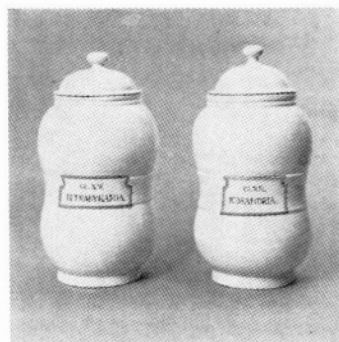




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. 8, N.º 1, p. 1/64 — 1966





Capa :

Recipientes de laboratório do século XVIII pertencentes ao Laboratório Químico da Universidade de Coimbra. Tetradinamia — acção das plantas com quatro estames. Icosandria — Plantas com vinte estames.

índice

J. J. R. Fraústo da Silva A. Romão Dias	1 COMPLEXOS DA C-ALILGLICINA
M. Teresa Águas da Silva M. Inês Valente Soares	8 DETERMINAÇÃO de Al, Cd, Pb, Cu, Fe e Si EM ZINCO METÁLICO
F. Barreira	19 CONDUTIBILIDADE IÓNICA. REVISÃO DOS MODELOS E DA SUA APLICAÇÃO
M. Fernanda Lopes de Castro	28 APLICAÇÃO DA CROMATOGRÁFIA À INVESTIGAÇÃO DOS CON- STITUINTES DE VEÍCULOS ALQUÍDICOS E FENÓLICOS
Kurt Jacobsohn	<i>Actualidades</i> 59 TECNOLOGIA BIOQUÍMICA
	<i>Noticiário e Informações</i> 60 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA 60 O ENSINO DA QUÍMICA NO MUNDO 62 REUNIÕES INTERNACIONAIS 64 PUBLICAÇÕES

REVISTA PORTUGUESA DE
QUÍMICA

Propriedade e edição da
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

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

HERNÂNI MAYA

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
SIDERURGIA NACIONAL
COMPANHIA UNIÃO FABRIL
INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.
LABORATÓRIO SANITAS, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
AMONÍACO PORTUGUÊS
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 (Tel. 67 68 69)
e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1 (Tel. 76 06 30)

Gravuras, composição e impressão

Bertrand (Irmãos), Lda.,

Publicação trimestral. Número avulso : 35\$00. Assinatura (quatro números) : Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;
outros países: U.S. \$6.00

COMPLEXOS DA C-ALILGLICINA

SILVA, J. J. R. Fraústo da, DIAS, A. Romão
Rev. Port. Quím., **8**, 1, (1966) (em português)

Discute-se o problema da formação de ligações π metal-ligando entre catiões metálicos e olefinas em solução aquosa, apresentando-se constantes de estabilidade para os complexos da C-alilglicina com os iões H^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Só no caso da prata parece existir uma ligação do tipo indicado; nos restantes casos a competição com o solvente continua a não ser favorável, embora a dupla ligação na C-alilglicina esteja em posição adequada para a formação de quelatos.

DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Pb, Cu, Fe e Si EM ZINCO METÁLICO

SILVA, M. Tereza Águas da, SOARES, M. Inês Valente
Rev. Port. Quím., **8**, 8, (1956) (em português)

Apresenta-se o problema do doseamento de Al, Cd, Pb, Cu, Fe e Si em zinco metálico. Os métodos utilizados foram o espectrofotométrico para Al (8-hidroxiquinolina), Cu (diethilditiocarbamato de dietilamónio), Fe (1,10-fenantrolina) e Si (azul-de-molibdénio); polarográfico para Cd, Cu e Pb (em ácido clorídrico 1,3 M) e colorimétrico para Pb (ditizona). Estes métodos permitem determinações com sensibilidade geralmente superior à dos ASTM e análises rápidas.

CONDUTIBILIDADE IÓNICA. REVISÃO DOS MODELOS E DA SUA APLICAÇÃO

BARREIRA, F.
Rev. Port. Quím., **8**, 19, (1966) (em português)

Consideram-se os três modelos principais utilizados para a descrição da condutibilidade iónica — o hidrodinâmico, o cinético e o estatístico. Analisam-se os fundamentos de cada um e discute-se a respectiva aplicação, em particular no que respeita à variação da condutibilidade com a concentração. Discute-se ainda a possibilidade da sua verificação experimental.

APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA À INVESTIGAÇÃO DOS CONSTITUINTES DE VEÍCULOS ALQUÍDICOS E FENÓLICOS

CASTRO, M. Fernanda Lopes de
Rev. Port. Quím., **8**, 28, (1966) (em português)

Identificam-se os componentes de resinas alquídicas por vias diferentes, conforme os produtos a detectar: os ácidos dicarboxílicos e os álcoois poli-hídricos, por cromatografia sobre papel; os ácidos gordos dos componentes oleosos, por cromatografia em camada fina. Em relação às resinas fenólicas, a aplicação da cromatografia sobre papel, conforme a técnica descrita, conduziu a resultados muito satisfatórios na identificação dos componentes fenólicos.

COMPLEXOS DA C-ALILGLICINA (COMPLEXES DE C-ALLYLGLYCINE)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, DIAS, A. Romão
Rev. Port. Quím., 8, 1, (1966) (en portugais)

On discute le problème de la formation des liaisons π métal-ligande entre cations métalliques et oléfines en solution aqueuse, et l'on présente des constantes de stabilité pour les complexes de C-allylglycine avec les ions H^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} . Ce n'est que dans le cas de l'argent qu'une liaison du type indiqué, semble exister. Dans les autres cas, la compétition avec le solvant n'est pas favorable; toutefois la double liaison du C-allylglycine est en position idéale pour la constitution de composés chélatés.

DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Pb, Cu, Fe E Si EM ZINCO METÁLICO (DOSAGE DE Al, Cd, Pb, Cu, Fe ET Si SUR ZINC METALLIQUE)

SILVA, M. Teresa Águas da, SOARES, M. Inês Valente
Rev. Port. Quím., 8, 8, (1966) (en portugais)

On présente le problème du dosage de Al, Cd, Pb, Cu, Fe et Si dans le zinc métallique en employant les méthodes suivantes: spectrophotométrie pour Al (8-hydroxyquinoléine), Cu (diéthyl-dithiocarbamate d'ammonium), Fe (1,10-phénantroline) et Si (bleu de molybdène); polarographie pour Cd, Cu et Pb (dans HCl 1,3 M) et colorimétrie pour Pb (dithizone). Avec ces méthodes on a réussi des analyses plus rapides et des dosages plus sensibles que ceux réalisés par les méthodes ASTM.

Rev. Port. Quím., 8, (1966)

CONDUTIBILIDADE IÓNICA. REVISÃO DOS MODELOS E DA SUA APLICAÇÃO (CONDUCTIVITE IONIQUE. REVISION DES MODELES ET DE LEURS APLICATIONS)

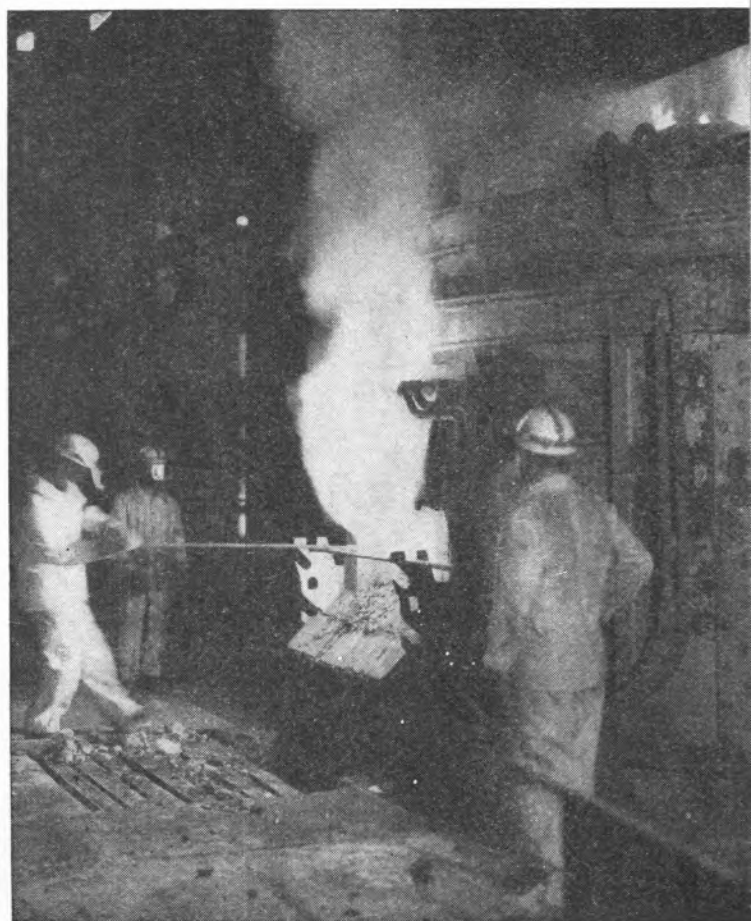
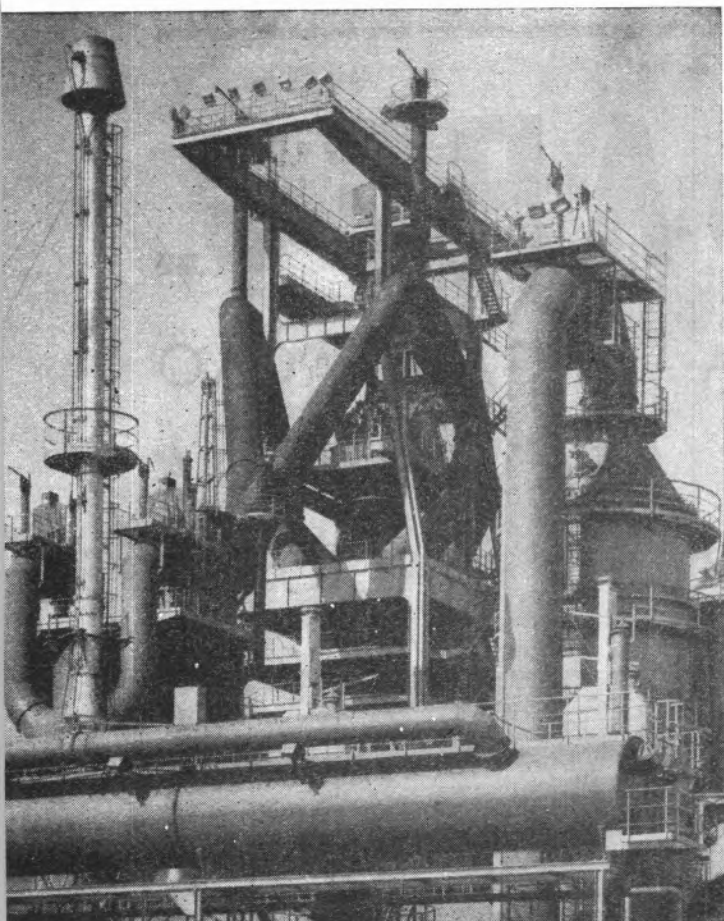
BARREIRA, F.
Rev. Port. Quím., 8, 19, (1966) (en portugais)

On considère les 3 modèles principaux utilisés pour la description de la conductibilité ionique: l'hydrodynamique, le cinétique et le statistique. On analyse les fondements de chacun d'eux et l'on en discute les applications respectives, relatives en particulier, à la variation de conductibilité en fonction de la concentration. On discute alors de la possibilité de vérifications expérimentales.

APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA À INVESTIGAÇÃO DOS CONSTITUINTES DE VEÍCULOS ALQUÍDICOS E FENÓLICOS (APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE À LA RECHERCHE DE COMPOSES À GROUPES ALKYLES ET PHENOLES)

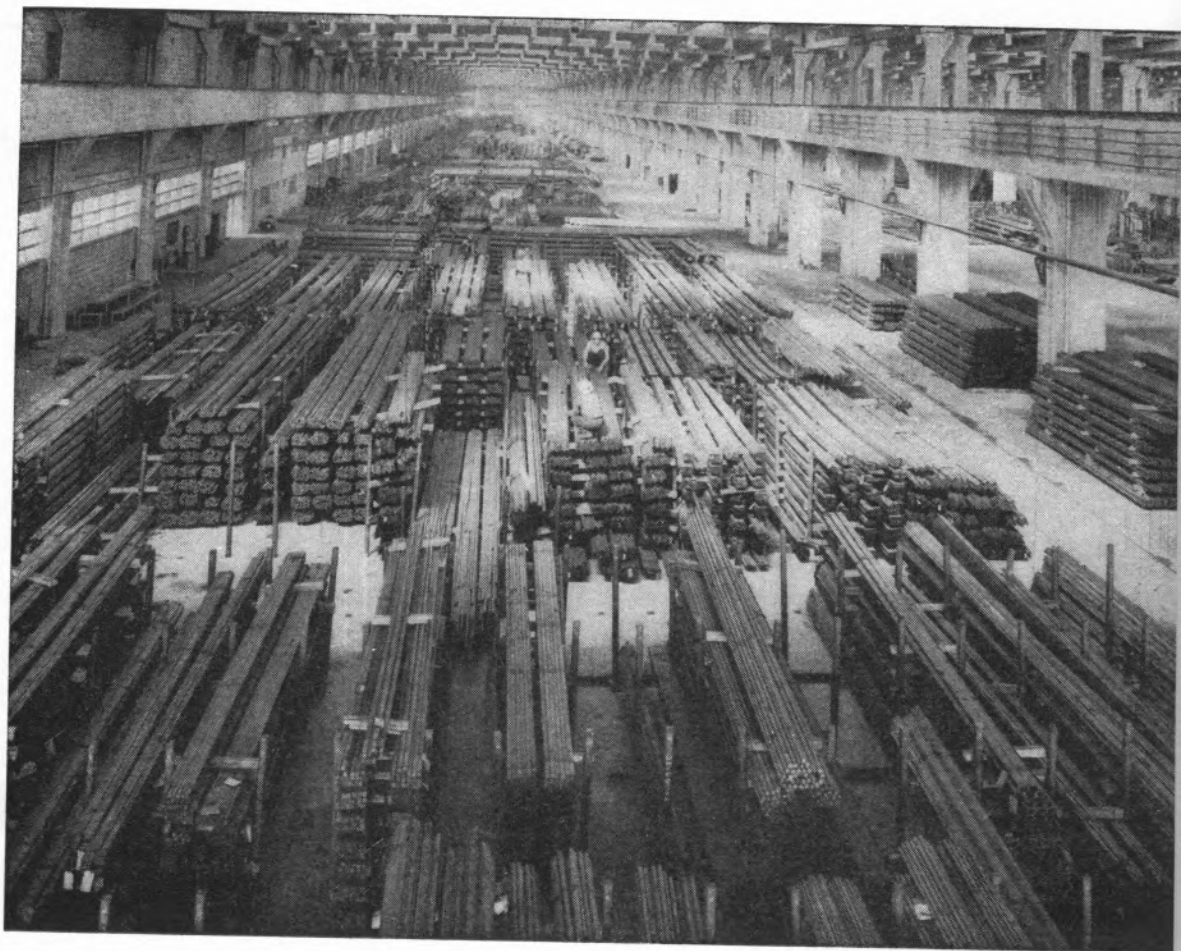
CASTRO, M. Fernanda Lopes de
Rev. Port. Quím., 8, 28, (1966) (en portugais)

On étudie l'identification des composants des résines alkydiques et phénoliques en ayant recours aux techniques chromatographiques. Les composants des résines alkydiques sont identifiés par des voies différentes selon les produits à détecter: les acides dicarboxyliques et les alcools polyvalents, par la chromatographie sur papier; les acides gras des composants huileux, par chromatographie en couche mince. En ce qui concerne les résines phénoliques, la chromatographie sur papier appliquée selon la technique décrite a donné des résultats très satisfaisants dans l'identification des composants phénoliques.



