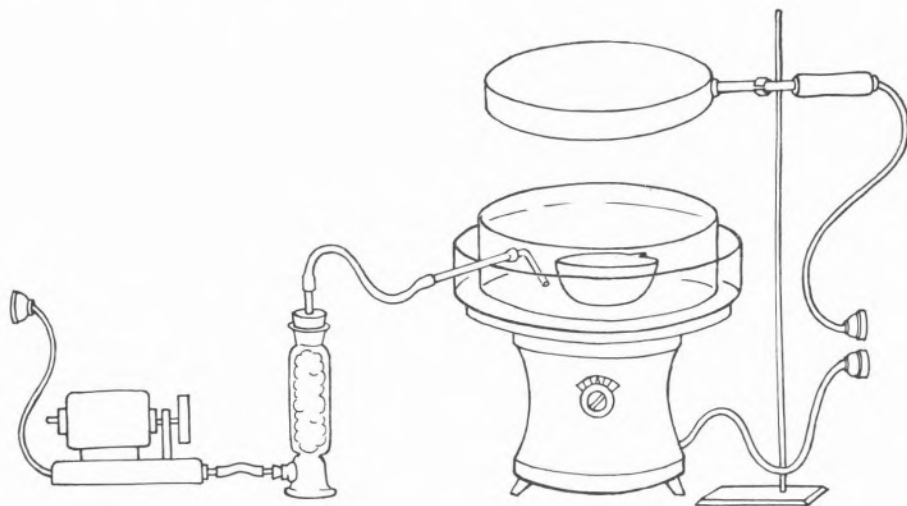


FIG. 1

espectrógrafo Hilger D 187, utilizando chapas Gevaert «Gevapan 33». A intensidade da corrente foi 7 A e a tensão 180 V, com um tempo de exposição de 20 segundos.

A Fig. 2 mostra o espectro do resíduo da água comparado com o espectro de um pó preparado nos laboratórios da General Electric Co. e fornecido pela firma Johnson Matthey & Co., de Londres, e designado por R. U. Este pó tem uma base constituída por óxidos de zinco e cálcio a que foram incorporadas pequenas quantidades de quarenta e oito elementos de modo que, por excitação num arco eléctrico, aparecem somente as riscas mais persistentes de cada um destes elementos.

Verificámos a presença dos seguintes elementos na água: alumínio, arsénio, bário, berílio, boro, cálcio, cobre, estanho, estrôncio, ferro, gálio, lítio, magnésio, manganésio, molibdénio, potássio, prata, silício, sódio, tálio, titânio, vanádio e zinco. Os comprimentos de onda das riscas por que foram identificados estes elementos estão indicados no QUADRO I.

O sódio é o elemento predominante e, pela intensidade e número das suas riscas, verifica-se que se encontra em percentagem incomparavelmente superior à dos demais catiões. Alguns elementos presentes

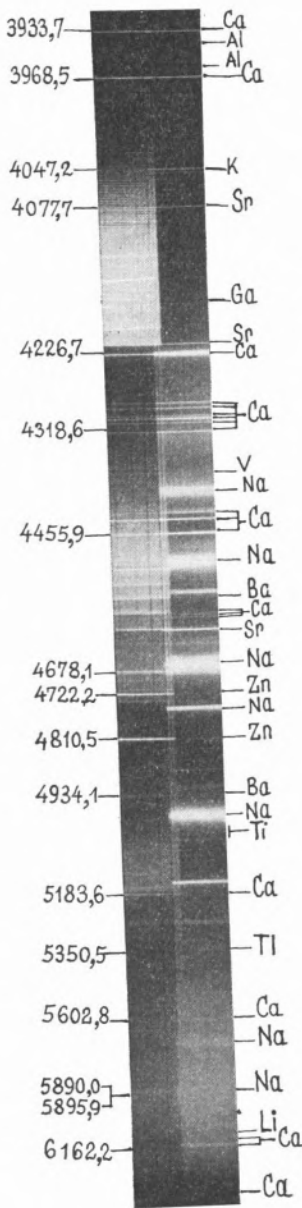


FIG. 2-a
R.U. Água

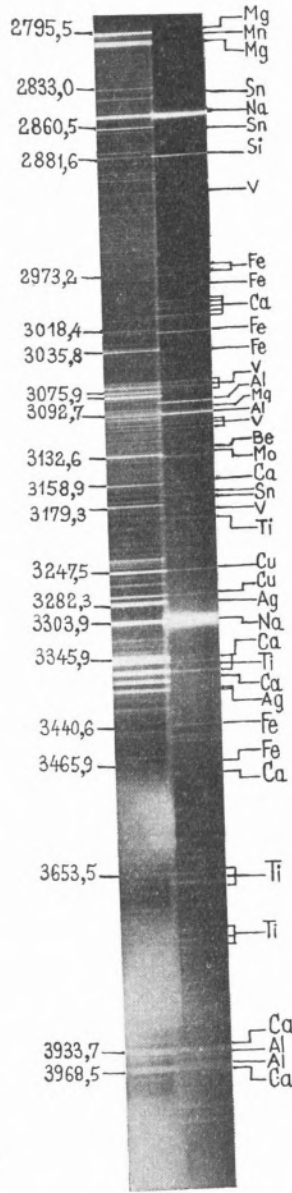


FIG. 2-b
R.U. Água

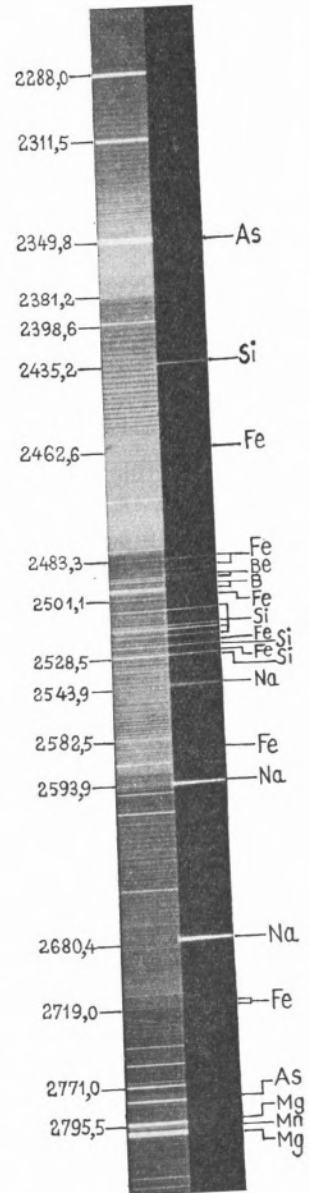


FIG. 2-c
R.U. Água

FIG. 2

QUADRO I

Ag	3382,89 3280,68	Cu	3273,97 3247,55	Si	2881,58 2528,52 2524,12
Al	3961,84 3944,03 3092,72 3082,16	Fe	3465,87 3440,61 3037,39 3021,03		2519,21 2516,12 2514,33 2506,90
As	2349,84		20,65 } 2994,44		2435,16
B	2497,73 2496,78		2973,24 2966,90 2719,03	Sn	3175,02 2863,33 2839,99
Ba	4934,09 4554,04		2714,42 2585,88 2488,15	Sr	4607,33 4215,52 4077,71
Be	3120,42 2494,73		2483,28 2462,65	Ti	3761,33 3759,30 3752,87
Ca	6462,57 6439,06 5602,84 5188,84 4878,17 4685,2 4585,84 4581,45 4526,89 4455,88 4434,96 4425,44 4318,65 4307,74 4302,53 4298,99 4289,36 4283,00 4226,73 3968,47 3933,67 3468,48 3361,91 3350,19 3158,87 3009,21 3006,85 3000,87 2997,31 2994,95	Ga	4172,05		3741,07 3729,81 3685,19 3653,50 3642,68 3635,47 3354,61 3349,41 3183,98
		K	4047,22 4044,16		
		Li	6103,64		
		Mg	5183,62 5172,70 2802,70 2795,53		
		Mn	4034,49 4033,07 4030,76 2798,27	Tl	5350,46
		Mo	3132,59	V	4408,51 4379,24 3185,40 3183,98
		Na	5895,93 } 89,97 } 5688,3 } 82,8 } 4983,2 } 79,0 } 4752,0 } 48,1 } 4669 } 65 } 4393 } 3302,94 } 02,34 } 2853,0 } 52,8 } 2680,4 } 80,3 } 2593,9 } 93,8 } 2543,9 } 43,8 }		3110,71 3102,30 3066,38 3060,46 2908,82
				Zn	4810,53

no resíduo foram caracterizados por algumas das suas riscas mais sensíveis e mesmo estas apresentam uma intensidade fraca. É o caso da prata, arsénio, berílio, estanho, gálio, manganésio, molibdénio, tálio e vanádio.

Análise espectrográfica de chama — A água para análise espectrofotométrica de chama foi passada através duma coluna de Zerolit FF, na forma de cloreto. Esta é uma resina de polistireno cujos grupos funcionais são grupos de amónio quaternário e cujo grau de reticulação é de 0,03 a 0,05. Antes de ser transformada na forma definitiva de cloreto, a resina foi tratada com ácido clorídrico 2N e com hidróxido de sódio de igual concentração com o fim de eliminar impurezas que acompanham normalmente estes materiais trocadores. Depois de passar pela coluna, a água, em contacto com o anidrido carbónico da atmosfera, tem um pH 6,50.

Desta maneira, o silício é quase totalmente removido da solução, como seria de esperar, e, no espectro do resíduo da água depois de passar pela resina, aparece, bem visível, a sua risca mais persistente em 2.881,58 Å mas as riscas entre 2.435,16 e 2.528,52 Å aparecem fracamente visíveis.

O alumínio fica também em grande parte retido na coluna de resina passando a sua concentração de 0,165 mg/1 para 11 µg/1. Pode parecer estranho que o alumínio possa ficar retido por uma resina aniónica. Porém, para o valor do pH da água, este catião deve encontrar-se na forma de hidróxido, mantido em solução em estado coloidal e, como o pH é elevado, a adsorção de hidroxiliões dá-lhe um comportamento de anião perante a resina.

Torna-se necessário acidular a água antes de passar pela resina, pois de contrário a composição é alterada no que respeita aos seus catiões.