**aço português
produtos siderúrgicos.**





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

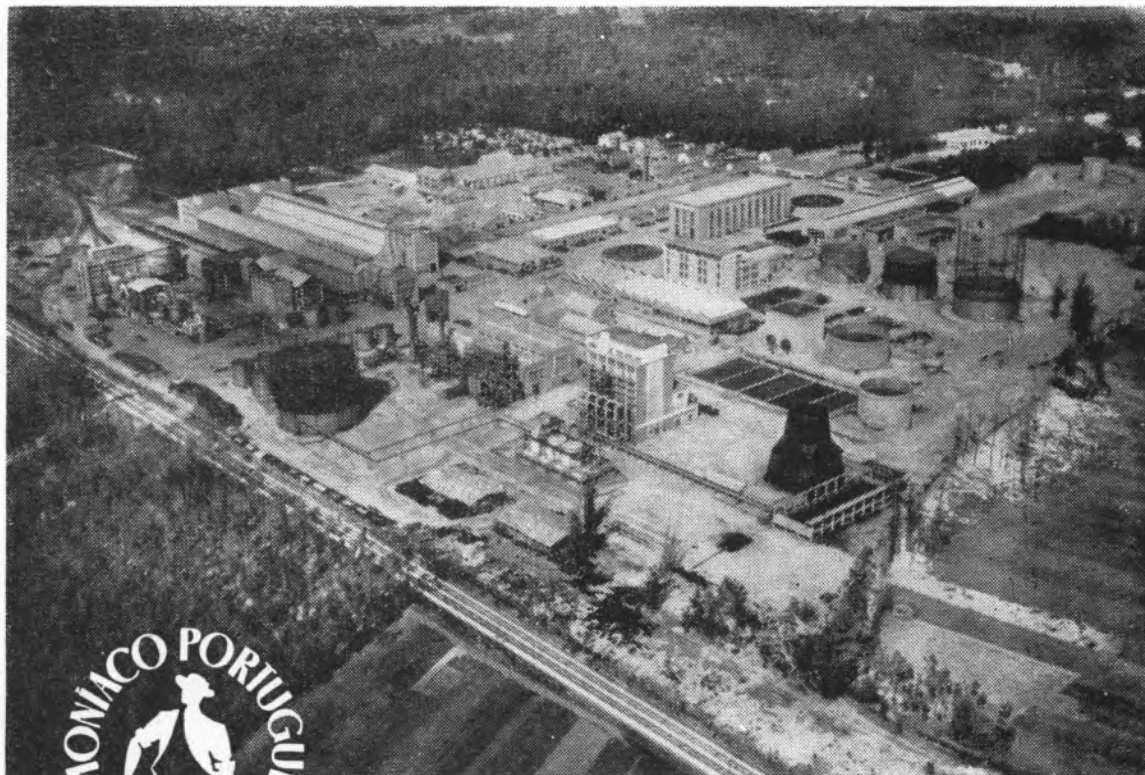
produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

"AMONIACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

<i>Capital realizado</i>	<i>Esc. : 110 000 000\$00</i>
<i>Investimentos</i>	<i>Esc. : 528 000 000\$00</i>
<i>Capacidade anual de produção de sulfato de amónio</i>	<i>110-120 000 toneladas a 21 % N</i>

**SULFATO DE AMÓNIO — O adubo azotado que
a Lavoura utilizou no passado e prefere no presente**

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

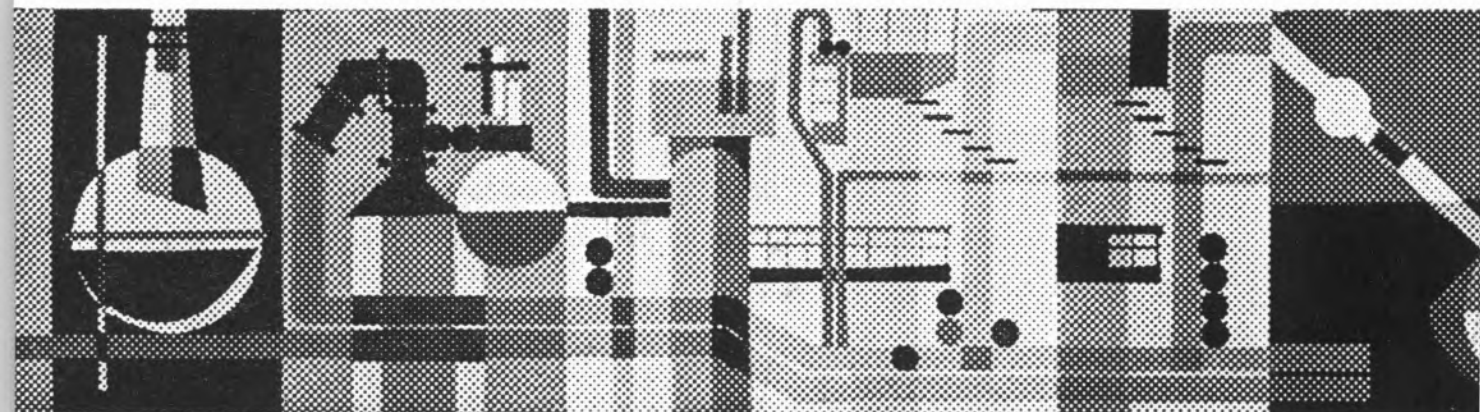
- **Ácido clorídrico**
- **Bicarbonato de sódio**
- **Carbonato de sódio**
- **Cloreto de cal**
- **Cloro líquido**
- **Hipoclorito de sódio**
- **Soda cáustica**
- **Silicato de sódio**
- **Tricloreto de etileno**

A SUA GAMA DE FABRICOS SERÁ BREVEMENTE ENRIQUECIDA COM A PRODUÇÃO DE

— **Carbonato de sódio denso**

À QUAL SE SEGUIRÁ A DO **clorato de sódio**

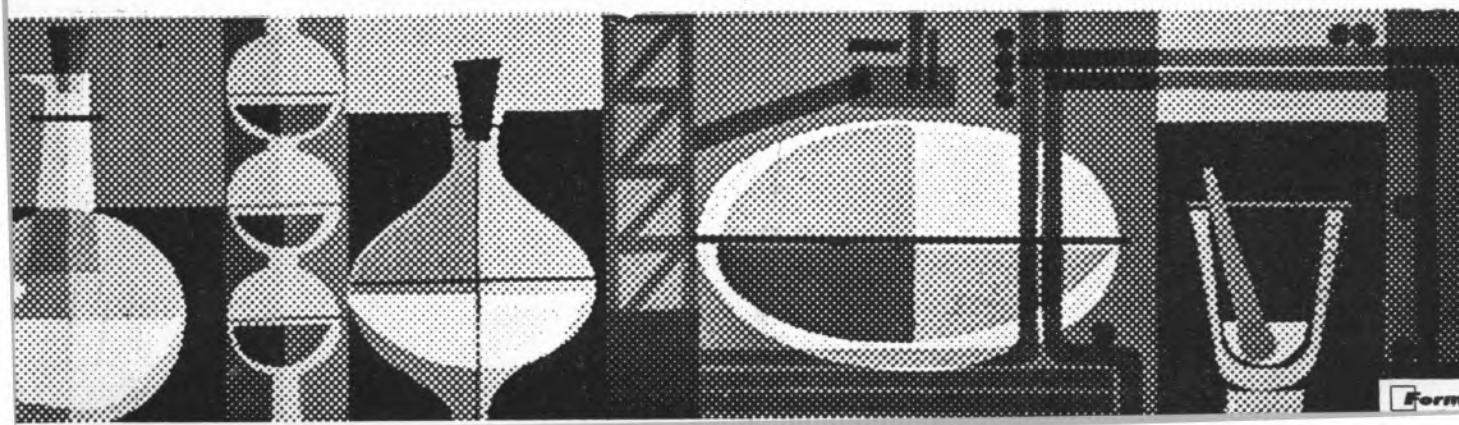
SEDE: PÓVOA DE STA. IRIA — TEL. 05 90 09 — ADMINISTRAÇÃO EM LISBOA: R. FIALHO DE ALMEIDA, 3 — TEL. 73 11 71





$$f(\omega) = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

$$y = k_3 \frac{dx}{dt} + k_2 x + k_1 \int x dt$$

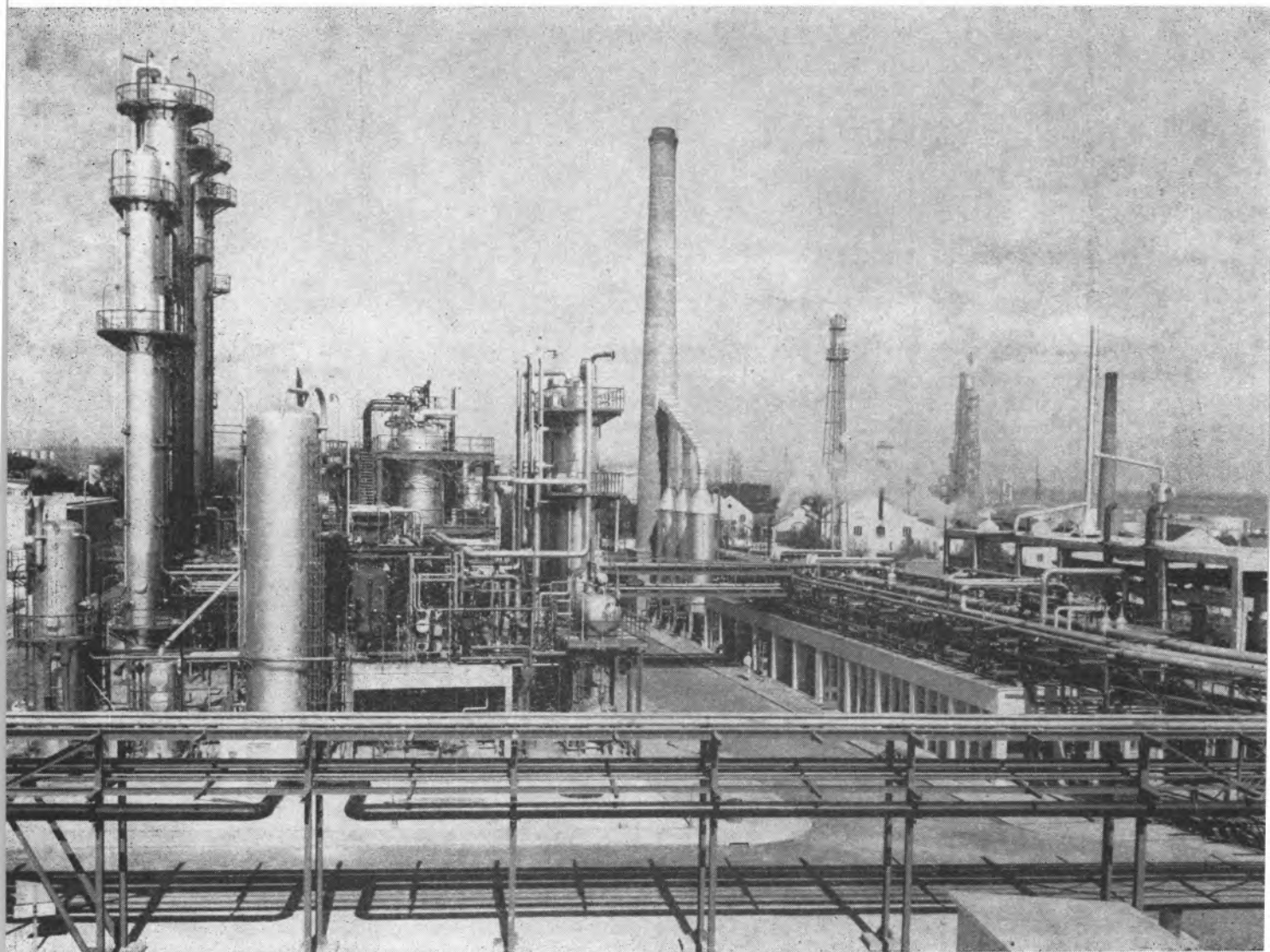


SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S. A. R. L.

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

Sede e Escritórios em Lisboa, na Av. António Augusto de Aguiar, 104, 4.º



Vista geral da instalação de produção de hidrogénio e gás de cidade.

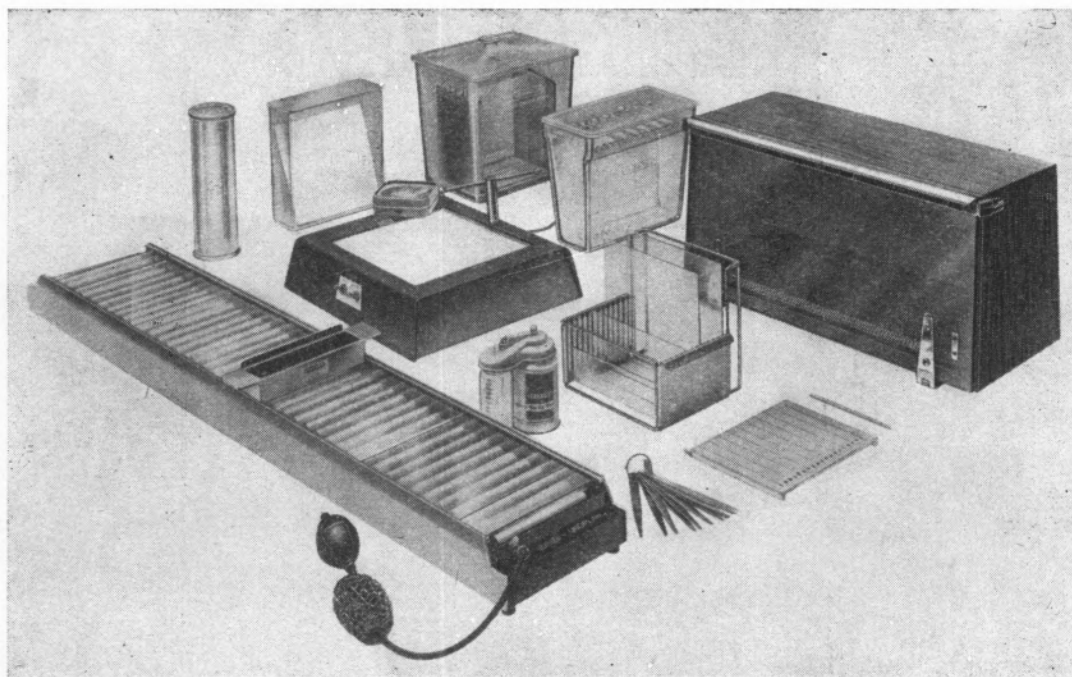
Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco; 300 000 m³/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m³/dia de Oxigénio; 40 000 m³/dia de Hidrogénio e 10 000 m³/dia de Azoto.

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

Equipamento completo para:

CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA



FABRICANTES:

SHANDON SCIENTIFIC, Co. — LONDON

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

SANITAS



TRAV. DO CARMO, 11 - 1.º - TELEF. 36 11 82 - LISBOA

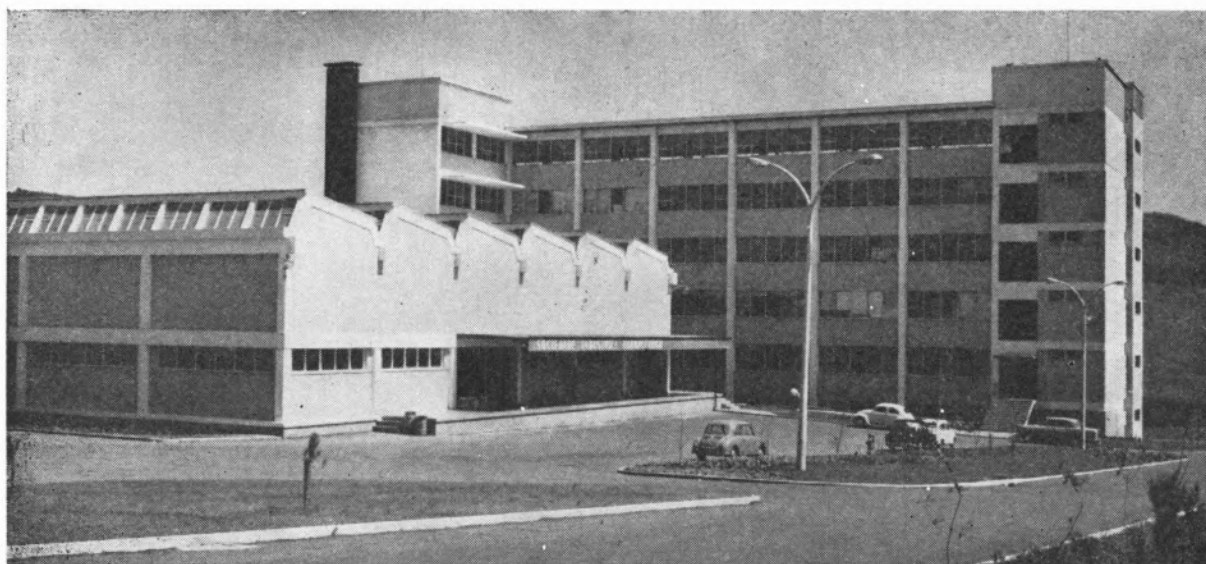
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S. A. R. L.

Travessa da Espera, 3

Telef. 3 35 51 (10 linhas)

Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589

VISEU — Rua Formosa, 111

TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17

COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º

C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11

C. BRANCO — Av. Marechal Carmona

ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º

FARO — Largo dos Mercados

RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**

AÇORES

S. TOMÉ E PRÍNCIPE

GUINÉ

CABO VERDE

ANGOLA

MOÇAMBIQUE

MACAU

sulfato de sódio ANIDRO

★
na fabricação da pasta de papel kraft;

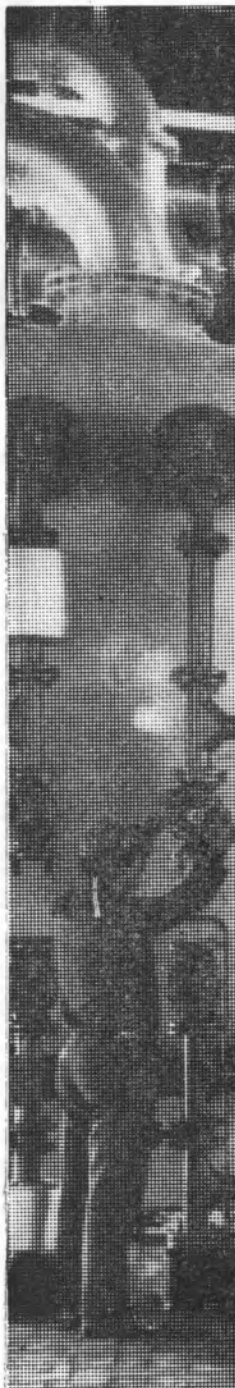
★
nas operações de tingimento de fibras
celulósicas e proteicas, na indústria têxtil;

★
como fundente, introduzindo o óxido
alcalino de sódio no vidro;

★
como adjuvante do dodecilbenzeno-sulfonato
de sódio, para a preparação de detergentes;

★
na formulação, como elemento de carga,
nas indústrias dos insecticidas,
fungicidas e herbicidas;

★
na fabricação do sulfato de sódio cristalizado
(sal de Glauber) e do silicato de sódio.



FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas

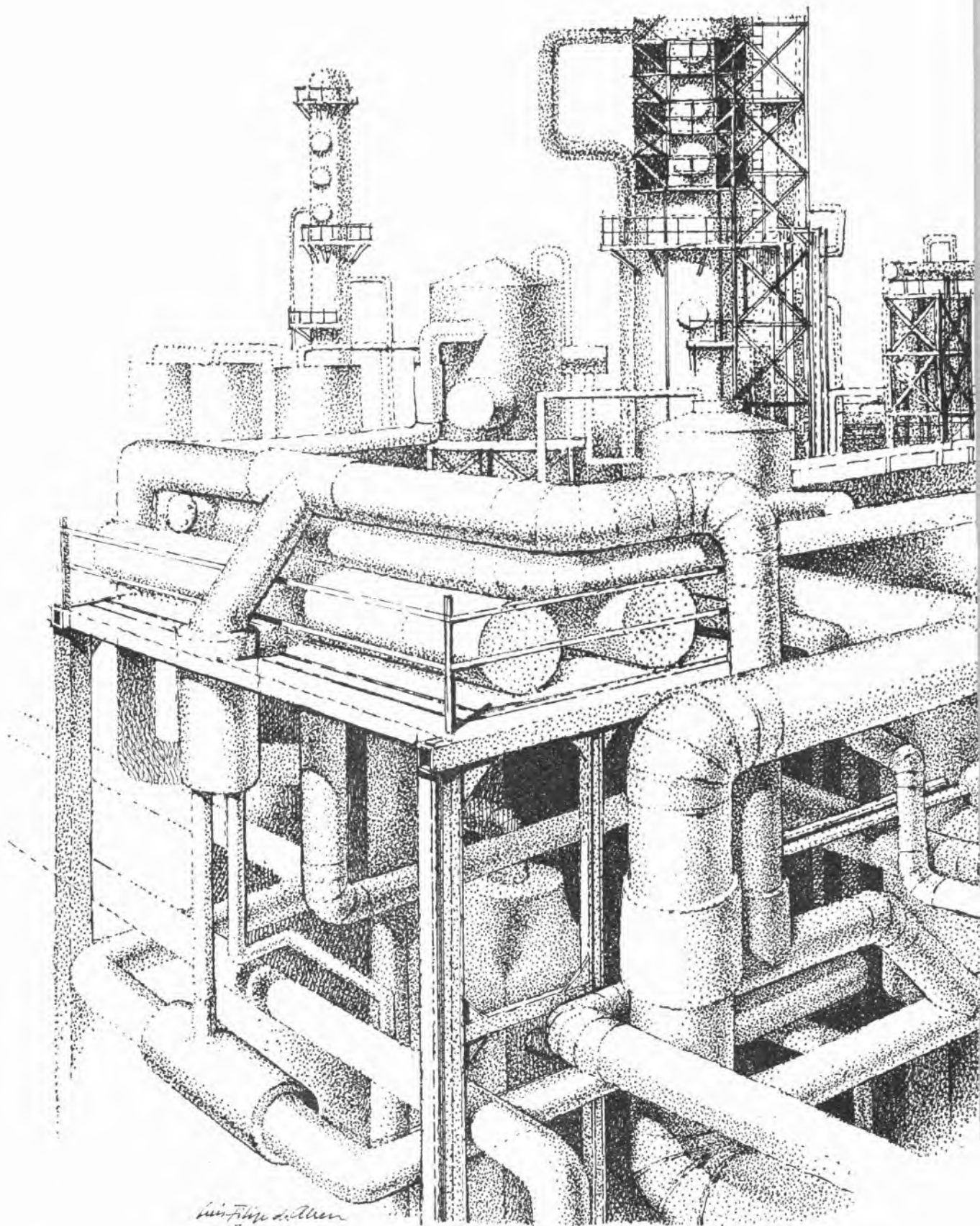


UTILIZAMOS

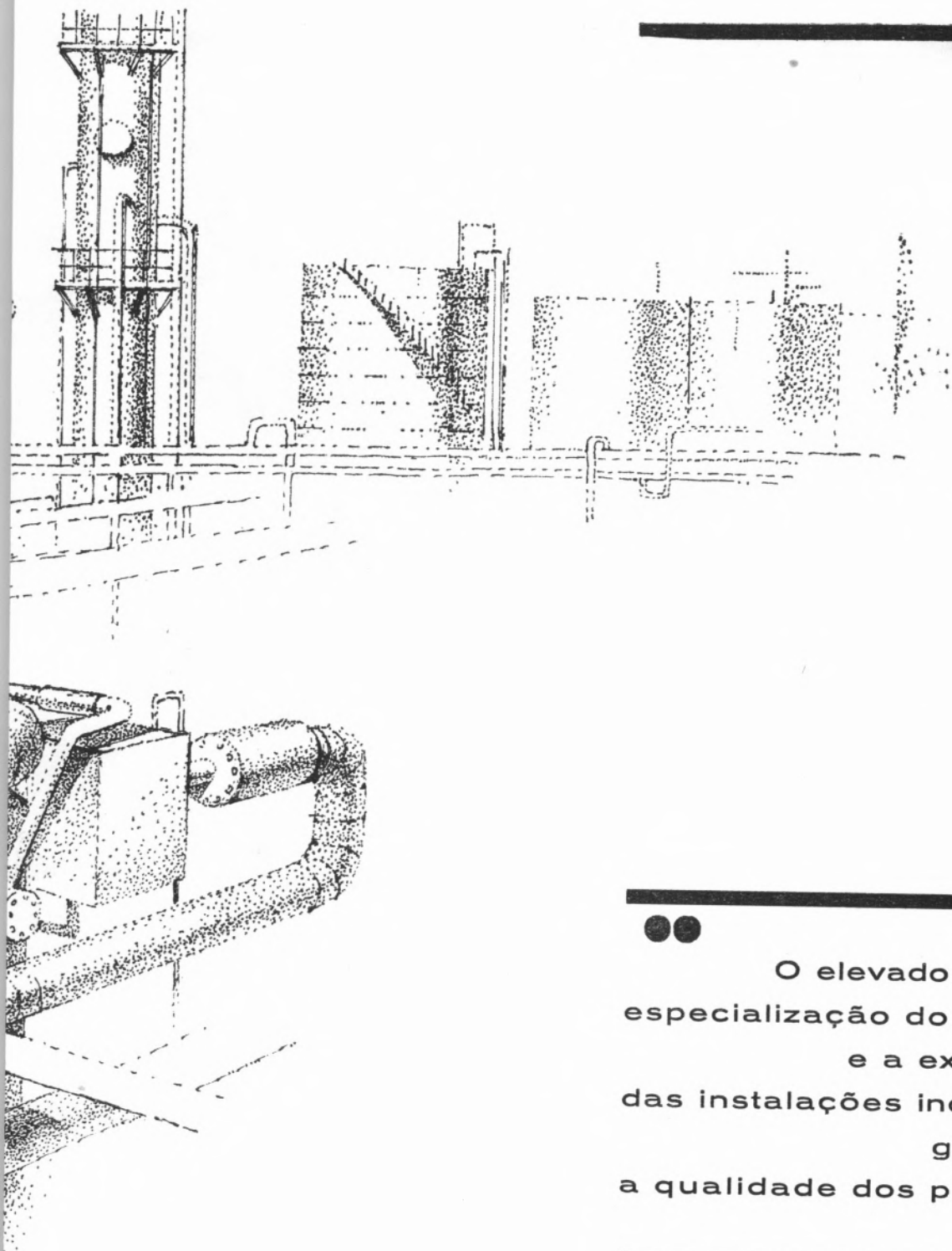
meios de
entrega
eficientes;
embalagens
apropriadas,
satisfazendo
ensaios de controle

OFERECEMOS

assistência técnica
para a realização
mais conveniente
da entrega,
armazenagem
e utilização
dos produtos



John Philip Sullivan

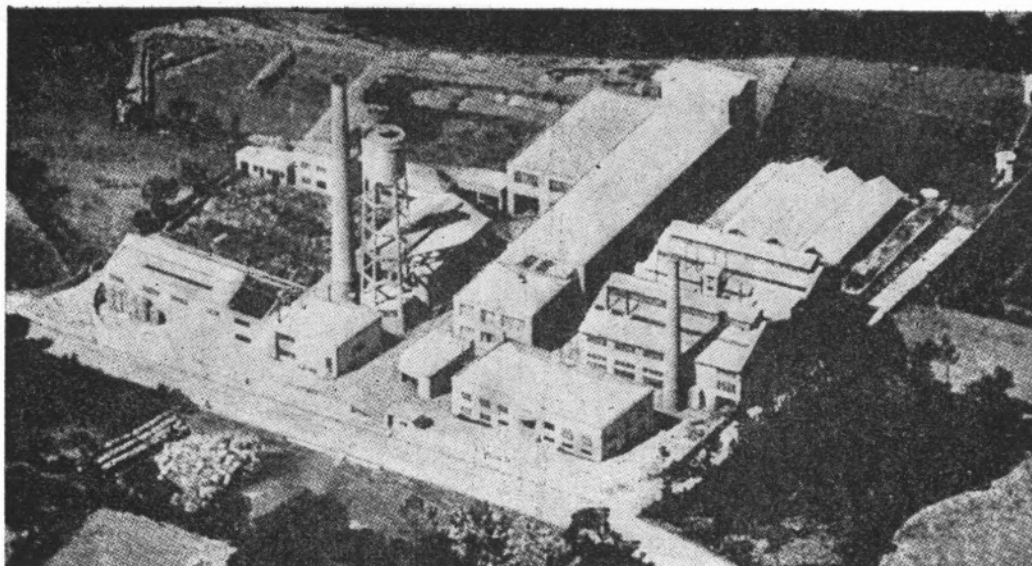


●●

O elevado grau de
especialização do pessoal
e a excelência
das instalações industriais,
garantem
a qualidade dos produtos

●●

SACOR



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipo-sulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus Sais



COMPLEXOS DA C-ALILGLICINA

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

A. ROMÃO DIAS

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)

Instituto Superior Técnico — Lisboa

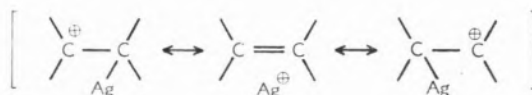
Discute-se o problema da formação de ligações π metal-ligando entre catiões metálicos e olefinas em solução aquosa, apresentando-se constantes de estabilidade para os complexos da C-alilglicina com os iões H^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Só no caso da prata parece existir uma ligação do tipo indicado; nos restantes casos a competição com o solvente continua a não ser favorável, embora a dupla ligação na C-alilglicina esteja em posição adequada para a formação de quelatos.