Preparámos soluções padrões de cloretos dos catiões a determinar, partindo dos sais «pro analysi», secos na estufa a temperaturas convenientes e arrefecidos sobre pentóxido de fósforo. As soluções padrões de cálcio foram preparadas a partir do carbonato, dissolvendo-o, depois de seco a 200° C, na menor porção de ácido clorídrico diluído. As soluções de concentração mais baixa prepararam-se por diluição das mais concentradas, usando sempre, nas medidas de volume, material com certificado da National Bureau of Standards dos Estados Unidos da América. Todas as soluções foram conservadas em frascos de politeno.

Nas medidas de intensidade de radiação usámos um espectrofotómetro Beckman modelo DU, equipado com o respectivo acessório de chama, e a excitação foi feita com chama de oxigénio-acetileno.

As medidas fizeram-se nos comprimentos de onda seguintes: sódio-589,3 m μ , potássio-766,5 m μ , lítio-670,8 m μ , cálcio-554 m μ e estrôncio 460,7 m μ .

As curvas de intensidade de emissão em função da concentração, para cada elemento estão representadas nas Figs. 3, 4 e 5.

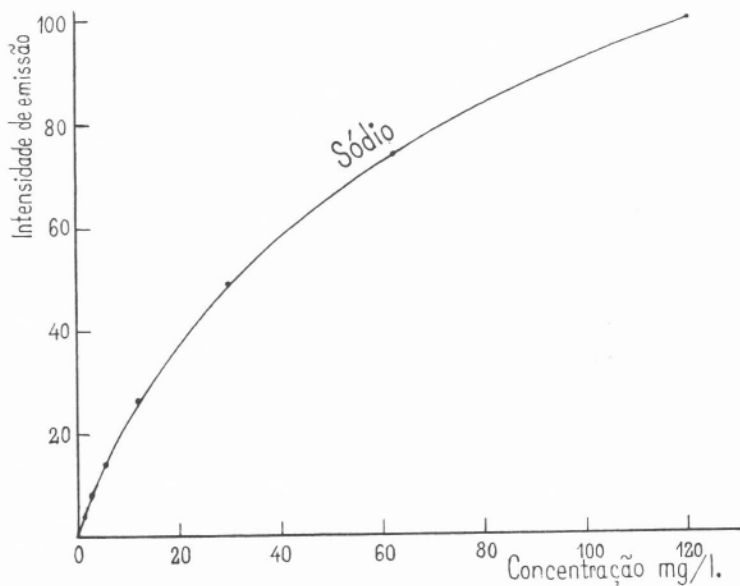


FIG. 3

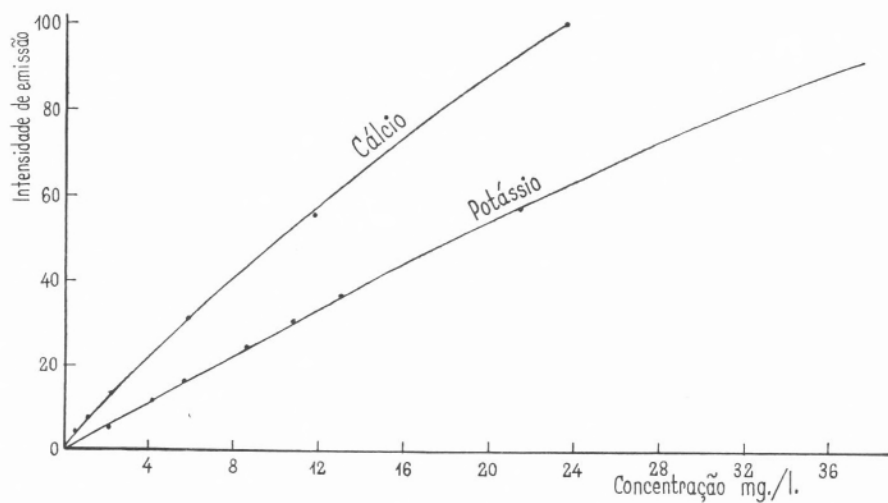


FIG. 4

Para cada comprimento de onda e, ao mesmo tempo que medimos a radiação emitida das soluções de cada um dos catiões, mediu-se a intensidade de radiação da água, da água depois de passada pela resina e da água depois de se terem eliminado os carbonatos e bicarbonatos.

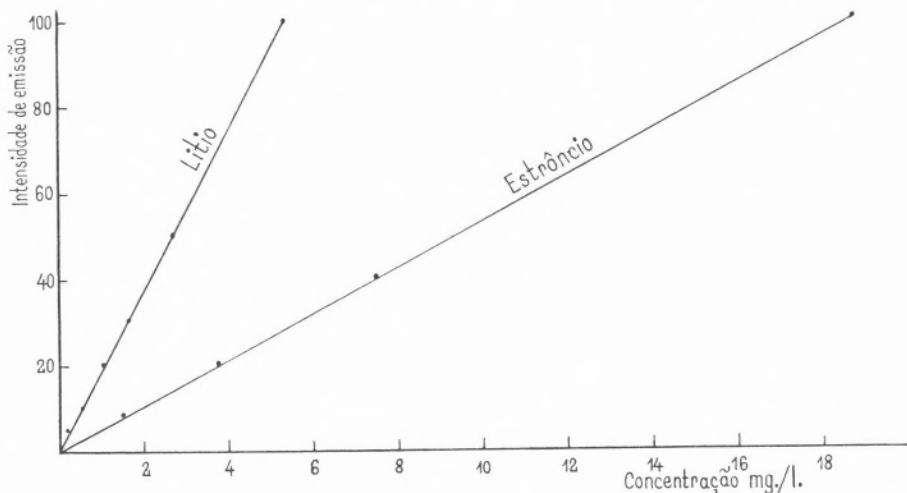


FIG. 5

Esta eliminação foi feita adicionando à água 2,76 miliequivalentes grama de ácido clorídrico por litro, que foi o valor encontrado para a alcalinidade total. O anidrido carbónico foi expulso por aquecimento, tendo-se refeito depois o volume inicial com água destilada. Os resultados obtidos encontram-se no QUADRO II.

QUADRO II

Catião	Água (mg/l)	Água com os aniões substituídos por cloreto (mg/l)	Água sem carbonatos e bicarbonatos (mg/l)
Sódio	106,5	106,5	107,0
Potássio	1,9	2,4	2,4
Lítio	0,036	0,035	0,032
Cálcio	1,10	1,25	1,35
Estrôncio	—	—	0,035

As medidas para o lítio e estrôncio foram feitas sobre amostras concentradas dez vezes.

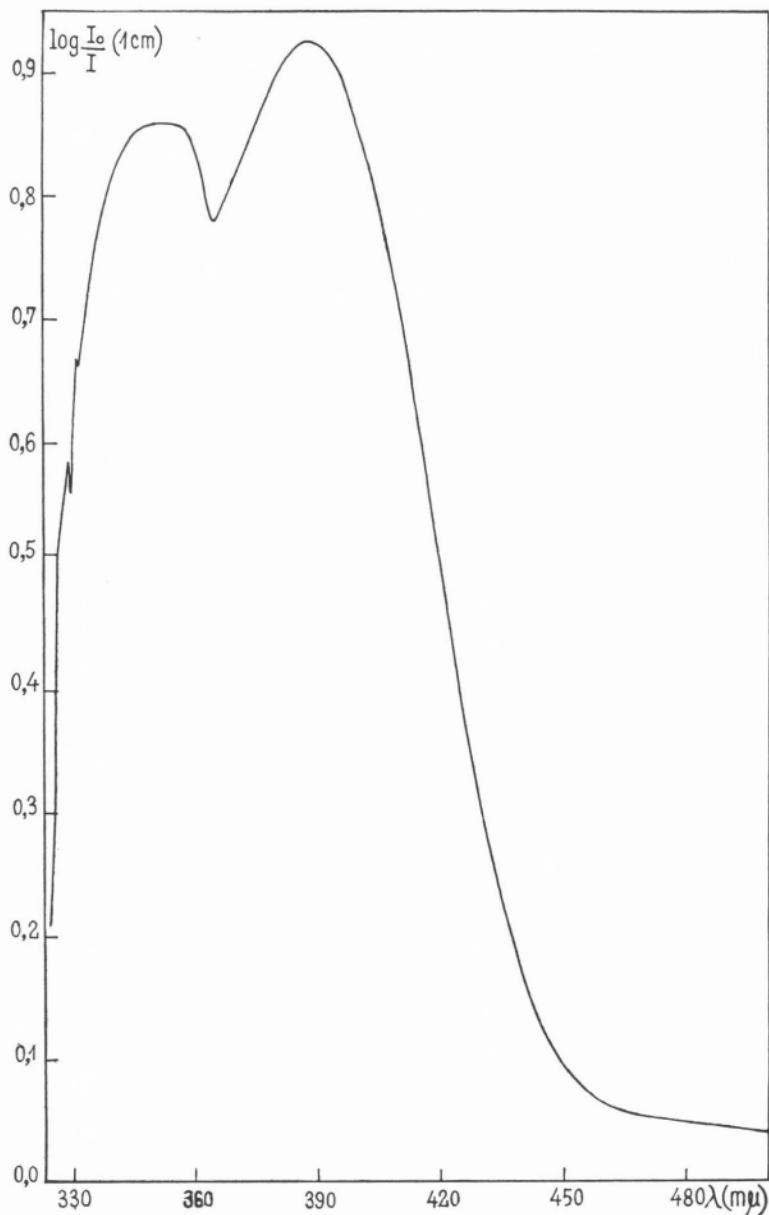


FIG. 6

De notar a repressão importante que os carbonatos e bicarbonatos exercem sobre o potássio e o cálcio e o erro que se cometeria se a determinação destes elementos fosse feita directamente na água, sem termos eliminado aquele anião.

Dos catiões não determinados por fotometria de chama, só o magnésio e o alumínio podem interferir apreciavelmente nas determinações, não só por aparecerem em quantidades apreciáveis como também por perturbarem grandemente a emissão dos metais alcalino-terrosos, como já foi verificado em trabalhos anteriores [8]. Analisámos estes dois elementos por fotocolorimetria.

O alumínio foi determinado por reacção com a 8-hidroxiquinoleína, extraíndo o complexo com clorofórmio em, meio de pH cerca de 5 [9]. O padrão de alumínio foi preparado a partir do metal, dissolvendo-o

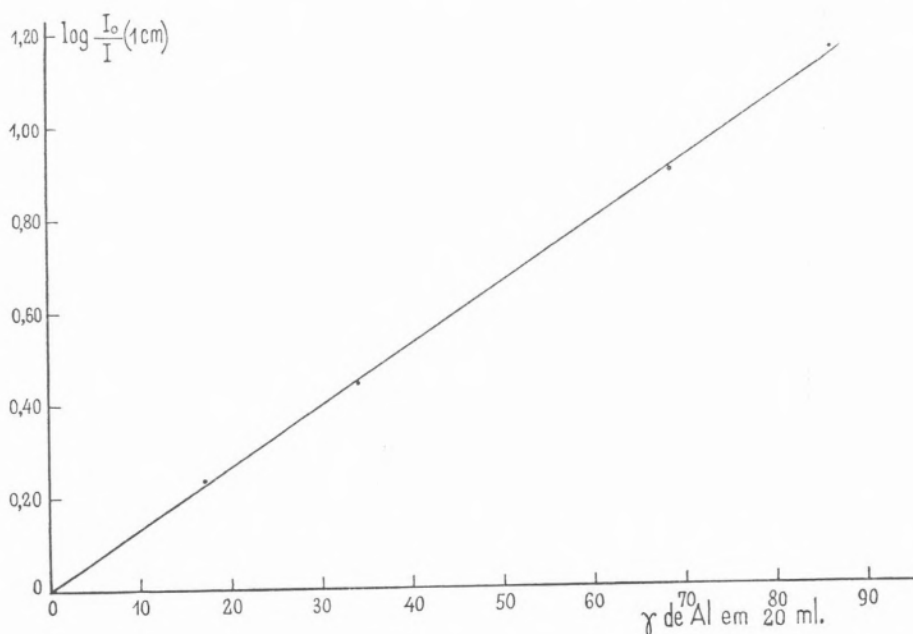


FIG. 7

em ácido clorídrico diluído. Como se vê na Fig. 6, a absorção máxima deste complexo está localizada em 387 $m\mu$, sendo a lei de Beer seguida pelo menos até concentração de 90 $\gamma/20$ ml. O resultado encontrado para o alumínio foi de 0,165 mg/l.

A determinação do magnésio fez-se com o amarelo de titânio, seguindo a técnica de H. A. Pieters, W. J. Hansen e J. J. Geurts [10],

apenas com uma pequena modificação no método descrito por estes autores a qual consistiu na adição duma quantidade de sal dissódico do ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ligeiramente superior à calculada para complexar o alumínio presente. O EDTA tinha já sido

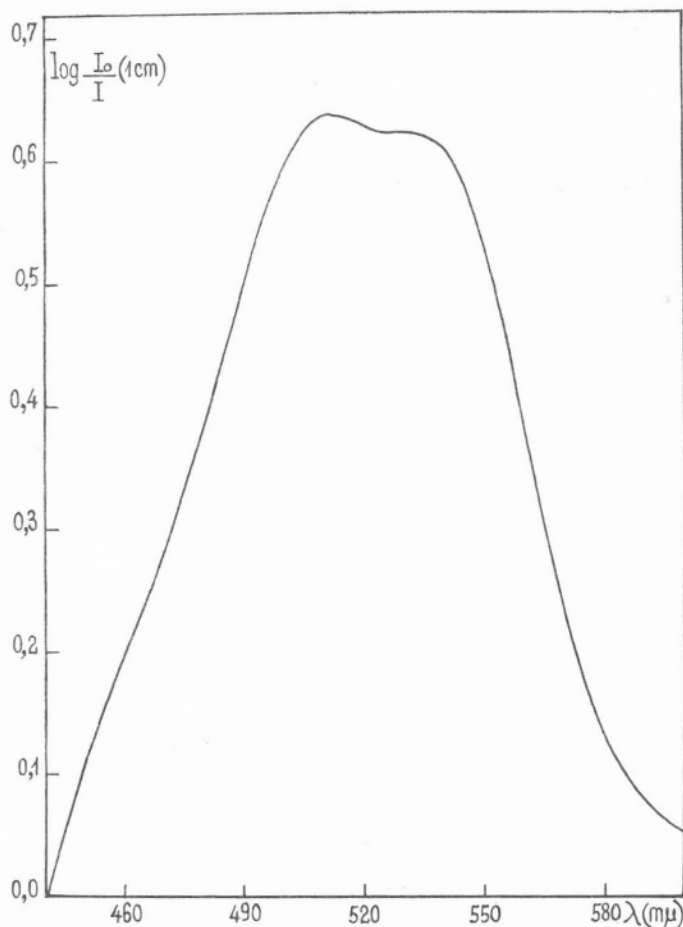


FIG. 8

utilizado por outros autores para eliminar a influência do alumínio na determinação do magnésio [11]. Às soluções padrões de magnésio foi adicionada uma quantidade de alumínio igual à existente na água. Como o sódio interfere, quando presente em concentrações elevadas, adicionámos, às soluções padrões, cloreto de sódio de modo a ter uma concentração igual à determinada na água.

Há uma discordância grande nos resultados obtidos para a reação do amarelo de titânio com o magnésio pelo que respeita à estabilidade da cor da laca, ao espectro de absorção e ao limite até onde a cor do composto satisfaz à lei de Beer. Os resultados são, por vezes, muito diferentes, conforme a firma fabricante do reagente e até mesmo em amostras diferentes do mesmo fabricante [12].

O amarelo de titânio que utilizámos é da casa Merck e o espectro de absorção duma solução com 1,105 mg de magnésio em 100 ml, comparado com um branco sujeito aos mesmos tratamentos da solução padrão, está representado na Fig. 8. O máximo de absorção ocorre em 510 m μ e a lei de Beer é seguida, pelo menos, até à concentração de 1,6 mg/100 ml (Fig. 9).

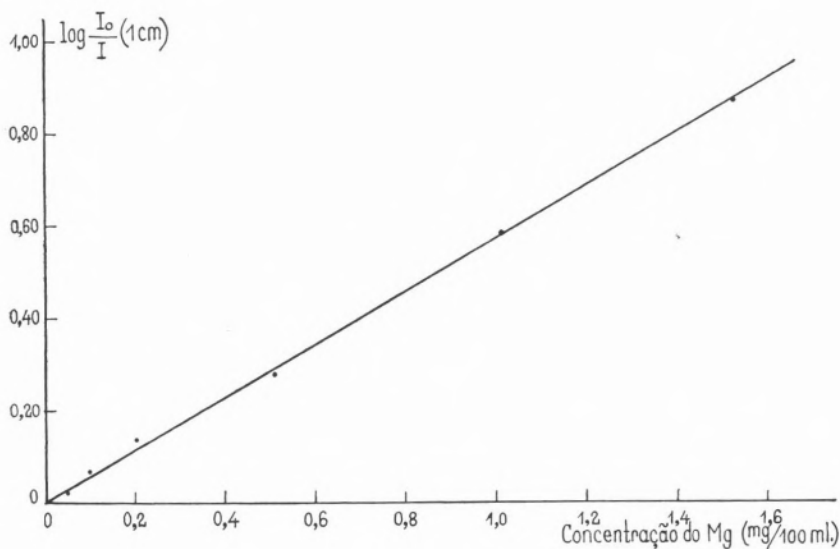


FIG. 9

O resultado encontrado para a concentração do magnésio foi 0,037 mg/l, o que é um valor bastante mais baixo do que o apresentado em análises anteriores da mesma água [13, 14].

Preparámos então uma solução de composição igual à determinada para a água e comparámos a sua intensidade de emissão com a água, nos comprimentos de onda mencionados atrás. Foi assim possível

determinar, mais rigorosamente, as concentrações dos elementos analisados. Os resultados são dados no QUADRO III.

QUADRO III

Catião	Concentração (mg/l)
Sódio	108,1
Potássio	2,29
Lítio	0,026
Cálcio	1,17
Estrôncio	0,035

RESUMO

Fizemos a análise qualitativa da água da nascente de S. João de Deus das Caldas de Monchique por espectrografia de emissão do respectivo resíduo.

A determinação quantitativa do sódio, potássio, lítio, cálcio e estrôncio foi feita por espectrofotometria de chama. As interferências dos aniões foram evitadas, transformando os aniões da água em cloreto, por meio duma resina trocadora de iões. O alumínio e o magnésio, elementos que podem perturbar as determinações espectrofotométricas de chama de alguns daqueles elementos, foram analisados por colorimetria.

Realizámos ainda medidas de temperatura, alcalinidade, condutibilidade eléctrica, radioactividade e pH.

R É S U M É

Dans ce travail l'auteur a fait l'analyse qualitative de l'eau minérale de «Caldas de Monchique» — source de S. João — par la méthode de spectrographie d'émission.

La détermination du sodium, potassium, lithium, calcium et strontium, a été effectué au moyen de la photometrie de flame.

Afin d'éviter l'influence des anions de l'eau, ceux-ci ont été remplacés par des ions chlorure, grâce à un échangeur d'ions.

Les erreurs dues aux cations étrangers ont été éliminés en examinant le rapport existant entre les intensités d'irradiation emmises par l'eau à analyser et celles obtenues avec une solution de composition analogue.

SUMMARY

Qualitative analysis of the mineral water of S. João «Caldas de Monchique» was carried out by emission spectrographic analysis.

Sodium, potassium, lithium, calcium and strontium were determined by flame photometry.

Interfering effects of the anions were removed by converting the anions of the water into chloride-ion. This was achieved by passage of the water through an anion-exchanger in chloride form.

Interferences due to the cations have been obviated by comparison of the water with a solution of identical composition.