A formação de complexos de metais com olefinas é hoje um facto bem estabelecido. O primeiro composto deste tipo de que há notícia foi preparado casualmente por ZEISE, em 1827, ao ferver uma solução etanólica de ácido cloroplátinico à qual adicionara cloreto de potássio (1). A análise do produto obtido levou-o a propor para ele a fórmula $KCl.PtCl_2.C_2H_4.H_2O$, onde figura explicitamente o etileno, mas esta proposta não foi bem aceite e encontrou mesmo a oposição de alguns investigadores consagrados na época, como, por exemplo, LIEBIG (2), em 1837.

Não obstante, trinta anos mais tarde, BIRNBAUM preparou compostos análogos com propileno e amileno (3) e, pouco depois, compostos destas e outras olefinas com o cobre (I), a prata (I), o mercúrio (II) e o paládio (II). A ideia de ZEISE foi então aceite e a convicção da existência de ligações químicas entre os metais e as olefinas generalizou-se, embora a natureza destas ligações fosse desconhecida e objecto de considerável controvérsia.

O problema evoluiu um pouco nos anos que se seguiram, principalmente por virtude dos trabalhos de GELMAN e colaboradores, na Rússia, mas foi sobretudo depois de 1945, com os trabalhos de CHATT e colaboradores, em Inglaterra, que os aspectos teóricos e experimentais deste novo domínio de investigação tomaram mais incremento, constituindo hoje uma nova ciência, com as suas características próprias bem definidas.

A primeira tentativa essencialmente correcta de interpretação da natureza da ligação química nestes compostos deve-se a WINSTEIN e LUCAS (1938), que explicaram a formação de compostos prata (I)-olefina admitindo uma ressonância entre as seguintes estruturas (4):



Até então, a ideia mais correntemente aceite era que o metal se ligava directamente a um dos átomos de carbono por uma ligação simples σ (5).

Em 1946, DEWAR (6) retomou o problema, postulando que a dupla ligação podia actuar como doadora de electrões para formar uma ligação coordenada vulgar, do tipo das que se encontram, por exemplo, nos complexos do amoníaco. Na verdade, até há relativamente pouco tempo, julgava-se que a formação de complexos covalentes era assegurada exclusivamente por ligações

deste tipo, isto é, ligações em que há doação de pares de electrões dos ligandos a orbitais vagos do metal. Ora este processo dá origem a uma acumulação de carga negativa sobre o elemento central, o que, para iões de carga baixa ou metais no estado de oxidação zero, pode limitar severamente a estabilidade dos compostos formados.

Porém, isto é exactamente o contrário do que se passa: os complexos mais estáveis das olefinas, que, aliás, são bases de Lewis extremamente fracas, formam-se sobretudo com iões monopositivos, como o cobre(I) e a prata(I) e com os metais zero-valentes, por exemplo a platina(0).

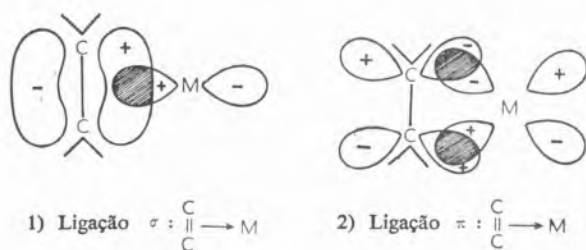
Para explicar esta anomalia, DEWAR (7) propôs então, em 1951, uma teoria mais satisfatória.

Segundo este autor, a necessidade de reduzir a acumulação de carga negativa sobre o elemento central quando este está num estado de oxidação baixo obriga a uma *retrodoação* dos electrões aos ligandos. Como esta retrodoação não se pode processar por ligações σ , pois os orbitais adequados do ligando estão todos preenchidos, só poderá dar-se por ligações de outro tipo, por exemplo por ligações π .

Assim a interacção metal-olefina poderá considerar-se composta por duas partes distintas:

1. Ligação σ , formada por coalescência do orbital π ligante da olefina com um orbital vago do metal;
2. Ligação π , formada por coalescência de orbitais d ocupados do metal com orbitais antiligantes vagos da olefina.

Isto é:



A ligação σ ligando \rightarrow metal origina um acréscimo de carga negativa sobre o elemento central e um defeito de carga negativa no ligando; a ligação π permite uma redistribuição de cargas mais de acordo com a tendência natural das partículas envolvidas. Na opinião de alguns autores, estes dois fenómenos reforçam-se sinergicamente (8), mas é difícil averiguar até que ponto isso acontece, pois não é possível prever o que se pas-

saria se apenas existisse um dos tipos de ligação acima descritos.

Aliás, como o tipo de orbitais que intervêm em cada uma das ligações não é o mesmo, tal sinergismo, a verificar-se, teria uma causa puramente electrostática, na medida em que a doação de electrões do ligando para formar ligações σ é contrariada por uma carga negativa elevada no elemento central.

A ocorrência das ligações π metal-ligando tem sido muito discutida e ainda hoje não há acordo uniforme sobre os sistemas em que se verificam; no entanto, conhecem-se diversos factos experimentais que deixam poucas dúvidas sobre a correcção da proposta de DEWAR.

Assim, por exemplo, a frequência da vibração de tensão (1) de $\text{>C}=\text{C}<$ nos complexos é bastante inferior à das olefinas livres, o que corresponde a um enfraquecimento da ligação (presença de electrões do metal em orbitais antiligantes). A substituição de certos ligandos em complexos de metais doadores por outros com maior capacidade receptora resulta quase sempre num espectacular aumento de estabilidade; assim, o composto $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ni}(\text{P}\phi_3)$ existe e o $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ni}(\text{CO})_2$ nunca se conseguiu preparar, o que está de acordo com a teoria, uma vez que o fósforo é melhor receptor π que o carbono.

A própria orientação estrutural dos ligandos olefinicos nos seus complexos, como, por exemplo, no já mencionado sal de ZEISE, está de acordo com a hipótese de DEWAR, podendo compreender-se na base da geometria dos orbitais necessários para formar a ligação π . Igualmente convincentes são os resultados obtidos com algumas técnicas espectroscópicas relativamente recentes, em particular a da ressonância paramagnética do electrão (E.P.R.); com esta técnica podem determinar-se directamente as distribuições electrónicas nos complexos e em alguns casos, como o do hexaactoplato(II) de potássio, foi possível demonstrar que os electrões do metal passam parte do tempo nos orbitais do ligando (9). Evidentemente, isto só se justifica se existirem de facto ligações π metal-ligando.

Muito mais ambigua e problemática é a possibilidade de formação de ligações deste tipo em solução aquosa; o número de trabalhos dedicados a este tema é muito reduzido (4, 10) e os resultados não permitiram tirar conclusões suficientemente dignas de confiança, sobretudo porque os ligandos escolhidos formam complexos

(1) Tentativa de tradução para «stretching vibration», coerente com o espanhol «vibración de tensión».

pouco estáveis e a determinação das respectivas constantes de formação pode tornar-se difícil em tais circunstâncias.

Qualitativamente, foi, no entanto, possível postular a ocorrência de ligações duplas nos complexos de iões do tipo d^{10} , como a prata(I) e o cobre(I), parecendo ser este o efeito responsável pela sua particular estabilidade.

Por outro lado, a maioria dos critérios de avaliação quantitativa que têm sido propostos são bastante discutíveis e muitos não têm sequer significado físico.

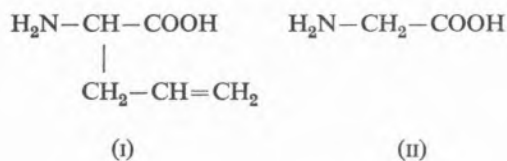
Recentemente, FRAÚSTO DA SILVA e GONÇALVES CALADO deduziram em bases termodinâmicas um parâmetro susceptível de ser interpretado como uma medida da estabilização adicional originada pela formação de ligações π (11). O método de comparação proposto no seu artigo é rigoroso, na medida em que tem significado físico e fundamento termodinâmico, tendo a sua eficácia sido comprovada em vários exemplos (11, 12).

É, todavia, um método limitado, pois só pode aplicar-se a famílias de ligandos aromáticos cujos membros diferem entre si pela posição e natureza dos grupos substituintes no núcleo fundamental.

A generalização a outros sistemas de ligandos é possível, mas as bases de comparação têm de ser modificadas, devendo obedecer a diversos requisitos respeitantes tanto aos ligandos como aos metais complexados (13).

No presente trabalho retoma-se o problema das ligações π metal-ligando em solução aquosa, introduzindo os critérios propostos nos artigos anteriores.

Escolheu-se para este estudo a C-alilglicina- π , composto ainda não estudado como ligando, mas capaz de formar complexos de estabilidade apreciável por conter na sua molécula, além da ligação dupla, outros átomos doadores em posições adequadas. Deriva, aliás, da glicina- π , que tem sido exaustivamente estudada sob este ponto de vista.



Poderão assim comparar-se os valores correspondentes das constantes de estabilidade dos complexos formados pelos dois compostos e deduzir daí não só o grau de intervenção da ligação dupla, mas, seguindo as ideias

expressas anteriormente (11, 13), o tipo de enlace estabelecido entre esta e o elemento central dos vários complexos em que intervenha.

2. — SECÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES

C-alilglicina

Utilizou-se neste trabalho C-alilglicina «puríssima» Fluka

Sais dos diversos metais estudados

Utilizaram-se cloretos ou nitratos p.a. dos metais, cujas soluções foram aferidas por métodos adequados, gravimétricos ou complexométricos

Hidróxido de potássio isento de carbonato

A solução de KOH isenta de carbonato, usada como titulante, foi preparada segundo SCHWARZENBACH e BIEDERMAN (14).

A sua força iónica foi ajustada a 0,100 M com nitrato de potássio, tendo em conta a neutralização do ião hidroxilo no decurso das titulações

Água

Toda a água utilizada neste trabalho foi água destilada desionizada, isto é, passada através de uma coluna de resina permutadora de leito misto.

2.2 — INSTRUMENTAÇÃO

As titulações foram efectuadas num conjunto especialmente montado para o efeito, utilizando como instrumento de medida um Radiometer pHM 4, equipado com o eléctrodo de vidro G 2025 B e com um eléctrodo de calomelanos saturado (15).

2.3 — TÉCNICA

A técnica utilizada para a calibração do aparelho de pH e para as titulações foi já descrita num trabalho anterior (15). As medidas foram feitas a 25,0°C e o valor de $K_w = [\text{HO}^-][\text{H}^+]$ utilizado foi 1.68×10^{-14} . Os resultados experimentais obtidos nas titulações apresentam-se nas tabelas 1, 2 e 3, onde se indica também a concentração da solução de metal utilizada (C_M), a concentração total do ligando (C_L), a concentração do titulante (C_B) e a proporção M:L entre a concentração total do metal e do ligando nas soluções tituladas.

Resultados das titulações:

Tabela 1

TITULAÇÃO DE C-ALILGLICINA À QUAL SE ADICIONOU A QUANTIDADE EQUIVALENTE DE HCl

$$C_L = 1,000 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot C_B = 0,100 \text{ M}$$

v _{ml}	pH	v	pH
0,00	3,149	1,20	8,600
0,10	3,198	1,30	8,870
0,20	3,252	1,40	9,050
0,30	3,312	1,50	9,240
0,40	3,382	1,60	9,351
0,50	3,470	1,70	9,475
0,60	3,571	1,80	9,600
0,70	3,704	1,90	9,718
0,80	3,898	2,00	9,832
0,90	4,251	2,10	9,950
1,00	6,137	2,20	10,069
1,10	8,180		

Tabela 2

TITULAÇÃO DE C-ALILGLICINA NA PRESENÇA DE VÁRIOS IÕES METÁLICOS

$$C_L = 1,000 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot C_B = 0,100 \text{ M}$$

$$C_M = 0,100 \text{ M (1); } 0,010 \text{ M (2,7,8); } 9,6 \times 10^{-4} \text{ M (3,4) e } 9,7 \times 10^{-4} \text{ M (5,6)}$$

v (ml)	Ag ⁺		Ni ²⁺		Co ²⁺		Cu ²⁺	
	10:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
0,00	5,159	5,811	5,180	5,378	5,485	5,591	3,864	4,038
0,10	6,100	7,338	6,212	6,536	7,108	7,379	4,012	4,252
0,20	6,449	7,763	6,609	6,963	7,505	7,809	4,185	4,500
0,30	6,692	8,047	6,887	7,286	7,772	8,089	4,369	4,784
0,40	6,884	8,283	7,121	7,563	7,996	8,339	4,554	5,107
0,50	7,063	8,502	7,338	7,831	8,196	8,550	4,758	5,443
0,60	7,238	8,705	7,562	8,103	8,393	8,741	4,984	5,823
0,70	7,416	8,907	7,789	8,383	8,572	8,933	5,239	6,203
0,80	7,626	9,125	8,038	8,674	8,744	9,100	5,565	6,685
0,90	7,913	9,336	8,339	8,998	8,859	9,227	6,029	7,444
1,00	8,321	9,541	8,741	9,305	8,878	9,309	6,537	8,858
1,10	8,510	9,751	—	9,614	8,918	9,360	6,900	9,476
1,20	—	9,938	—	—	—	—	6,982	9,780

Tabela 3

TITULAÇÃO DE C-ALILGLICINA NA PRESENÇA DE VÁRIOS IÕES METÁLICOS

$$C_L = 1,000 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot C_B = 0,100 \text{ M}$$

$$C_M = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M (2, 3, 4, e 5); } 9,9 \times 10^{-4} \text{ M (1)}$$

v	Zn ²⁺		Cd ²⁺		Fe ²⁺	Pb ²⁺
	1:2	1:1	1:2	1:2	1:2	1:2
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
0,00	5,810	5,382	5,904	7,141	5,369	
0,05	—		7,089	7,775	—	
0,10	6,919	6,550	7,581	8,012	6,851	
0,15	7,210		7,856	8,170		
0,20	7,428	6,873	8,019	8,283	—	
0,25	7,581		8,159	8,378		
0,30	7,714	7,140	8,273	8,459	7,292	
0,35	7,824		8,391	8,529		
0,40	7,925	7,338	8,486	8,563	7,518	
0,45	8,025		8,570	8,633		
0,50	8,081	7,512	—	8,687	7,709	
0,55	8,151			—		
0,60	8,193	7,672	—		7,920	
0,65	8,226				—	
0,70	8,260	7,878	—		—	
0,75	8,297					8,167
0,80	8,228		—	—	8,427	
0,90	—		—	—	8,681	
0,95						
1,00	—		—	—	8,879	

3 — CÁLCULOS

A computação das constantes de ionização do ligando e de estabilidade dos seus complexos foi efectuada segundo o método descrito em pormenor num artigo anterior (15).