BIBLIOGRAFIA

- [1] DEAN, J. A., *Flame Photometry*, McGraw-Hill Book Co. Inc., cap. 7 (1960).
- [2] WEST, P. W., FOLSE P. e MONTGOMERY, D., *Anal. Chem.*, **22**, 667 (1950).
- [3] HEMINGWAY, R. G., *Analyst*, **81**, 164 (1956).
- [4] DEAN, J. A., *loc. cit.*, pág. 208.
- [5] PINTO BASTO, E. F., e VIANA DE LEMOS, A., *Publicações do Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade de Coimbra*, **3**, 1 (1936).
- [6] GESLIN, M. e CHAHNAZAROFF, D., *Anales Guébbard- Severin*, **9**, 312 (1933).
- [7] YOE, J. H. e KOCH JR., H. J., *Trace Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957, pág. 649.
- [8] MOSHER, R. E., BIRD, E. J. e BOYLE, A. J., *Anal. Chem.*, **22**, 715 (1950).
- [9] SANDELL, E. B., *Colorimetric Metal Analysis*, Interscience Publishers Inc., 1959, pág. 231.
- [10] PIETERS, H. A. J., HANSEN, W. J. e GEURTS, J. J., *Anal. Chim. Acta*, **2**, 241 (1948).
- [11] NODDACK, W., ECKERT, G. e RIEDEL, K., *Z. anal. Chem.*, **147**, 417 (1955).
- [12] SANDELL, E. B., *op. cit.*, pág. 591.
- [13] LEPIERRE, C., *Estudo físico, químico bacteriológico e de radioactividade, das águas de Monchique*, Lisboa, 1928.
- [14] HERCULANO DE CARVALHO, A., *Estudos Analíticos de Águas Termais*, edição da Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1955, pág. 45.

DOSIMETRIA DE RADIAÇÕES POR MÉTODOS QUÍMICOS

MARIA DO CARMO ANTA

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares

Sacavém - Portugal

Recebido em 7-6-1961

O termo dosimetria é hoje geralmente empregado para designar a determinação de doses ⁽¹⁾ de radiações ionizantes. Os métodos químicos de dosimetria utilizam, para essa determinação, transformações químicas irreversíveis produzidas pela acção das radiações ⁽²⁾.

Os métodos químicos de dosimetria das radiações desempenharam um papel preponderante nos primeiros anos da utilização dos raios X em radioterapia. Na sua maior parte, esses métodos baseavam-se em reacções químicas acompanhadas duma mudança de cor no sistema irradiado. Três desses primeiros métodos merecem, pela sua importância histórica, uma breve referência: o «chromoradiometer» de Holzknecht [2], o «radiometer» de Sabouraud e Noiré [3] e o «Kalomelradiometer» de Schwarz [4]. Os dois primeiros fundamentavam-se em modificações de cor produzidas pela radiação, em pequenas pastilhas, duma mistura fundida de cloreto de potássio e carbonato de sódio, no caso do «chromoradiometer», ou de platinocianeto de bário no caso do «radiometer». O «kalomelradiometer» era constituído por uma solu-

⁽¹⁾ A noção física de dose é a de *dose absorvida*, definida pela International Commission on Radiological Units and Measurements, ICRU [1], como «a quantidade de energia cedida à matéria pelas partículas ionizantes, por unidade de massa do corpo irradiado, no local de interesse». A unidade de dose absorvida é o rad, sendo $1 \text{ rad} = 100 \text{ ergs/g}$. O conceito tradicional de dose, intensidade do campo de radiação, corresponde à *dose de exposição* ou *dose de irradiação* de raios X ou γ num certo local e é a «medição da radiação baseada na sua capacidade para produzir ionização». A unidade de dose de exposição é o roentgen, dose de exposição de raios X ou γ cuja emissão corpuscular associada produz, em $0,001293 \text{ gr}$ de ar, iões de sinais contrários transportando uma quantidade de electricidade igual a uma unidade electrostática.

⁽²⁾ Dado que a determinação absoluta da dose absorvida num meio submetido a radiações ionizantes só pode ser feita por métodos físicos absolutos, o emprego da medição duma transformação radioquímica para dosimetria implica a sua calibração prévia por um desses métodos. Os métodos químicos são, assim, métodos secundários de dosimetria.

ção de cloreto mercúrico e oxalato de amónio; pela acção dos raios X obtinha-se a precipitação de cloreto mercurioso numa quantidade dependente da dose. A medida da dose em qualquer destes métodos, era obtida por comparação com escalas padrão, graduadas em unidades arbitrárias, relacionadas em geral com eritemas ou outras alterações da pele. O QUADRO I relaciona as unidades destes diferentes métodos.

QUADRO I

Autores	Unidades	Ligeiro eritema da pele
Holzknecht	H	3 H
Sabouraud-Noiré	S — N	0,6 (S — N)
Schwarz	Kalom	1,9 Kaloms

Apesar da imprecisa avaliação da dose que estes métodos permitiam, as pastilhas de platinocianeto de bário («radiometer» de Sabouraud-Noiré) que mudavam, pela acção da radiação, de verde para laranja e em seguida para vários tons de castanho, foram usadas em roentgen-terapia superficial até há relativamente poucos anos.

Posteriormente, diversos outros sistemas químicos em que foi estabelecida uma correlação (regra geral uma proporcionalidade directa) entre um dos produtos da reacção química induzida pela radiação e a dose, foram propostos como dosímetros. No entanto, o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos métodos físicos de ionização e a sua conveniência para a dosimetria na ordem de grandeza das doses e intensidades de dose então usuais (centenas de rads com intensidades até 10^5 rads/h), iria fazer com que êles dominassem a dosimetria das radiações, particularmente em radioterapia, entre 1925 e 1950, a tal ponto, que todos os outros métodos foram postos relativamente na sombra. No que diz respeito à dosimetria química, apesar das reacções em que se baseiam alguns dos dosímetros actualmente mais utilizados serem conhecidas e terem sido, em certos casos, propostas para esse fim no decorrer desse período, só o renovado interesse actual por estes métodos, permitiria que essas reacções fossem suficientemente estudadas e calibradas, para poderem vir a constituir dosímetros de precisão ⁽³⁾.

⁽³⁾ É o caso, por ex., do método baseado na oxidação dos iões ferrosos em meio sulfúrico, dosímetro de Fricke [5].

O interesse actual pela dosimetria química deve-se fundamentalmente às razões seguintes:

O progresso da ciência nuclear nos últimos anos trouxe consigo a necessidade da medição de grandes doses de radiações, da ordem dos 10^4 a 10^9 rads, fornecidas a intensidades muito elevadas, 10^5 a 10^{10} rads/h. As técnicas baseadas na ionização, únicos métodos físicos de utilização corrente, são dificilmente adaptáveis e insuficientemente rigorosas para medições a tais intensidades. Veremos posteriormente que alguns dosímetros químicos se mostraram convenientes para a determinação de doses dentro deste domínio.

Os dosímetros químicos, resultado da química das radiações são, pela natureza das manipulações em jogo, os mais convenientes para a determinação de doses nos estudos de investigação e aplicações deste domínio. Dosímetros baseados em reacções radioquímicas em soluções aquosas semelhantes aos tecidos, no que diz respeito às propriedades de absorpção das radiações, seriam particularmente indicados para a determinação de doses absorvidas integrais, em medicina e em radiobiologia.

Modificações químicas de certos polímeros ou de substâncias coradas incorporadas num sistema sólido, têm sido recentemente empregadas para uma avaliação da distribuição espacial da dose absorvida.

Características desejáveis para um bom dosímetro químico

Uma vez que a dosimetria pela medição duma transformação química se baseia no conhecimento do seu rendimento radioquímico ⁽⁴⁾, esse rendimento deverá, tal como a resposta de qualquer outro dosímetro, ser (dentro do domínio de utilização) independente da dose, da intensidade, da composição espectral do feixe e das variações de temperatura ambiente. Além dessas características, um bom dosímetro químico deveria ainda possuir as seguintes: o método analítico de medida da transformação química deve ser simples e rigoroso; o rendimento deve ser independente da concentração dos reagentes (dentro de certos limites) e das condições que podem mudar no decorrer da irradiação, e insensível à presença de impurezas mínimas (devendo os reagentes ordinários «pró-analysis» poder ser utilizados sem purificação ulterior); os dosímetros devem poder ser manipulados em presença de luz e ar nas condições normais e ter uma relativa estabilidade pré e após irradiação.

⁽⁴⁾ A unidade actualmente utilizada para exprimir o rendimento das transformações radioquímicas é a unidade G, número de entidades (íões, moléculas) formadas ou transformadas por cada 100 eV de energia absorvida no meio.

Dosimetria química de precisão no domínio de doses superiores a 1 000 rads

Dosímetro de Fricke

O método químico de dosimetria que utiliza a oxidação radioquímica do sulfato ferroso em meio sulfúrico, dosímetro de Fricke [5], é actualmente um dos métodos mais utilizados e preconizados para a dosimetria de radiações no domínio de doses superiores a 1 000 rads.

O dosímetro é constituído por uma solução aquosa de sulfato ferroso, ou sulfato ferroso amoniacal, e ácido sulfúrico, em presença de ar ⁽⁵⁾.

No caso da radiação γ a formação radioquímica de iões férricos é proporcional à dose até 40 000 rads, sendo o seu rendimento independente da intensidade de dose de 6 a 10^8 rad/min e das concentrações de sulfato ferroso e de ácido sulfúrico, respectivamente, de 10^{-4} a 5×10^{-2} M e de 0,1 a 4 N. O rendimento radioquímico depende da presença de oxigénio. É esta característica que determina o limite superior do domínio de doses para as quais este dosímetro é utilizável, 40 000 rads (fig. 1) dose correspondente ao consumo do oxigénio do ar dissolvido nas soluções, à pressão atmosférica e temperatura ambiente ⁽⁶⁾. Pode-se no entanto alargar este domínio até 200.000 rads empregando soluções saturadas de oxigénio.

O limite inferior de doses é determinado, pelo método analítico de medição dos iões férricos. O método mais rigoroso e sensível para essa medição é o método espectrofotométrico de absorpção a um comprimento de onda de 304-305 m μ ⁽⁷⁾.

É possível medir, com este método, concentrações em iões férricos iguais ou superiores a 5×10^{-5} M ($3,01 \times 10^{16}$ iões/cm³) com uma grande precisão. Sendo o rendimento radioquímico de formação dos iões férricos, para a radiação γ , $G(\text{Fe}^{+++}) = 15,6$, a sua formação nessas concentrações corresponde a doses a partir de cerca de 4 000 rads ⁽⁸⁾.

O rendimento de oxidação radioquímica do sulfato ferroso diminui à medida que aumenta a transferência linear média de energia ao longo das trajectórias das radiações ionizantes (TLE) e, portanto,

⁽⁵⁾ A oxidação radioquímica dos iões ferrosos é muito sensível à presença de impurezas orgânicas, mesmo em concentrações mínimas. A presença de iões Cl^- numa concentração da ordem de 10^{-4} M inibe a sensibilização por essas impurezas, eventualmente presentes, sem alterar o valor do rendimento [6], pelo que é aconselhável trabalhar em presença destes iões.

⁽⁶⁾ Aproximadamente 17×10^{16} moléculas de O_2 /cm³ à temperatura de 20° C.

⁽⁷⁾ Para o valor do coeficiente de extinção e da sua variação com a temperatura, e outros pormenores práticos de utilização do dosímetro, ver N. Miller [8 e 9].

⁽⁸⁾ Se 100 eV/cm^3 oxidam $15,6$ iões/cm³, $4\,000 \text{ rads} = 4 \times 6,24 \times 10^{16} \text{ eV/cm}^3$ oxidarão $3,98 \times 10^{18}$ iões/cm³, o que corresponde a uma solução $6,7 \times 10^{-4}$ M.

a densidade de ionização originada pelas radiações no meio. O QUADRO II indica os valores do rendimento para diversos tipos de radiação em meio sulfúrico 0,8 N e em presença de ar.

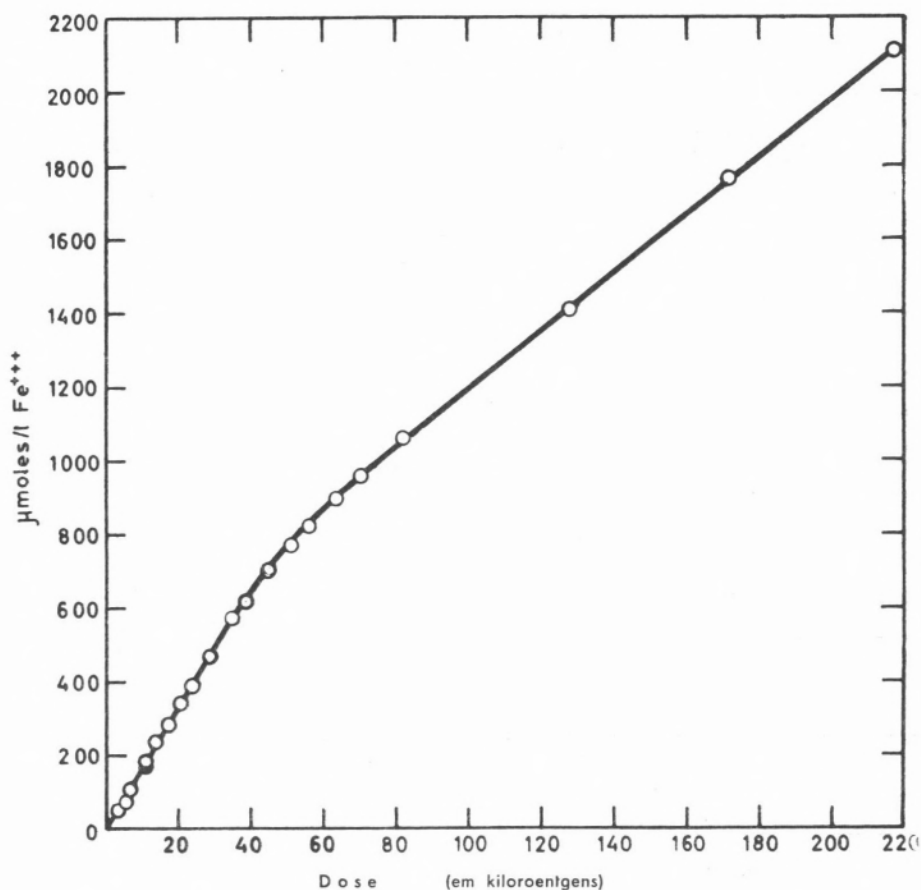


FIG. 1. Oxidação de sulfato ferroso 0,01 M em ácido sulfúrico 0,8 N [7]

Verifica-se que o rendimento, $G(\text{Fe}^{+++})$, se pode considerar, para a radiação γ do ^{60}Co (1,25 MeV), para electrões de 1 a 2 MeV e para os raios X produzidos sob tensões de 2 MV a 200 KV praticamente constante.

Para a radiação γ , os rendimentos $G(\text{Fe}^{+++})$ obtidos em estudos realizados com diferentes métodos físicos absolutos em laboratórios

QUADRO II

Radiação	Rendimento de formação de íons férricos, G (Fe ⁺⁺⁺) em meio sulfúrico 0,8 N e em presença de ar	Referências bibliográficas relativas à calibração do dosímetro
γ ⁶⁰ Co	15,6 ± 0,3	[10]
Raios X (2 MV a 200 KV)	15,6; 16,1 ± 0,5; 16,1 ± 0,8; 15,7	[7, 11, 12, 13]
Electrões 2 a 1 MeV	15,6 ± 0,5; 15,45 ± 0,3	[14, 15]
β ³² P	15,4	[16]
Raios X moles (60 a 15 KV)	Valores entre 14,2 e 13,1	[17, 18, 19, 13]
β ³ H	12,9	[20]
Deuterões 21,16 a 3,47 MeV	10,86 — 6,90	[21]
Partículas α 35 a 11 MeV	9,5 — 6	[22]
Protões 1,99 a 0,29 MeV	8,00 — 7,16	[21]
⁶ Li (n, α) ³ H	5,69	[23]
Partículas α 5,3 MeV	5,2	[24]
Partículas α 3,4 MeV	4,7	[25]
¹⁰ B (n, α) ⁷ Li	4,2	[26, 20, 23]
Fragmentos de fissão	~ 3	[26, 27]

de diferentes países, estão em acordo dentro duma precisão de 1 % [7]; o sistema é assim actualmente cada vez mais usado para calibração de origens desta radiação ⁽⁹⁾.

Nas figs. 2 e 3 estão indicados resultados obtidos no nosso laboratório a partir de medições com este dosímetro.

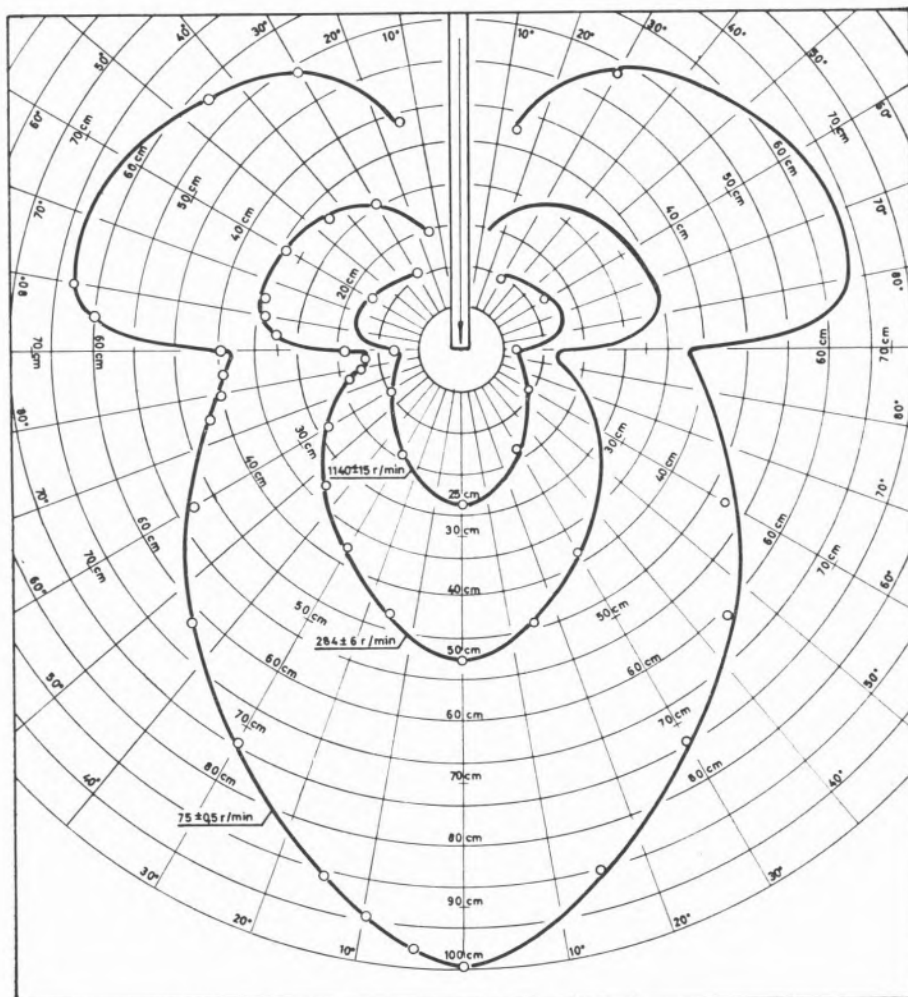


FIG. 2. Curvas de isotensidade dos raios X, produzidos por efeito de bremsstrahlung num alvo espesso de ouro, com electrões de 2 MeV, acelerados no Van de Graaff do L. F. E. N. [29]

⁽⁹⁾ O método baseado na oxidação radioquímica do sulfato ferroso é o único padrão secundário em vias de reconhecimento oficial como dosímetro de raios γ pela American Society for Testing Materials [28].