Os valores que se apresentam são as médias dos valores calculados para diversos pontos das titulações, sendo o seu desvio quadrático médio inferior a $\pm 0,05$ unidades logarítmicas.

4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de titulação de C-alilglicina, só e na presença de diversos catiões metálicos, apresentam-se na fig. 1.

Nesta figura pode, de facto, verificar-se que este composto forma complexos de estabilidade apreciável com

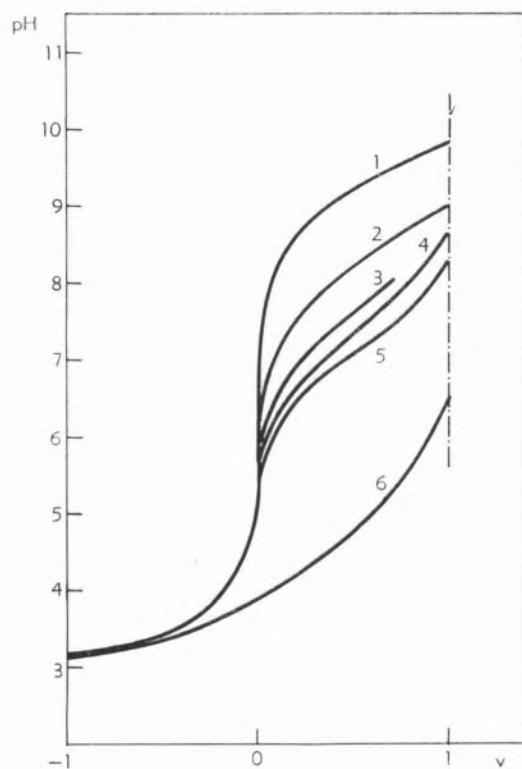


Fig. 1 — Curvas de titulação da C-alilglicina (1) e do mesmo composto na presença de quantidades equivalentes de diversos catiões: (2) Co^{2+} , (3) Cd^{2+} , (4) Ni^{2+} , (5) Ag^+ (6) Cu^{2+} .

iões metálicos de diversos tipos. Os valores das constantes de estabilidade respectivas apresentam-se no quadro I, juntamente com os valores correspondentes para os complexos da glicina obtidos na bibliografia (16). Os valores apresentados neste quadro mostram que os complexos da C-alilglicina seguem a ordem de estabilidade de IRVING-WILLIAMS (17), como, aliás, acontece com os complexos da própria glicina simples. Não se determinou um valor de $\log K$ para o Mn^{2+} devido a algumas dificuldades experimentais, mas é de crer, evidentemente, que seja inferior ao valor achado para o ferro — 3,73 — e provavelmente da ordem dos 2,5-3,0. É interessante verificar que o valor das primeiras cons-

tantes de ionização dos ligandos ácidos é praticamente o mesmo, embora haja uma diferença nos valores das segundas constantes. Para estas é mais baixo o valor da C-alilglicina, como seria de esperar na base de um efeito indutivo negativo do grupo alílico, embora surpreenda um pouco que a acção deste se manifeste tão nítida a uma distância relativamente longa. Na verdade, o segundo hidrogénio que se ioniza faz parte do radical $-\text{NH}_3^+$, num extremo da molécula da C-alilglicina, praticamente à mesma distância da dupla ligação a que se encontrava o primeiro hidrogénio ionizado, que fazia parte do grupo carboxílico $-\text{COOH}$ e que não foi significativamente afectado.

Quadro I

CONSTANTES DE ESTABILIDADE ($\log K$) DE DIVERSOS COMPLEXOS DA C-ALILGLICINA E DA GLICINA
T = 25,0°C, $\mu = 0,100 \text{ M}$ (KNO_3)

Ião	C-alilglicina		Glicina	
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$
H^+	9,25	2,45	9,62	2,43
Ag^+	4,30	3,60	3,48	3,30
Ni^{2+}	5,21	4,46	5,86	4,78
Co^{2+}	4,03	3,84	4,66	3,80
Cu^{2+}	7,82	6,54	8,38	6,87
Zn^{2+}	4,63	4,23	5,42	4,59
Cd^{2+}	3,84	3,73	4,27	3,46
Pb^{2+}	4,70	4,50	5,40	4,35
Fe^{2+}	3,73	—	4,30	—

Outro resultado curioso deriva da comparação das constantes de estabilidade dos vários complexos. Na verdade, os valores obtidos para os complexos da C-alilglicina são uniformemente mais baixos que os obtidos para os da glicina; exceptua-se apenas o do complexo normal de prata, sugerindo a existência de um factor sobrestabilizante no complexo deste metal com a C-alilglicina.

Esta constatação torna-se mais clara quando se representam gráficamente os valores de $\log K_1$ para os complexos da C-alilglicina (L) em função dos valores de

$\log K_1$ para os complexos da glicina (L') (fig. 2). IRVING e H. ROSSOTTI (18) demonstraram que se obtém uma correlação linear com coeficiente angular unitário e ordenada na origem igual a $\log K_{HL} - \log K_{HL}'$ quando as interacções entre o metal ou ligandos são do mesmo tipo.

Mais concretamente, a relação teórica a esperar é

$$\ln K_{ML} - \ln K_{ML}' = \ln K_{HL} - \ln K_{HL}' + \frac{1}{RT} (-\bar{G}_{ML}^{\circ} + \bar{G}_{ML}'^{\circ} - \bar{G}_{HL}^{\circ} + \bar{G}_{HL}'^{\circ})$$

Se se obtiver

$$\log K_{ML} = \log K_{ML}' + (\log K_{HL} - \log K_{HL}')$$

terá de ser

$$(\bar{G}_{ML}'^{\circ} - \bar{G}_{ML}^{\circ} + \bar{G}_{HL}'^{\circ} - \bar{G}_{HL}^{\circ}) = 0,$$

o que implica que os valores de \bar{G}_{ML}° e \bar{G}_{HL}° dependem análogamente do ligando.

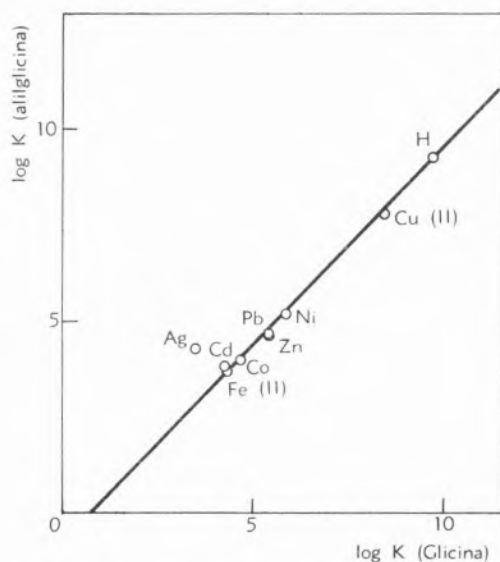


Fig. 2 — Relação entre as constantes de estabilidade ($\log K$) dos complexos da C-alilglicina e da glicina.

Na fig. 2 verifica-se que se obtém de facto uma correlação linear entre os valores de $\log K_{ML}$ e $\log K_{ML}'$; o coeficiente angular da recta representativa da variação é na verdade unitário e a ordenada na origem aproximadamente igual ao valor teórico previsto.

O ponto referente ao complexo normal de prata está, porém, fora da recta e cerca de 1,4 unidades logarítmicas acima desta, o que equivale a uma sobrestabilização de aproximadamente 0,8 Kcal/mole para o complexo Ag^+ -alilglicina.

Somos assim forçados a concluir que neste complexo há uma interacção da dupla ligação do grupo alílico com o elemento central, o que, com toda a probabilidade, não deve acontecer nos restantes complexos. Isto, aliás, está de acordo com a afirmação de WINSTEIN e LUCAS (4) de que em solução aquosa os iões Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ e Zn^{2+} não formam complexos com as olefinas.

O ganho de entropia que deveria resultar na reacção de complexação pelo facto de a ligação dupla estar numa cadeia lateral de um complexante bastante versátil, relativamente ao caso em que essa ligação dupla pertence a uma molécula sem outros centros complexantes⁽¹⁾, como é o caso dos sistemas estudados por WINSTEIN e LUCAS (4), não é ainda suficiente para garantir a interacção com outros iões. É de crer que em solventes não coordenantes essa interacção possa ter lugar com maior generalidade, mas em solução aquosa haverá certamente moléculas de água coordenadas aos iões metálicos e será necessário um mínimo de energia para efectuar a substituição.

Não se vê vantagem em apresentar sugestões mais ou menos especulativas sobre a estrutura provável dos complexos estudados. Presume-se que tanto os complexos normais como os complexos 1:2 terão estruturas tetraédricas ou octaédricas com as restantes posições de coordenação ocupadas por moléculas de água. Em particular, as diferenças entre os valores de constantes de estabilidade dos complexos 1:2 correspondentes da C-alilglicina e da glicina não são significativas e é de crer que as suas estruturas sejam semelhantes.

Só em relação ao complexo de prata da C-alilglicina haverá limitações estruturais devido à interacção com a dupla ligação.

A natureza desta interacção é óbvia, mas pode confirmar-se utilizando o método proposto por FRAÚSTO

⁽¹⁾ Este argumento é análogo ao utilizado por alguns autores para explicar a fracção entrópica do «efeito de quelção». A ideia básica é que será mais «fácil», em termos de probabilidade, a coordenação de um átomo doador que pertença a uma molécula já previamente coordenada do que a de um que pertença a uma molécula independente, ou, o que é o mesmo, que a concentração «efectiva» do ligando na vizinhança do elemento central é maior no primeiro caso.

DA SILVA (13); neste método define-se um parâmetro S_p , segundo a expressão

$$S_p = \log (\beta_p^{ML_p} / \beta_p^{ML'_p}) - \log (\beta_p^{M'L_p} / \beta_p^{M'L'_p})$$

em que os $\beta\beta$ são constantes de estabilidade globais, de ordem p , das espécies designadas pelos índices superiores. L e L' são ligandos diferindo na sua capacidade para receber electrões e M e M' iões metálicos diferindo no seu poder doador de pares electrónicos. O parâmetro S_p é proporcional à diferença de variações de energia livre de Gibbs em reacções do tipo de



para os ligandos L e L' . Se for $S_p > 0$, pode demonstrar-se que o complexo ML_p é estabilizado principalmente por ligações π metal-ligando.

Se se efectuarem os cálculos para os iões Ag^+ , Cd^{2+} e Zn^{2+} , todos do tipo d^{10} , tomando como referência o ião Pb^{2+} , que não pode formar ligações π por não ter níveis d expostos, obtém-se:

Ião	Log β_1		$\log \left(\frac{\beta_{ML}}{\beta_{ML'}} \right)$	$\log \left(\frac{\beta_{M'L}}{\beta_{M'L'}} \right)$	S_p
	C-alilglicina	Glicina			
Ag^+	4,30	3,48	+ 0,82	- 0,70	1,52
Cd^{2+}	3,84	4,27	- 0,43	- 0,70	0,27
Zn^{2+}	4,63	5,42	- 0,69	- 0,70	0,01
Pb^{2+}	4,70	5,40	- 0,70	- 0,70	0

Estes resultados mostram que o complexo de prata com a alilglicina deve ser estabilizado por ligações π com a dupla ligação; no complexo de cádmio poderá existir uma pequena interacção deste tipo, mas no de zinco, bem como nos dos restantes metais, é muito pouco provável que ela ocorra.

Embora ao aplicar este método ao grupo de iões estudados se tenham introduzido algumas hipóteses simplificativas, das quais a mais importante consiste em admitir que as variações de $\log K_{ML}$, com $\log K_{HL}$, para os diversos metais são muito semelhantes na zona de valores de $\log K_{HL}$, de 9,25 a 9,65, não é de crer que as conclusões sejam modificadas se esta hipótese não se verificar rigorosamente.

Chegamos, aliás, ao mesmo resultado a partir da fig. 2, que é, afinal, uma aplicação gráfica do nosso método de comparação; na verdade, os pontos sobre a recta que exprime a correlação $\log K^{ML} - \log K^{ML'}$ correspondem a complexos com $S_p = 0$ e os que ficam acima deste correspondem a complexos com $S_p > 0$, sendo, portanto, estabilizados por ligações π , como tínhamos já concluído.

BIBLIOGRAFIA

1. Zeize, W. C., *Pogg. Annalen*, **9**, 632 (1827).
2. Liebig, J., *Liebigs Ann. Chem.*, **23**, 12 (1837).
3. Birnbaum, K., *Liebigs Ann. Chem.*, **145**, 67 (1868).
4. Winstein, S. e Lucas, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836 (1938).
5. Kharasch, M. S. e Ashford, T. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1735 (1936).
6. Dewar, M. J. S., *J. Chem. Soc. (London)*, 406 (1946).
7. Dewar, M. J. S., *Bull. Soc. Chim. France*, **18**, C79 (1951).
8. Orgel, L., «Transition Metal Chemistry», Methwen, London 1960, p. 137.
9. Owen, J. e Stevens, K., *Nature*, **171**, 836 (1953).
10. Keefer, R. M., Andrews, L. J. e Kepner, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3906 (1949) e ref.** indicadas neste artigo.
11. Silva, J. J. R. F. e Calado, J. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 125 (1966).
12. Vacca, A., Comunicação pessoal.
13. Silva, J. J. R. F., Memória apresentada à Academia das Ciências de Lisboa. Trabalho a publicar.
14. Schwarzenbach, G. e Biederman, W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331 (1948).
15. Silva, J. J. R. F., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 230 (1965)
16. «Stability Constants» — The Chemical Society Special Publication nº 17, London, 1964.
17. Irving, H. e Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
18. Irving, H. e Rossotti, H., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 72 (1956).

ABSTRACT

The problem of π -bonding between metal-ions and ligands in aqueous solution is discussed and stability constants of complexes of C-allylglycine with H^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} are presented. Only in the case of silver seems there to occur such a bond; in all the other cases, the competition with the solvent is not favourable, although the location of the double bond in C-allylglycine is adequate for chelate formation.



DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Pb, Cu, Fe e Si EM ZINCO METÁLICO

MARIA TERESA ÁGUAS DA SILVA
MARIA INÊS VALENTE SOARES

Laboratório de Química Física
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa

Apresenta-se o problema do doscamento de Al, Cd, Pb, Cu, Fe e Si em zinco metálico. Os métodos utilizados foram o espectrofotométrico para Al (8-hidroxiquinolina), Cu (dietilditiocarbamato de dietilamónio), Fe (1,10-fenantrolina) e Si (azul de molibdénio); polarográfico para Cd, Cu e Pb (em ácido fluorídrico 1,3 M) e colorimétrico para Pb (ditizona). Estes métodos permitem determinações com sensibilidade geralmente superior à dos ASTM e análises rápidas.

O problema analítico da determinação de impurezas em determinado metal tem grande importância em química metalúrgica e na indústria em geral.

Na maioria dos casos o metal está sujeito a determinadas especificações, conforme o fim a que se destina, sendo, portanto, variáveis os vestígios metálicos permitidos e os seus limites.

É, assim, necessário conhecer previamente os limites de tolerância dos metais vestigiários presentes para, com base nesse conhecimento, se proceder à escolha quer do método de análise quer do valor da toma a fazer, já que tanto um como outro terão de corresponder à precisão pedida por esses limites.

De uma maneira geral, o *contrôle* de fabrico e de recepção de materiais é feito laboratorialmente por métodos normalizados, ou, pelo menos, por métodos previamente escolhidos, por serem julgados mais convenientes. No entanto, para determinados tipos de amostras e para certas especificações, tais métodos são muito morosos ou inexistentes, só se justificando para análises em série; a sua utilização torna-se pouco prática quando o número de determinações a realizar é reduzido. Por outro lado, quando no laboratório surge um problema deste tipo, tenta-se resolvê-lo empregando métodos espectrofotométricos, polarográficos ou complexométricos já conhecidos, tanto em substituição de métodos oficiais como em tentativa de estabelecimento de métodos novos, no sentido da realização de análises precisas e simultaneamente rápidas.

Os métodos a seguir apresentados foram escolhidos de forma a evitar interferências; em primeiro lugar, e como mais importante, a do metal base, e depois a de todos os outros. Para *contrôle* desta eliminação de interferências prepararam-se amostras sintéticas que se ensaiaram simultaneamente com as amostras a analisar, o que permitiu verificar a aplicabilidade dos métodos em estudo.

Para a determinação de alguns dos metais (alumínio, cádmio, ferro e silício) ensaiou-se um único método, visto corresponder ao fim em vista; para outros (cobre e chumbo) experimentaram-se dois métodos que conduziram a resultados equivalentes. Doseou-se o alumínio, isolado pela 8-hidroxiquinolina, pelo método espectrofotométrico da 8-hidroxiquinolina (1). Esta técnica evita a separação prévia do alumínio por electrólise e substitui vantajosamente a sua determinação gravimétrica sob a forma do oxiquinolato (2).

Para a determinação do cádmio preferiu-se o método polarográfico, em virtude das suas vantagens sobre qualquer dos métodos ASTM (2). Embora um destes últimos seja também polarográfico, emprega um electrólito que não é tão conveniente, no que se refere a interferências, como o que se utilizou neste trabalho, o qual tem ainda a vantagem de permitir a determinação conjunta de cobre e chumbo. Verificou-se que nas amostras analisadas só se podia determinar o cádmio, por o método não oferecer sensibilidade suficiente para doseamento dos outros dois metais, dadas as baixas concentrações em que se encontram presentes. Para o chumbo recorreu-se ao método colorimétrico da ditizona, por comparação visual directa com padrões (4). O método ASTM (2) utiliza também a ditizona, não permitindo, no entanto, alcançar concentrações inferiores a 0,0005 %, enquanto que, seguindo a técnica escolhida, se atinge 0,0001 % e, em certas condições, mesmo valores mais baixos.

Para determinação do cobre usou-se o método do dietilditiocarbamato de dietilamónio, dadas a sua grande sensibilidade e especificidade (5). Evitaram-se separações electrolíticas, visto que os complexos de cobre com o reagente utilizado são solúveis em solventes orgânicos, permitindo assim fazer a sua concentração paralelamente à eliminação de interferentes. Destes, os mais importantes são o ferro e o chumbo, mas, em virtude de os seus teores, previamente determinados, serem muito baixos, o problema das suas interferências não se pôs, pois só seria de considerar para teores muito superiores aos de cobre.

No doseamento do ferro, presente em concentração diminuta, preferiu-se utilizar o método da ortofenantrolina com separação prévia do zinco, apesar de mais moroso do que o ASTM (2) — o do tiocianato. O método da ortofenantrolina é mais sensível que o do tiocianato, tendo ainda a vantagem de permitir trabalhar em meio fracamente ácido (o método do tiocianato exige meios muito ácidos), sendo o complexo formado com o ião $Fe(II)$ extremamente estável, ao contrário do que acontece com os complexos formados entre o ião $Fe(III)$ e o tiocianato, que apresentam uma rápida perda de cor, mesmo para intervalos de tempo muito curtos.

Na determinação do silício, para o qual, no caso das amostras de zinco metálico, não encontramos método ASTM adoptado, seguimos o processo do azul-de-mo-

libdénio, dadas as suas características de sensibilidade e de tolerância dos outros metais presentes. Os métodos ASTM (2) indicados para determinação do silício em outros metais são o fotométrico pelo ácido sílico-molibdico (muito menos sensível que o do azul-de-molibdénio), os volumétricos e os gravimétricos, muito lentos e obviamente menos sensíveis.

2 — MÉTODOS UTILIZADOS

2.1 — ATAQUE DAS AMOSTRAS

Para o doseamento de cádmio, chumbo, cobre e ferro, as amostras foram atacadas com ácidos clorídrico e azótico segundo a técnica indicada por SEMERANO e GAGLIARDO (6) e por MILNER (7), tendo-se utilizado amostras de 10 g em vez de 0,5 g, o que obrigou a modificar os volumes dos ácidos empregados no ataque. Para a determinação do chumbo por colorimetria fez-se um ataque idêntico, mas com amostras menores (6) — 100 mg.

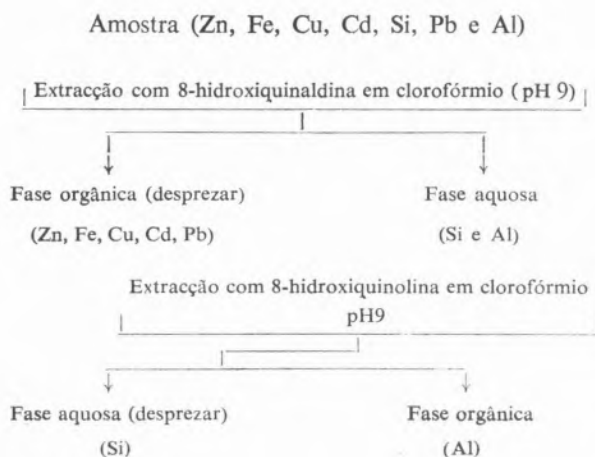
Seguimos a técnica de ataque indicada por SNELL (8) para a determinação do alumínio em zinco, mas partindo de toma maior e utilizando, contrariamente ao indicado, HCl 6N e gotas de HNO_3 concentrado.

Na determinação do silício as tomas, de 100 mg, foram atacadas com NaOH a 30 % (1).

2.2 — DETERMINAÇÃO DO ALUMÍNIO

O alumínio forma com a 8-hidroxiquinolina um complexo amarelo, solúvel em solventes orgânicos, que permite a determinação espectrofotométrica do alumínio a 389 $m\mu$, pois segue a lei de Beer entre 0,1 e 10 γ/cm^3 e permite dosear 0,1 γ/cm^3 na solução de leitura. Este complexo é estável pelo menos durante 1 hora e 30 minutos (tempo determinado no nosso laboratório), período perfeitamente suficiente para execução de um doseamento. Tem ainda a vantagem de, em presença de Fe, Co, Cu, Ti, Ni, Cr, Mn, Zn, Pb, Cd, etc., permitir, por *contrôle* de pH e prévia extracção destes metais com 8-hidroxiquinaldina em clorofórmio, determinar o alumínio na solução aquosa remanescente, na mesma ampola, e em presença de silício.

No caso em estudo o esquema do método é o seguinte:

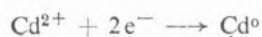


A solução orgânica final, com o alumínio, fica assim pronta para leitura espectrofotométrica.

2.3 — DETERMINAÇÃO DO CÁDMIO

Dadas as suas características, o cádmio pode determinar-se facilmente por polarografia em vários electrólitos suportes. Escolheu-se um electrólito em que fosse possível dosar igualmente o cobre e o chumbo e em que o zinco não interferisse.

Em meio ácido o cádmio reduz-se segundo o esquema:



sendo o seu potencial de oxidação-redução de $-0,403$ V (9). Usou-se um electrólito de HCl 1,3 M e gelatina a 0,01 % como supressor de máximos, ao qual se adicionou cloridrato de hidroxilamina para garantir a redução do ião férrico, segundo a técnica de HAWKINGS e THODE (10). Neste electrólito pode determinar-se $0,28 \gamma/\text{cm}^3$ de cádmio na solução polarográfica.

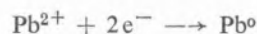
Os potenciais de onda média do cobre, do chumbo e do cádmio neste electrólito são, respectivamente, $-0,22$, $-0,43$ e $-0,64$ V em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos (7).

Além do zinco, tanto o ferro como o alumínio, mesmo em quantidades elevadas, não interferem nesta determinação; níquel, cobalto, manganês, prata, arsénio, mercúrio e índio, em teores inferiores a 0,05 %, também não interferem.

2.4 — DETERMINAÇÃO DO CHUMBO

O chumbo foi doseado polarograficamente pelo método adoptado para o cádmio, ou seja, em HCl 1,3 M e gelatina a 0,01 %.

Em meio ácido o chumbo reduz-se segundo o esquema:



sendo o seu potencial redox de $-0,126$ V (9).

Pode determinar-se $0,2 \gamma/\text{cm}^3$ de chumbo na solução polarografada, sendo o principal interferente o estanho. Para teores inferiores de chumbo recorreu-se à colorimetria com ditizona. Nestas condições, o chumbo forma um complexo vermelho solúvel em solventes orgânicos. O método tem interferentes que se eliminam em presença dos iões cianeto e citrato e com rigoroso controle de pH, podendo determinar-se o chumbo em presença de ferro, zinco, cobre, etc. A técnica utilizada foi a de comparação visual directa das soluções de ditizonato de chumbo em clorofórmio na zona de cores de roxo a azul, permitindo a determinação de chumbo até $0,1 \gamma$ na amostra (4).

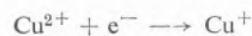
2.5 — DETERMINAÇÃO DO COBRE

Os ditiocarbamatos são muito empregados na determinação do cobre. Este metal, na forma Cu(II) , liga-se aos grupos tiol de duas moléculas de reagente, estabelecendo ligações de coordenação com os átomos de azoto.

O dietilditiocarbamato de dietilamónio é muito sensível para o cobre, bastante específico, e permite trabalhar em solução orgânica. A reacção dá-se em meio neutro ou fracamente amoniacal. Utilizou-se como solvente orgânico o tetracloreto de carbono. O complexo formado, de cor castanha, tem um máximo de absorção a $436 \text{ m}\mu$, podendo determinar-se até $0,2 \gamma/\text{cm}^3$ de cobre na solução de leitura.

Quando da determinação polarográfica do cádmio e do chumbo, pode dosar-se também o cobre. Dada a baixa concentração de cobre nas amostras, não foi possível determinar este metal por este processo, por não produzir ondas mensuráveis.

Em meio ácido o cobre reduz-se segundo o esquema:



sendo o seu potencial de oxidação-redução de $0,153$ V (9).

Este método não é muito sensível para a determinação do cobre, não permitindo dosear teores inferiores a $5 \gamma/\text{cm}^3$ de cobre nas soluções polarografadas.

2.6 — DETERMINAÇÃO DO FERRO

O ferro foi determinado espectrofotometricamente pelo método da ortofenantrolina. Em presença deste reagente, o ferro forma um complexo vermelho-alaranjado em meios com valores de pH de 2 a 9 (11). Trabalhou-se em presença de citrato de sódio, utilizando-se cloridrato de hidroxilamina para manter o ferro na forma reduzida. O complexo formado é estável vários meses, segue a lei de Beer num grande intervalo de concentrações e é muito sensível (pode determinar-se $0,2 \gamma/\text{cm}^3$ de ferro na solução de leitura).

2.7 — DETERMINAÇÃO DO SILÍCIO

O doseamento de silício sob a forma de azul-de-molibdênio baseia-se na redução de um silico-molibdato, amarelo, por meio de um redutor, como o ácido 1,2,4-aminonaftol sulfônico. A reacção é semelhante à que se dá com o fosfomolibdato e os derivados equivalentes de germânio e arsénio (11).

Os factores que condicionam a formação do complexo de silício são: quantidade de molibdato, pH, tempo de reacção e quantidade de ião fluoreto presente. Quantidade excessiva de molibdato dá origem a uma formação de cor anormalmente intensa. Acima de pH 1,2-1,3 (o pH óptimo de reacção) a cor desenvolve-se rapidamente, mas com perda de sensibilidade; uma acidez muito forte retarda o desenvolvimento da cor. Por este método é possível determinar até $0,15 \gamma/\text{cm}^3$ de silício na solução de leitura.

3 — PARTE EXPERIMENTAL

Para cada uma das determinações foram feitos cinco padrões e um ou mais brancos. Atacam-se duas tomas de cada amostra de zinco. As soluções obtidas foram analisadas em duplicado, registando-se as médias respectivas.

Nas determinações de ferro e de alumínio por espectrofotometria e de cádmio e cobre por polarografia,

fizeram-se padrões sintéticos contendo zinco ou zinco e os outros metais, nas proporções em que se encontram nas amostras para *contrôle* de separação de interferentes.

3.1 — APARELHAGEM

As determinações polarográficas foram realizadas em polarógrafo Radiometer PO4 com eléctrodo de gotas de mercúrio de velocidade de gotejamento de 18 gotas/minuto, para uma altura de coluna de 50 cm. O eléctrodo de referência utilizado foi um ânodo de piscina de mercúrio.

Nas determinações espectrofotométricas utilizou-se um espectrofotómetro Unicam SP500 e células de vidro de 1 cm de espessura.

As medições de pH fizeram-se num aparelho de pH Polymetrohm com eléctrodo duplo de vidro e calomelanos e com um potenciómetro Beckman H2 com microeléctrodos de vidro e calomelanos.

3.2 — REAGENTES

Todos os reagentes são de grau analítico.