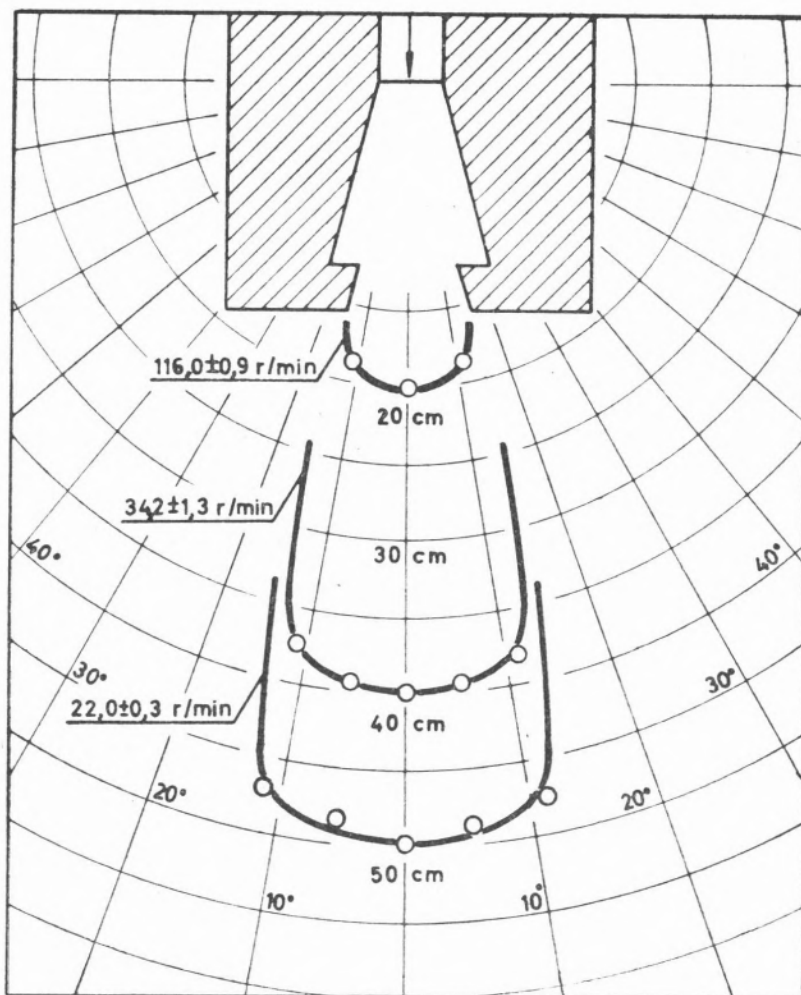


FIG. 3. Curvas de isointensidade dos raios X, produzidos por efeito de bremsstrahlung num alvo espesso de ouro, com electrões de 1 MeV, acelerados no Van de Graaff do L. F. E. N. Feixe colimado segundo um ângulo de 30° [29]

Redução radioquímica do sulfato cérico em meio sulfúrico

O dosímetro baseado na redução do sulfato cérico em meio sulfúrico [30] é, depois do dosímetro de Fricke, o dosímetro químico mais preconizado para o domínio de doses superiores a alguns milhares de rads, sendo a sua principal limitação constituída pelos extremos cui-

dados de manipulação a que obriga a grande sensibilidade do sistema à presença de impurezas. O rendimento de redução dos iões céricos é, para os diferentes tipos de radiações, menor do que o do dosímetro de Fricke (QUADRO III) e, por outro lado, não depende, praticamente da

QUADRO III

Radiação	Rendimento de redução dos iões céricos, G (Ce ⁺⁺⁺) em meio sulfúrico 0,8 N e em presença de ar	Referências bibliográficas relativas à calibração do sistema
γ ⁶⁰ Co	2,47; 2,61; 2,39; 2,34; 2,50 ± 0,03; 2,33 ± 0,03	[31, 32, 33] [34, 35, 36]
Electrões 2 MeV	2,32 ± 0,02	[36]
Deuterões 18 MeV 10 MeV	2,84 ± 0,05 2,80 ± 0,04	[36]
Partículas α 33 MeV 11 MeV 5,3 MeV 3,4 MeV	2,92 ± 0,04 2,90 ± 0,06 3,05 ± 0,06 2,88 ± 0,02	[36] [37] [38]
¹⁰ B (n, α) ⁷ Li	2,94 ± 0,12	[36]

presença de oxigénio. Estes dois aspectos tornam este dosímetro utilizável até doses muito mais elevadas (para a radiação γ , da ordem de 10⁸ rads [39]).

Dosímetros químicos para doses inferiores a 1 000 rads

A região de fracas doses deste domínio é da maior importância para a radiobiologia e medicina e, em particular, para o controle e protecção contra as radiações, uma vez que a dose semanal de tolerância por necessidades profissionais, no caso da radiação X ou γ , é apenas de 0,1 r, e que a dose letal para o homem é de cerca de 600 rads.

Um bom dosímetro químico utilizável para este domínio de doses, baseado numa reacção acompanhada duma modificação de cor, teria sobre as películas fotográficas a vantagem de dar uma resposta imediata, e sobre os métodos de ionização a de não necessitar de aparelhagem eléctrica, vantagens da maior importância para a defesa civil.

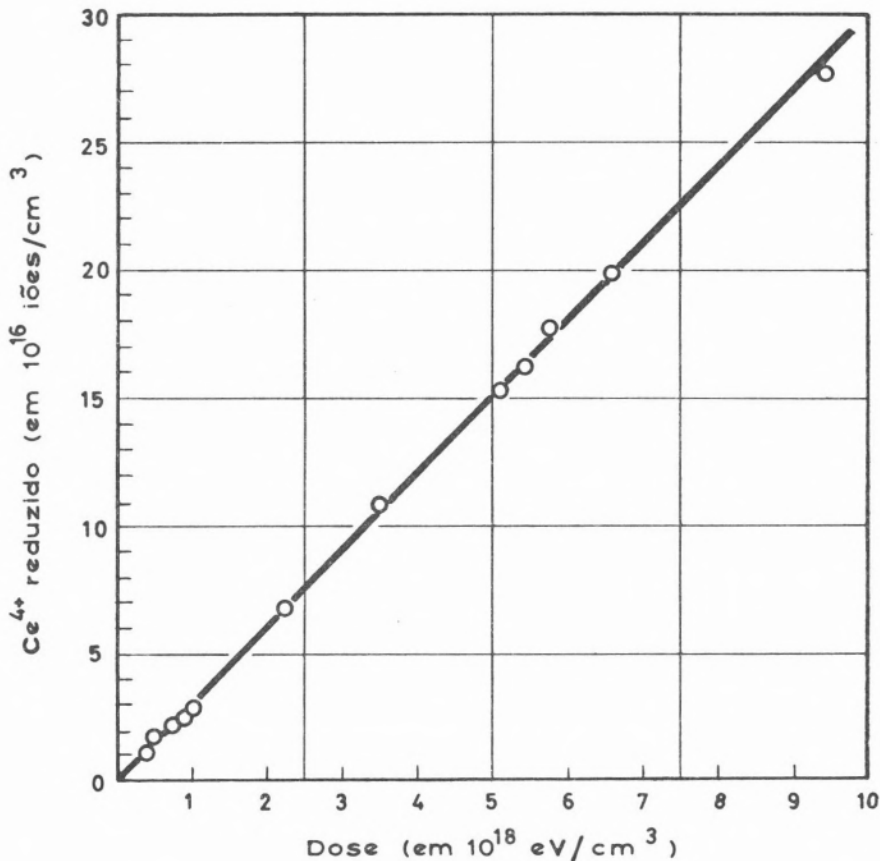
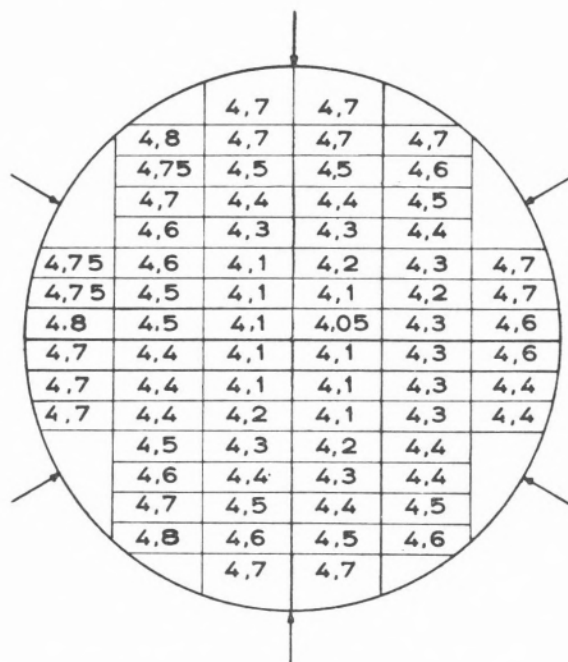


FIG. 4. Redução dos íons céricos em meio sulfúrico 0,8 N, pelas partículas α do polónio (5,3 MeV) em função da dose [37]. Concentração inicial dos íons céricos de 10^{-4} a 10^{-3} M

Nas reacções químicas que não se efectuem por um mecanismo de reacção em cadeia, a transformação química de uma molécula exige uma energia de 20 a 35 eV, o que conduz à necessidade de doses de alguns milhares de rads para se obterem transformações da ordem

de 10^{-4} M. Assim, as tentativas de dosimetria química no domínio de doses fracas realizam-se principalmente em duas direcções:

- reacções em cadeia;
- transformações químicas de certas substâncias coradas possuindo um elevado coeficiente de extinção, que torna doseáveis ao espectrofotómetro modificações de fracas concentrações, da ordem de 10^{-6} M.



Doses expressas em $10^{18} \text{ eV cm}^3 \text{ h}^{-1}$

FIG. 5. Dosimetria tridimensional numa câmara de irradiação γ , por meio do aumento da densidade óptica, a $299 \text{ m}\mu$, produzido no metacrilato de metilo pelas radiações. Corte transversal ao nível das origens de ^{60}Co [55]

a) *Reacções em cadeia*

A reacção mais estudada é a que conduz à libertação de ácido clorídrico, por irradiação de soluções de diversos compostos orgânicos

clorados, tais como clorofórmio, tricloroetileno e tetracloreto de carbono. Esta reacção, estudada no caso do clorofórmio, pela primeira vez por Günther e colaboradores [40], tem sido recentemente objecto de um grande número de trabalhos, efectuados principalmente por Taplin e colaboradores [41 e 42], tendo em vista o seu emprego na defesa militar e civil. O ácido clorídrico libertado pode ser medido por conductimetria (sendo o método utilizável no domínio de 50 a 1 000 rads) ou por meio dum indicador de pH. Os indicadores de pH utilizados são o vermelho de bromocresol para o clorofórmio, com resorcina como agente estabilizador, e o vermelho de fenol para o tricloroetileno, em soluções livres de anidrido carbónico ⁽¹⁰⁾. Em qualquer dos casos, os dosímetros seriam aplicáveis a um domínio de doses de 10 a 100 000 rads, sendo a resposta independente da intensidade de dose de 10 a 4 250 rad/min, da composição espectral do feixe de 0,1 a 3 MeV, e das flutuações de temperatura ambiente. Com estes dosímetros pode obter-se no laboratório, efectuando a medida da transformação de cor espectrofotometricamente, uma precisão de 2 %, mas por simples comparação de cor, para efeitos de defesa civil, essa precisão não ultrapassa 15 % [42]. O QUADRO IV permite a comparação da resposta

QUADRO IV

Dosímetro químico	Película NBS
1 025 r	1 120 r
820	750
500	520
367	356
200	228
175	160
100	115
40-60	76

Resposta comparativa do dosímetro «água-vermelha de bromocresol-clorofórmio estabilizado com 0,2 % de resorcina» e da película fotográfica NBS (National Bureau of Standards) à radiação γ proveniente da explosão duma bomba nuclear [42]

⁽¹⁰⁾ Os dosímetros são conservados em ampolas revestidas de silicone e fechadas à chama.

dum destes dosímetros com a de películas fotográficas, quando expostos à radiação γ proveniente da explosão duma bomba nuclear.

b) *Compostos corados com um grande coeficiente de extinção*

As substâncias mais estudadas são as seguintes: as que se obtêm por oxidação de leucoderivados de verde malaquite e cristal violeta em solução no clorofórmio ou no bromofórmio [43], e de outros corantes do mesmo grupo (triarilmetano) em meio ácido aquoso [44]; a ditizona e o amarelo de metilo em solução no clorofórmio e no tetracloreto de carbono [45] e o radical estável difenilpicrilhidrazil em solução no clorofórmio [46].

c) *Utilização do dosímetro de Fricke neste domínio*

Se se trata de medidas a efectuar num laboratório de radioquímica, a oxidação do sulfato ferroso pode também ser utilizada para medir doses de 0 a 100 rads [47]. Para isso, adiciona-se aos iões ferrosos o isótopo ^{59}Fe como indicador radioactivo; os iões férricos formados por irradiação, são extraídos com álcool isoamílico, medindo-se a actividade das duas fases. Obtem-se assim uma precisão da ordem de 2 %.

Dosimetria química tridimensional

As radiomodificações de cor de corantes, dissolvidos em sistemas sólidos, tem sido objecto de numerosos trabalhos tendo em vista a determinação tridimensional de doses. As primeiras tentativas devem-se a Day e Stein, que utilizaram para a dosimetria de raios X o azul de metileno incorporado em gels de agar ou de gelatina [48], e a Proctor e Goldblith [49] que empregaram o mesmo corante e a tartrazina, dissolvidos em gels de agar, para o estudo da penetração de raios catódicos. Com o mesmo objectivo, têm sido igualmente estudados não só outros sistemas corante-gel, mas também os constituídos por corantes incorporados em celofane [50] ou em certos polímeros, como o perspex, metacrilato de metilo [51] e o cloreto de polivinilo [52].

A utilização para a dosimetria tridimensional de matérias plásticas transparentes tem sido também preconizada, dado que as radiações induzem nessas substâncias modificações químicas que se traduzem por um aumento do poder de absorpção na zona do ultravio-

leta [53] ⁽¹¹⁾. Boag, Dolphin e Rotblat [54] obtiveram recentemente resultados quantitativos para o domínio de doses de 10^5 a 2×10^8 rads, por meio da variação da densidade óptica do perspex e do melinex. Na fig. 5 estão indicados resultados relativos à determinação tridimensional de doses, numa câmara de irradiação numa instalação de 1 000 curies de ^{60}Co , com o emprego deste método [55].

Analisámos principalmente alguns dosímetros líquidos por se situarem entre eles os mais importantes dosímetros químicos actuais de precisão. Não queremos, porém, terminar sem fazer referência a métodos baseados em reacções radioquímicas em gases, como sejam os correspondentes à transformação do óxido nitroso [56] e à polimerização do acetileno [57] e a outros métodos que utilizam transformações em sistemas sólidos (além dos mencionados a propósito da dosimetria tridimensional) tais como as variações do grau de polimerização de polímeros [58, 59 e 60] ⁽¹¹⁾ e as modificações da coloração de certos vidros [61] ⁽¹¹⁾.

⁽¹¹⁾ Podem também ser considerados dosímetros físicos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Report of the International Commission on Radiological Units and Measurements*, NBS, Handbook 62 (1956).
- [2] HOLZKNECHT, G., *Compt. Rend. Congrès Internat. d'elect. et de radiol. méd.*, **2**, 377 (1902).
- [3] SABOURAUD, R. e NOIRÉ, H., *Press méd.*, **2**, 825 (1904).
- [4] SCHWARZ, G., *Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen*, **11**, 114 (1907).
- [5] FRICKE, H. and MORSE, S., *Phil. Mag.*, **7**, 129 (1929).
- [6] DEWHURST, H. A., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1329 (1951).
- [7] WEISS, J., ALLEN A. O. e SCHWARZ, H. A., «1.^a Conferência Internacional sobre as utilizações pacificas da energia nuclear», Genebra, 1955, P 155.
- [8] HENDERSON, C. M. e MILLER, N., *Rad. Research*, **13**, 641 (1960).
- [9] MILLER, N., «Actions Chimiques et Biologiques des Radiations», 2^{me} série, 208, Masson, Paris.
- [10] HOCHANADEL, C. J. e GHORMLEY, J. A., *J. Chem. Phys.*, **21**, 880 (1953); *J. Chem. Phys.*, **27**, 363 (1955).
- [11] WEISS, J., BERNSTEIN, W. e KUPER, J. B. H., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1593 (1954).
- [12] FARMER, F. T., RIGG, T. e WEISS, J., *J. Chem. Soc.*, 582 (1955).
- [13] RÖSINGER, S., «2.^a Conferência Internacional sobre as utilizações pacificas da energia nuclear», Genebra, 1958, P 970.
- [14] SALDICK, J. e ALLEN, A. O., *J. Chem. Phys.*, **22**, 438 (1954).
- [15] SCHULER, R. H. e ALLEN, A. O., *J. Chem. Phys.*, **24**, 56 (1956).
- [16] DONALDSON, D. M. e MILLER, N., *J. Chim. Phys.*, **52**, 578 (1955).
- [17] BACK, M. H. e MILLER, N., *Nature*, **179**, 321 (1957).
- [18] COTTIN, M. e LEFORT, M., *J. Chim. Phys.*, **53**, 266 (1956).
- [19] HAYBITTLE, J. L., SANDERS R. D. e SWALLOW, A. J., *J. Chem Phys.*, **25**, 1213 (1956).
- [20] McDONELL, W. R. e HART, E. J., *J. A. C. S.*, **76**, 2121 (1954).
- [21] HART, E. J., RAMLER W. J. e ROCKLIN, S. R., *Rad. Research*, **4**, 378 (1956).
- [22] SCHULER, R. H. e ALLEN, A. O., *J. A. C. S.*, **77**, 507 (1955); *Idem*, **79**, 1565 (1957).
- [23] SCHULER, R. H. e BARR, N. F., *J. A. C. S.*, **78**, 5756 (1956).

- [24] TRUMBORE, C. N., *J. A. C. S.*, **80**, 1772 (1958).
- [25] MILLER, N., *Rad. Research*, **7**, 653 (1958).
- [26] EHRENBERG, N. e SAELAND, M. E., «Joint Establishment for Nuclear Energy Research», Report n.º 8, Kjeller, (Norway, 1954).
- [27] EHRENBERG, N. e SAELAND, M. E., «Actas da 1.ª Conferência Internacional sobre as utilizações pacíficas da energia nuclear», vol. VII, Genebra, 1955, pág. 711 (ed. francesa 1956).
- [28] *American Society for Testing Materials*, Bull. n.º **239**, 30 e 52 (1959).
- [29] ANTA, M. C., COSTA, M. J. C., MARCIANO, C., ROSA, R. N., e NOVAIS, H. M., trabalho em curso.
- [30] CLARK, G. L. e COE, W. S., *J. Chem. Phys.*, **5**, 97 (1937).
- [31] HARDWICK, T. J., *Canad. J. Chem.*, **30**, 23 (1952).
- [32] Weiss, J., *Nucleonics*, **10**, n.º 7, 28 (1952).
- [33] GHORMLEY, J. A. e HOCHANADEL, C. J., *J. Chem. Phys.*, **21**, 880 (1953).
- [34] SWORSKI, T. J., *Rad. Research*, **4**, 483 (1956).
- [35] TAIMUTY, S. I., TOWLE, L. H. e PETERSON, D. L., *Nucleonics*, **17**, n.º 8, 103 (1959).
- [36] BARR, N. F. e SCHNELER, R. H., *J. Phys. Chem.*, **63**, 808 (1959).
- [37] ANTA, M. C. e HAÏSSINSKY, M., *J. Chim. Phys.*, **51**, 33 (1954); ANTA, M. C. e MARIANO, M. H., *J. Chim. Phys.*, **57**, 59 (1960).
- [38] WEISS, J. e MILLER, N., *J. Phys. Chem.*, **63**, 888 (1959).
- [39] HARLAN, J. T. e HART, E. J. *Nucleonics*, **17**, n.º 8, 107 (1959).
- [40] GUNTHER, P., HORST, H. e CRONHEIM, G., *Z. Elektrochem.*, **34**, 616 (1928); CRONHEIM, G. et GUNTHER, R., *Z. Physik. Chem. B*, **9**, 201 (1930).
- [41] TAPLIN, G. V., DOUGLAS C. H. e SANCHEZ, B., *Nucleonics*, **9**, n.º 2, 73 (1951).
- [42] TAPLIN, G. V., em «Radiation Dosimetry», ed. Hine e Brownell, *Acad. Press*, 358 (New York, 1956).
- [43] SUTTLE, J. F., USAEC, report LA-1615 (1953).
- [44] ARMSTRONG, W. A. e GRANT, G. A., *Rad. Research*, **8**, 375 (1958).
- [45] CLARK, G. L. e BIERSTEDT, P. E., *Rad. Research*, **2**, 295 (1955).
- [46] CHAPIRO, A., BOAG, J. W., EBERT, M. e GRAY, L. H., *J. Chim Phys.*, **50**, 468 (1953).
- [47] RUDSTAM, G. e SVEDBERG, T., *Nature*, **171**, 648 (1953).
- [48] DAY, M. J. e STEIN, G., *Nature*, **166**, 146 (1950).
- [49] PROCTOR, B. E. e GOLDBLITH, S. A., *Nucleonics*, **7**, n.º 2, 83 (1950).
- [50] HENLEY, E. J., *Nucleonics*, **12**, n.º 9, 62 (1954).
- [51] DAY, M. J., STEIN, G. e SCHNEIDER, *Nature*, **168**, 644 (1951).
- [52] HENLEY, E. J. e MILLER, N., *Nucleonics*, **9**, n.º 6, 62 (1951).
- [53] DAY, M. J. e STEIN, G. *Nature*, **168**, 644 (1951).
- [54] BOAG, J. W., DOLPHIN, G. W. e ROTBLAT, J., *Rad. Research*, **9**, 589 (1958).
- [55] LEFORT, M. e TARRAGO, X., *I. J. Appl. Rad. Is.*, **7**, 323 (1960).
- [56] HARTECK, P. e DONDES, S., *Nucleonics*, **14**, n.º 3, 66 (1956).
- [57] DORFMAN, L. M. e SHIPKO, F. J., *J. A. C. S.*, **77**, 4723 (1955).
- [58] FENG, P. Y., *Nucleonics*, **16**, n.º 10, 114 (1958).
- [59] HOECKER, F. E. e WATKINS, I. W., *I. J. Appl. Rad. Is.*, **3**, 31 (1958).
- [60] HOECKER, F. E., BROWN, D. Q. e HAN, J. T., «2.ª Conferência Internacional sobre as utilizações pacíficas da energia nuclear, Genebra, 1958, P 2009.
- [61] KREIDL, N. J. e BLAIR, G. E., *Nucleonics*, **14**, n.º 1, 56; *Idem*, **14**, n.º 3, 82 (1956).