- *Solução-padrão de alumínio* — Preparar a partir de $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ uma solução contendo 100γ de alumínio por cm^3 . Diluir a $1 \gamma/\text{cm}^3$.
- *Solução de 8-hidroxiquinaldina* — Dissolver 12,5 g de reagente em 25 cm^3 de ácido acético glacial, a quente. Diluir a 200 cm^3 , filtrar e levar a um volume final de 500 cm^3 .
- *Solução de 8-hidroxiquinolina* — Preparar como a anterior.
- *Solução de ácido tartárico* — Solução aquosa a 50 % p/v.
- *Solução de acetato de amónio* — Solução aquosa a 50 % p/v.
- *Água oxigenada a 30 %*.
- *Clorofórmio* — $d = 1,47$.
- *Ácido perclórico a 60 %* — $d = 1,63$.
- *Hidróxido de sódio* — Solução aquosa a 30 % p/v.
- *Sulfato de sódio anidro*.
- *Solução-padrão de cádmio* — Preparada a partir de $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ uma solução contendo 1 mg de cádmio por centímetro cúbico.
- *Ácido clorídrico* — $d = 1,19$.

- *Solução de gelatina* — Solução aquosa a 0,2 % p/v, preparada recentemente (utilizar somente durante 48 horas).
- *Solução-padrão de chumbo* — Preparar a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ uma solução contendo 100 γ/cm^3 de chumbo. Diluir a 2 γ/cm^3 .
- *Solução de citrato de amónio* — Solução aquosa a 50 % p/v. Filtrar e eliminar o chumbo e outros metais por extracção com ditizona em clorofórmio.
- *Solução de cianeto de potássio* — Solução aquosa a 10 % p/v, que deve repousar 48 horas antes de ser utilizada.
- *Azul-de-bromotimol* — Solução a 0,04 % p/v em álcool a 20 % (v/v em água).
- *Solução de ditizona em clorofórmio* — Solução a 0,002 % p/v em clorofórmio. É conveniente preparar uma solução mais concentrada, guardá-la em frasco de vidro escuro e refrigerado e diluir apenas no momento de utilizar.
- *Solução de cloridrato de hidroxilamina 2M* — Solução aquosa.
- *Solução-padrão de cobre* — Preparar uma solução contendo 100 γ de cobre por centímetro cúbico a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Diluir a 10 γ/cm^3 .
- *Solução de EDTA-citrato de amónio* — Dissolver 20 g de citrato de amónio e 5 g de EDTA em água, passar a balão de 100 cm^3 . Purificar, em ampola de decantação, com 15 cm^3 de solução de dietilditiocarbamato de dietilamónio em tetracloreto de carbono.
- *Solução de dietilditiocarbamato de dietilamónio* — Solução a 0,1 % p/v em tetracloreto de carbono.
- *Solução de hidróxido de amónio* — Preparar uma solução 6N e purificá-la com 15 cm^3 de solução de dietilditiocarbamato de dietilamónio em tetracloreto de carbono.
- *Solução-padrão de ferro* — Preparar uma solução contendo 10 γ de ferro por centímetro cúbico a partir do sulfato ferroso amoniacal.
- *Solução de cloridrato de hidroxilamina* — Solução aquosa a 10 % p/v.
- *Solução de citrato de sódio* — Solução aquosa a 25 % p/v, que é conveniente filtrar antes de utilizar.
- *Solução de ortofenantrolina* — Solução aquosa a 0,25 % p/v, que pode ser feita com ligeiro aquecimento.
- *Solução-padrão de silício* — Pesar 0,107 g de sílica anidra em cadinho de platina e adicionar-lhe 1 g

de carbonato de sódio. Tapar com tampa de platina e aquecer muito brandamente até fusão completa. Aquecer então fortemente durante 15 a 20 minutos. Depois de frio, dissolver no próprio cadinho, com água ebuliente, e ir passando a solução para balão de 1000 cm^3 . Juntar 9,5 cm^3 de HCl concentrado e completar o volume com água.

- *Solução de molibdato de amónio* — Dissolver 7,5 g de molibdato de amónio em 40 cm^3 de água, passar para balão de 100 cm^3 , adicionar 32,2 cm^3 de H_2SO_4 4N e completar o volume com água.
- *Solução de sulfito de sódio anidro-ácido 1,2,4-aminonaftol sulfónico* — Dissolver 0,7 g de sulfito de sódio anidro em 10 cm^3 de água. Adicionar 0,15 g de ácido aminonaftol sulfónico e passar para balão de 100 cm^3 contendo 9 g de hidrogeno-sulfito de sódio e 60 cm^3 de água. Agitar bem e completar o volume com água.
- *Ácido azótico* — $d = 1,40$.
- *Ácido sulfúrico* — $d = 1,84$.
- *Amónia* — $d = 0,91$.
- *Zinco metálico* — Utilizou-se zinco espectrograficamente puro, Johnson, Matthey, Co., Ltd.

O mercúrio utilizado nos métodos polarográficos foi bidestilado.

O azoto foi purificado por passagem através de uma mistura de hidrossulfito de sódio a 12 % e hidróxido de sódio a 15 %, à qual se junta sulfato de cobre como catalisador

A água utilizada foi sempre bidestilada em aparelho de quartzo.

O material de vidro foi lavado com soluções de ácido clorídrico para as determinações de ferro, alumínio, cobre e cádmio e com ácido azótico para o silício e para o chumbo, sendo depois passado com água bidestilada, por vezes quente (caso do chumbo).

Utilizou-se sempre material volumétrico aferido.

3.3 — TÉCNICAS E RESULTADOS

3.3.1 — Alumínio

De cada amostra foram feitas duas tomas de 2,5 g, atacadas em copo de 150 cm^3 com 10 cm^3 de HCl 6N. Adicionaram-se a cada solução 2 gotas de HNO_3 concentrado, aqueceu-se brandamente, juntou-se 1 cm^3 de água oxigenada e levou-se à ebulição, para remover os excessos de clorídrico e de água oxigenada. Depois de

frias, passaram-se as soluções para o balão de 500 cm³. De cada uma das soluções assim obtidas fizeram-se duas tomas para medição espectrofotométrica, utilizando volumes de 10 cm³. Prepararam-se simultaneamente um branco e cinco padrões de alumínio.

Para separar o alumínio dos restantes interferentes fizeram-se três extracções sucessivas em ampolas de 125 cm³ com 20 cm³ de solução de 8-hidroxiquinolina em clorofórmio por cada vez, após adição de 2 cm³ de solução de ácido tartárico, 2 cm³ de solução de acetato de amónio, 5 cm³ de ácido perclórico e 15 cm³ de hidróxido de sódio a 15 %.

Todas as soluções em clorofórmio foram passadas para nova ampola de 125 cm³, adicionadas de 5 cm³ de água oxigenada e extraídas por duas vezes com 5 cm³ de clorofórmio, que se juntou ao conteúdo da segunda ampola.

Adicionou-se, por três vezes, 5 cm³ de 8-hidroxiquinolina em clorofórmio a esta ampola, agitando de cada vez. Recolheram-se as soluções em balão de 50 cm³ contendo 1 g de sulfato de sódio anidro e completando o volume com clorofórmio. Agitou-se para excitar e deixou-se repousar.

Efectuou-se a leitura espectrofotométrica em células de 1 cm, a 389 m μ .

Apresentam-se no quadro I os resultados e na fig. 1 a curva-padrão respectiva.

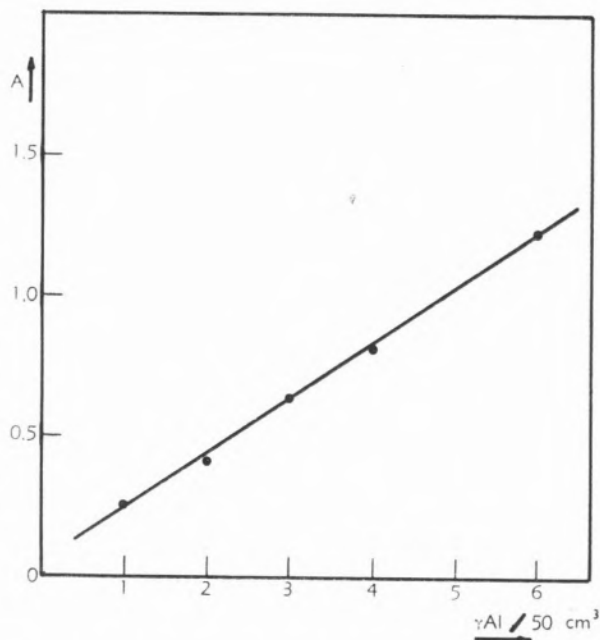
Quadro I

Tomas	Absorvência	Concentração (γ/cm^3)
A	1,58	380
A'	1,52	360
B	1,54	370
B'	1,53	365
C	0,54	129
C'	0,54	129
D	0,48	115
D'	0,49	117
E	—	—
E'	—	—

Na amostra E não se detectou alumínio, o que corresponde a um limite mínimo de 0,005 %.

3.3.2 — Cádmi

Atacaram-se tomas de 10 g de amostra em copo de 250 cm³ com HCl concentrado (30 cm³). Após reacção

Fig. 1 — Curva-padrão para o alumínio de 0 a 12 γ/cm^3

inicial violenta e de alguns minutos de aquecimento, adicionaram-se cuidadosamente 4 cm³ de ácido azótico.

Evaporou-se quase à secura, arrefeceu-se e retomou-se com 15 cm³ de água, adicionando depois 7 cm³ de

Quadro II

Tomas	Corrente de difusão (μA)	Concentração (γ)
A	1,87	427
A'	1,88	430
B	1,90	430
B'	1,90	430
C	0,75	172
C'	0,74	171
D	0,77	176
D'	0,76	175
E	—	—
E'	—	—

HCl. Aqueceu-se à ebulição até dissolução completa, arrefeceu-se e passou-se para balão de 50 cm³.

Para a determinação do cádmio fizeram-se, de cada solução, duas tomas de 10 cm³, que se passaram para balão de 50 cm³, adicionando-se-lhe 5,5 cm³ de ácido clorídrico concentrado, 2,5 cm³ de solução de gelatina e 0,1 cm³ de cloridrato de hidroxilamina 2 M. Com-

pletou-se o volume dos balões com água, passou-se para as células polarográficas e desarejou-se 15 minutos em corrente de azoto.

Polarografou-se a partir de 0,1 V. Procedeu-se de igual forma para cinco padrões.

No quadro II apresentam-se os resultados obtidos com as cinco amostras e na fig. 2 a curva-padrão correspondente.

As figs. 3 e 4 representam, respectivamente, os polarogramas de uma amostra sintética e de uma amostra em análise. Como o zinco empregado no primeiro caso apresentava vestígios de cádmio e chumbo, fez-se um polarograma deste metal isolado para descontar as intensidades de corrente obtidas para o cádmio e chumbo, nas alturas das ondas apresentadas por estes dois metais nas amostras sintéticas.

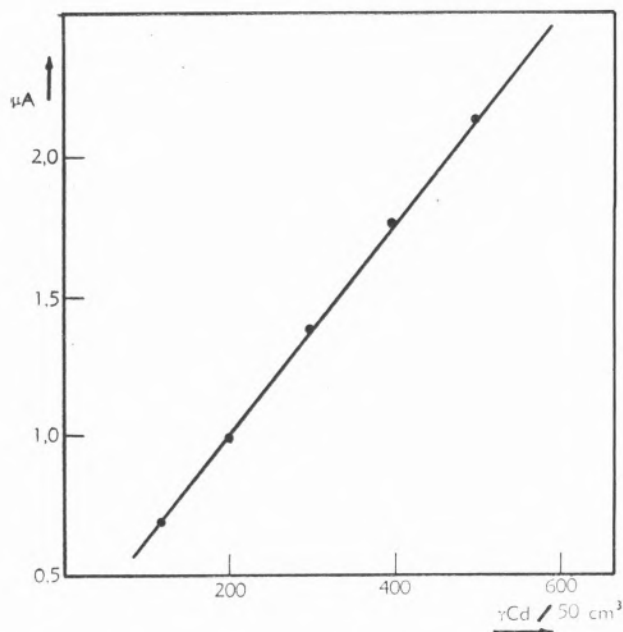


Fig. 2 — Curva-padrão para o cádmio de 0 a 12γ/cm³

3.3.3 — Chumbo

O ataque das amostras foi feito segundo a técnica empregada anteriormente para o cádmio, atacando-se duas tomas de 100 mg por amostra, para um volume final de 100 cm³.

De cada solução de ataque fizeram-se diluições de 1:50, retirando-se 5 cm³ de cada solução diluída para ampola de decantação de 125 cm³. Para cada amostra fez-se um branco. Introduziram-se em cada ampola de

decantação 10 cm³ de solução de citrato de amónio, 10 cm³ de solução de cianeto de potássio e 2 cm³ de cloridrato de hidroxilamina a 10%. Adicionaram-se 5 gotas de azul-de-bromotimol, acertando-se o pH

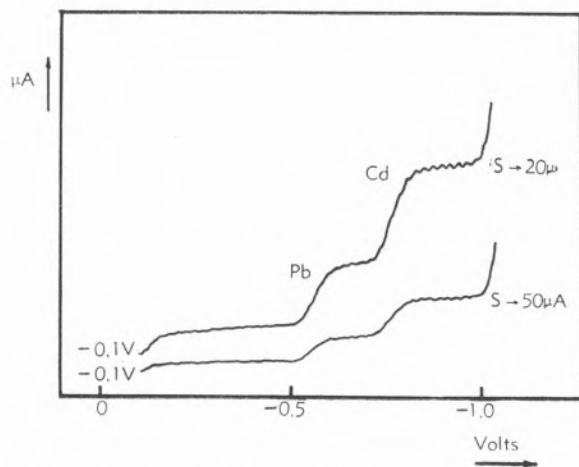


Fig. 3 — a) Polarograma de um padrão sintético de Zn contendo 1 mg de Cd, Cu, Fe e Pb.

b) Polarograma de Zn espectrograficamente puro. As quantidades de Zn são iguais nestas duas soluções polarografadas.

a 9-10 (cor azul). Adicionou-se amónia em excesso (1,5 cm³).

Extraíu-se o chumbo com solução de ditizona em clorofórmio, em excesso (cor verde ou verde-azulada). Passou-se a camada orgânica a nova ampola, assim como as pequenas quantidades (5 cm³) de clorofórmio utilizadas na lavagem das soluções aquosas.

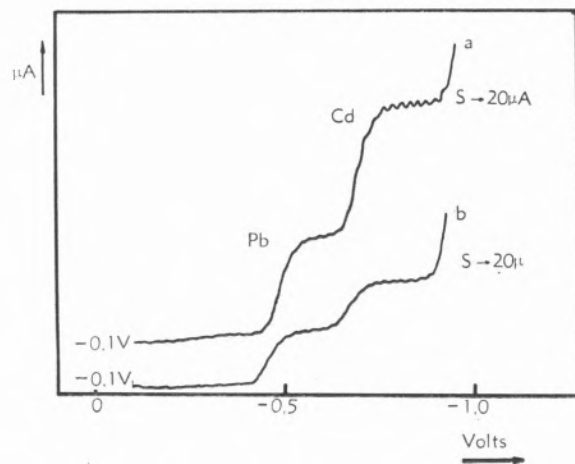


Fig. 4 — Polarograma da solução de ataque da amostra A

Nesta ampola o chumbo foi passado à fase aquosa, por extracção com 10 cm³ de HNO₃ 0,14 N. Desprezou-se depois o clorofórmio.