ADENDA

Por lapso, o artigo «Utilização das lenhites como permutadoras de iões», publicado no último número desta Revista, saiu sem as figuras que a seguir se apresentam.

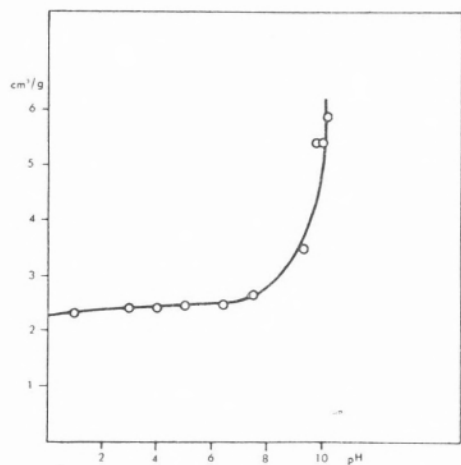


FIG. 1 — Curva da variação do volume específico aparente do carvão em função do pH do meio

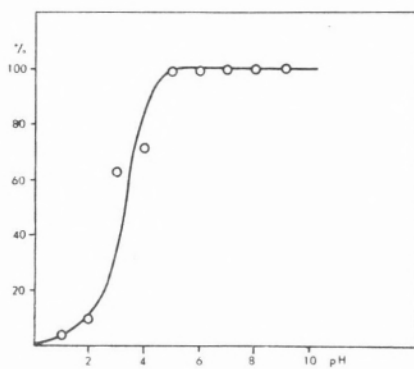


FIG. 3 — Percentagem total da actividade fixada em função do pH do meio

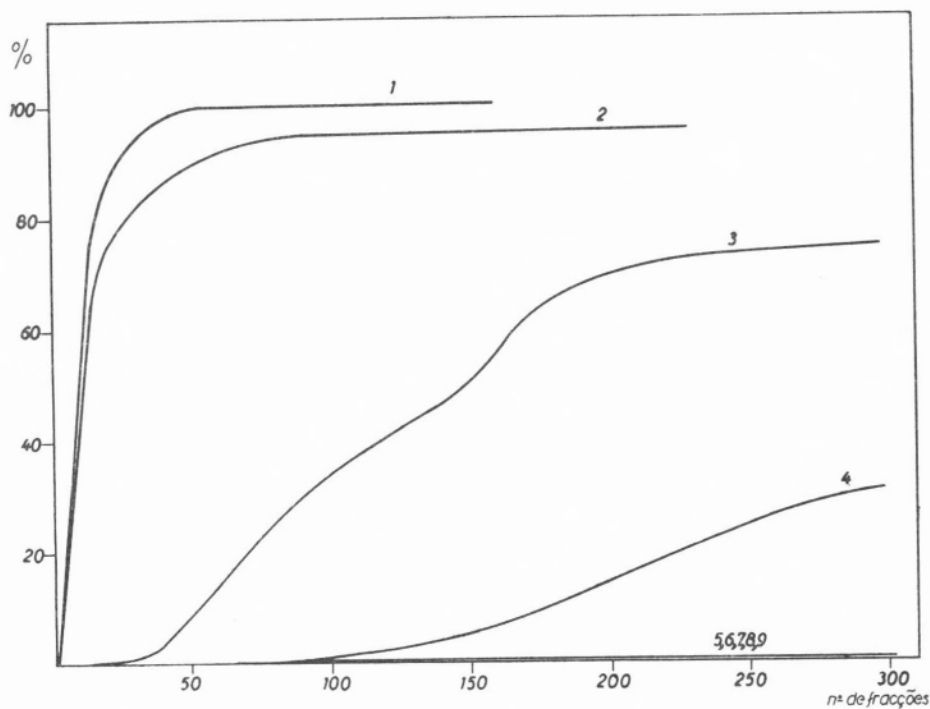
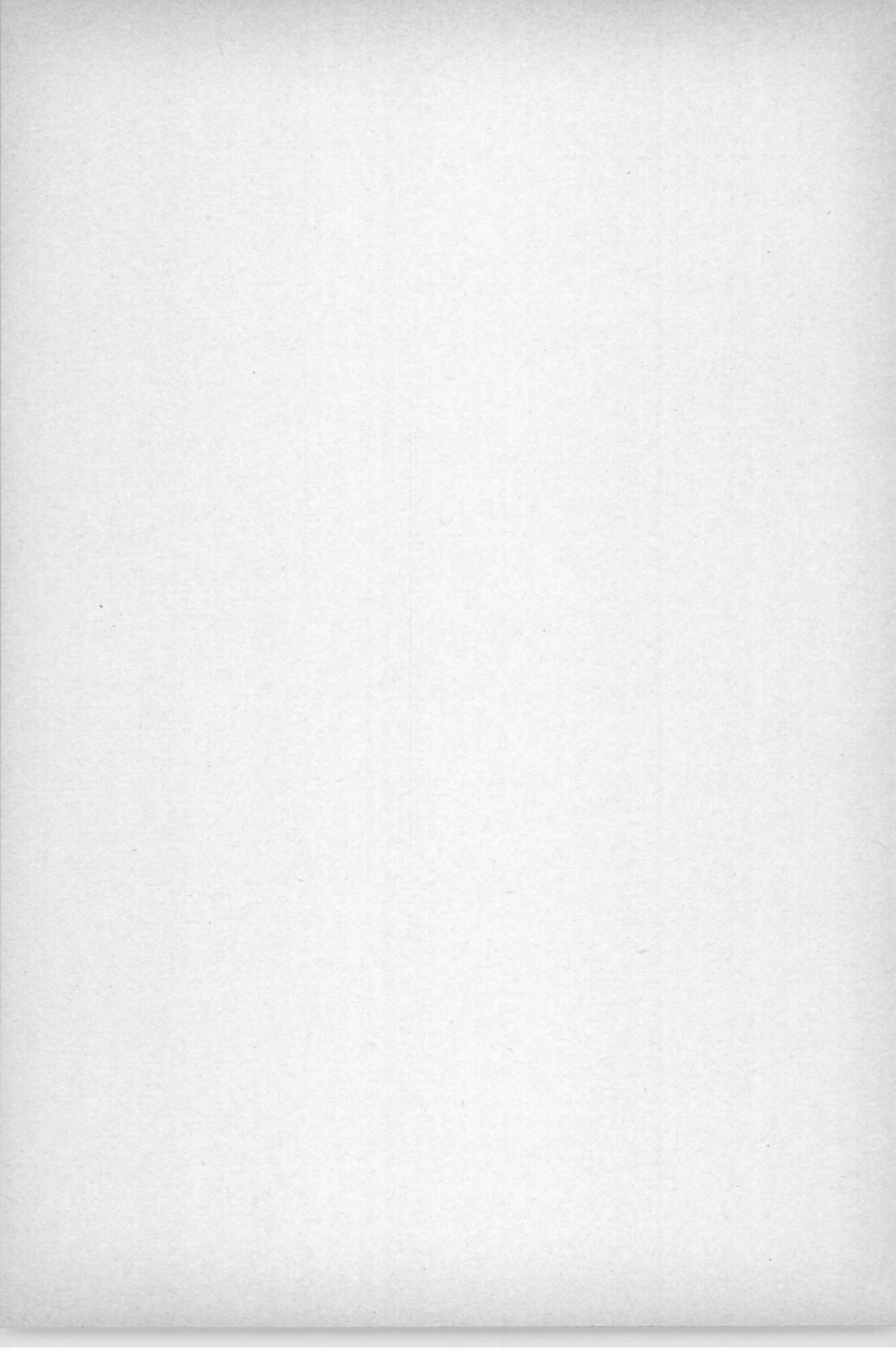


FIG. 2 — Curvas de eluição em função do pH do meio



Composto e impresso nas Oficinas Gráficas de
RAMOS, AFONSO & MOITA, LDA.
Rua de «A Voz do Operário», 8 a 16 - S. Vicente de Fora
LISBOA