Adicionaram-se a cada ampola 5 cm³ de citrato de amónio, 5 cm³ de cianeto de potássio e amónia, gota a gota, até pH 9-10.

A partir deste momento tratou-se individualmente cada uma das soluções contendo chumbo. Juntou-se-lhes, por pequenas porções, solução de ditizona (de 0,5 em 0,5 cm³) e agitou-se até obter cor conveniente para comparação visual. Ao branco respectivo adicionou-se a mesma quantidade de ditizona e em seguida solução-padrão de chumbo, de uma microbureta (de 0,2 em 0,2 cm³), agitando sempre até obter uma cor igual à da solução em análise.

Quando as cores são iguais, as quantidades de chumbo presentes nas duas soluções são as mesmas.

Quadro III

Tomas	Volume de padrão 2γ/cm ³	Teor da amostra (γ/cm ³)
A	0,7	1,4
A ₁	0,7	1,4
B	0,6	1,2
B'	0,6	1,2
C	0,3	0,6
C'	0,3	0,6
D	0,2	0,4
D'	0,2	0,4
E	0,1	0,2
E'	0,1	0,2

No quadro III encontram-se os resultados obtidos para as cinco amostras.

Determinou-se a quantidade de chumbo presente, também por polarografia, utilizando os mesmos polarogramas das amostras e dos padrões, traçados no caso do cádmio. Só foi possível determinar o chumbo em duas das amostras metálicas (amostras A e B), pois as restantes continham quantidades demasiadamente baixas para serem detectadas por este processo.

Os resultados obtidos para as amostras A e B estavam em acordo com os obtidos por colorimetria.

3.3.4 — Cobre

O cobre foi determinado em tomas retiradas nas soluções de ataque feitas para o cádmio.

Das amostras A e B fizeram-se duas tomas de 10 cm³, das amostras C e D duas tomas de 5 cm³ e da amostra E tomou-se 1 cm³. Estas foram introduzidas em ampolas de decantação de 125 cm³ e o cobre determinado segundo a técnica do dietilditiocarbamato de dietilamónio, na presença de 10 cm³ de mistura de EDTA e citrato de amónio. Acertou-se o pH com hidróxido de amónio 6 N até viragem do azul-de-timol a verde ou verde-azulado (5 gotas de indicador são suficientes). Deve deixar-se arrefecer a solução antes do ajustamento final de pH. Juntou-se então 15 cm³ de solução de dietilditiocarbamato de dietilamónio, agitou-se durante 2 minutos e deixou-se repousar para separar as duas fases.

Filtrou-se através de lã de vidro, directamente para as células do espectrofotómetro, e leu-se a 436 mμ.

Preparam-se simultaneamente cinco padrões e um branco.

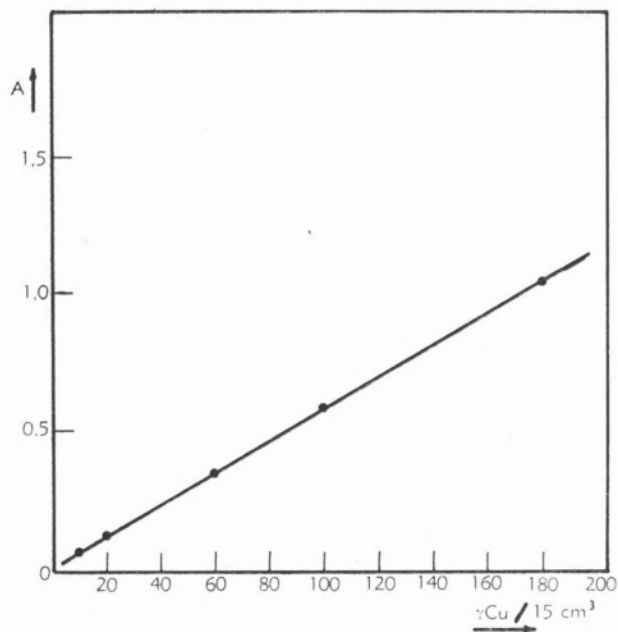
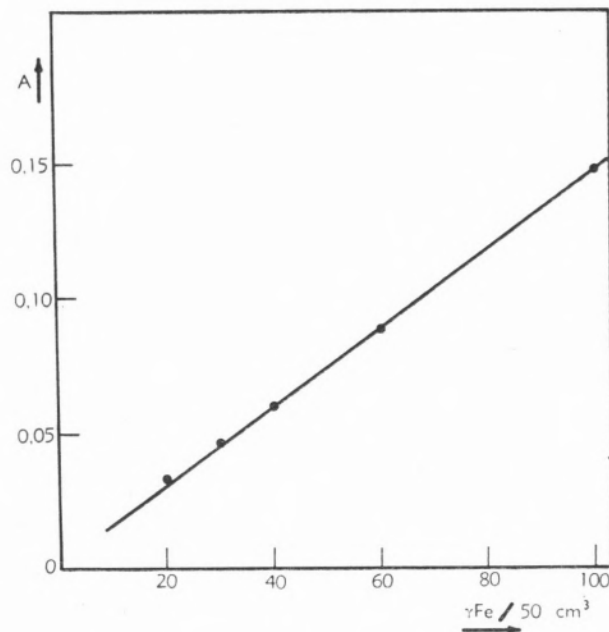
Quadro IV

Tomas	Absorvência	Concentração na toma (γ)
A	1,200	217
A'	1,260	220
B	0,052	9,0
B'	0,055	9,2
C	0,051	8,5
D	0,043	7,5
D'	0,049	8,0
E	0,063	10,2
E'	0,065	10,2

Os resultados obtidos constam do quadro IV, apresentando-se a curva-padrão na fig. 5.

3.3.5 — Ferro

Das soluções obtidas por ataque das amostras para a determinação do cádmio, fizeram-se duas tomas de 10 cm³ (amostras A, B e C) e de 20 cm³ (amostras D e E), onde se separou o zinco por precipitação e redissolução do hidróxido respectivo, com hidróxido de sódio a 30%; o hidróxido de ferro foi dissolvido sobre o filtro com H₂SO₄ 12 N (20 cm³ em quatro vezes), lavando-se em seguida por três vezes com água. Receberam-se as soluções em copos de 100 cm³, onde se lhes adicionou 1 cm³ de cloridrato de hidroxilamina a 10%. Após 15 minutos de repouso, juntou-se-lhes

Fig. 5 — Curva-padrão para o cobre de 0 a 12γ/cm³Fig. 6 — Curva-padrão para o ferro de 0 a 2γ/cm³

5 cm³ de solução de citrato de sódio e 10 cm³ de orto-fenantrolina a 0,25 %. Acertou-se o pH a 5-6 e passou-se a solução para balão de 100 cm³. Prepararam-se, pelo mesmo processo, cinco padrões, um branco e dois padrões contendo zinco, lendo-se a 490 mμ. No quadro v apresentam-se os resultados e na fig. 6 a curva-padrão correspondente.

3.3.6 — Silício

Para a determinação do silício fizeram-se, de cada amostra, duas tomas de 100 mg, que foram atacadas em cápsula de platina com 10 cm³ de hidróxido de sódio a 30 %,

cobrindo com vidro de relógio e aquecendo até terminar a reacção. Continuar com aquecimento brando até ataque e dissolução completos.

Depois de fria, a solução foi transferida para copo de 150 cm³ contendo 12,5 cm³ de HNO₃ 7 N.

Cobriu-se e aqueceu-se lentamente até a solução ficar clara; após arrefecimento passou-se para balão de 100 cm³.

De cada solução assim obtida fizeram-se duas tomas de 40 cm³, procedendo-se à determinação do silício em balão de 50 cm³ por adição de 0,5 cm³ de solução de molibdato de amónio e 0,5 cm³ de solução mista de sulfito de sódio anidro e ácido 1,2,4-aminonaftol

Quadro V

Tomas	Absorvência	Concentração (γ)
A	0,100	68
A'	0,094	66
B	0,103	71
B'	0,106	73
C	0,080	53
C'	0,074	50
D	0,084	57
D'	0,088	60
E	0,046	25
E'	0,048	25

Quadro VI

Tomas	Absorvência	Concentração (γ/cm ³)
A	0,154	0,65
A'	0,150	0,60
B	0,142	0,60
B'	0,129	0,55
C	0,053	0,30
C'	0,059	0,31
D	0,056	0,29
D'	0,050	0,30
E	—	—
E'	—	—

sulfónico. Agitou-se, completou-se o volume e, após ter deixado em repouso cerca de 30 minutos, mediu-se a absorvência da solução a 700 m μ , em relação a um branco. Preparou-se de igual forma uma série de cinco padrões. Indicam-se no quadro VI os resultados obtidos e na fig. 7 a curva-padrão respectiva.

Resumem-se no quadro VII os resultados finais expressos em percentagens, calculados a partir dos que figuram nos quadros anteriores, atendendo às diluições e ao valor das tomas realizadas.

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Embora não tão completo como desejaríamos, por impossibilidade de momento, este trabalho permitiu-nos tirar um certo número de conclusões, tanto no que se refere à sensibilidade dos métodos e reprodutibilidade dos resultados como ao factor tempo, sempre tão importante em análise química.

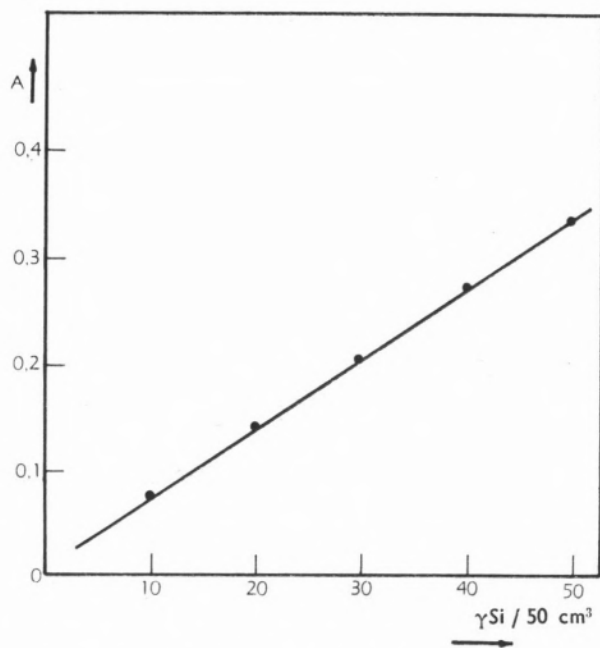


Fig. 7 — Curva-padrão para o silício de 0 a 1 γ/cm^2

Quadro VII

		Teor dos vários elementos existentes no zinco											
Amostra	Toma	Al		Cd		Pb		Cu		Fe		Si	
		Valores	Média	Valores	Média	Valores	Média	Valores	Média	Valores	Média	Valores	Média
A	A'	0,73		0,043		0,13		0,0010		0,007		0,015	
	A''	0,72	0,73	0,042	0,043	0,12	0,13	0,0009	0,001	0,007	0,007	0,014	0,015
B	B'	0,73		0,043		0,14		0,0009		0,006		0,014	
	B''	0,73	0,73	0,043	0,043	0,14	0,14	0,0009	0,0009	0,006	0,006	0,014	0,014
C	C'	0,25		0,009		0,012		0,0008		0,005		0,007	
	C''	0,25	0,25	0,009	0,009	0,011	0,012	0,0008	0,0008	0,005	0,005	0,007	0,007
D	D'	0,23		0,009		0,008		0,0008		0,004		0,007	
	D''	0,23	0,23	0,009	0,009	0,008	0,008	0,0008	0,0008	0,004	0,004	0,007	0,007
E	E'	—	—	—	—	0,004		0,002		0,005		—	—
	E''	—	—	—	—	0,004	0,004	0,002	0,002	0,005	0,005	—	—

Os métodos utilizados permitem a determinação de elementos metálicos vestigiários, com sensibilidade geralmente superior à que pode obter-se com os métodos ASTM. Com excepção do ferro, verificou-se ainda que todas as determinações se efectuam mais rapidamente por estes métodos que pelos correspondentes ASTM. Para completar e fundamentar mais sólidamente estas conclusões, conviria efectuar a comparação de séries de resultados obtidos em análises efectuadas pelos métodos propostos e pelos ASTM, a partir de amostras de zinco. Mas, visto não ser possível efectuar neste momento essa comparação mais completa, apresentam-se já as conclusões a que chegámos, com aspecto puramente metodológico e incidindo principalmente nos aspectos já apontados.

No caso do alumínio (2), as separações electrolíticas, as precipitações e as calcinações finais são necessariamente muito mais morosas do que as extracções por solventes seguidas de leitura espectrofotométrica por nós utilizadas. No que se refere às dimensões da toma, embora verificássemos poder trabalhar com 200 a 500 mg, utilizámos quantidades da ordem dos 2500 mg, por não termos ideia prévia do teor em alumínio das amostras. No que se refere à sensibilidade, o método utilizado permite atingir 0,0002 % de alumínio, sendo, portanto, melhor que o equivalente ASTM.

O método ASTM (2) utilizado para o cádmio é polarográfico, com condições de trabalho idênticas às do método proposto, mas o electrólito por nós empregado tem menos interferentes, permite a determinação conjunta de chumbo e cobre e é mais sensível, por ser maior o coeficiente de difusão do cádmio.

Para a determinação do chumbo, as normas ASTM aconselham vários métodos (2) — o polarográfico indicado para o cádmio, o do sulfato com precipitação, o electrolítico e o fotométrico com ditizona. De todos, o mais sensível é este último, mas a sua sensibilidade é inferior à do método por nós utilizado (2). A toma feita foi bastante inferior à indicada no ASTM, sendo, apesar disso, necessário realizar uma diluição.

Os métodos ASTM (2) para a determinação do cobre são volumétricos e electrolíticos e, mesmo que mais rápidos que o colorimétrico com dietilditiocarbamato de dietilamónio, são menos sensíveis que este, tendo ainda o inconveniente de obrigarem a ataques específicos da amostra, o que não é necessário no nosso caso. Para o ferro, embora tivéssemos utilizado um método mais lento que o aconselhado pelas normas ASTM, obtivemos melhores resultados no que se refere a sen-

sibilidade, estabilidade e nível de concentrações, factores que pesam muito na escolha de um método. Destas três vantagens, a mais importante talvez seja a da estabilidade, pois, uma vez preparadas as soluções (todas simultaneamente), podem ser guardadas até oportunidade de medição espectrofotométrica.

Finalmente, quanto ao silício, uma vez que não havia método directamente indicado para o tipo de amostras em causa, a única conclusão que podemos apresentar é a de termos obtido resultados reprodutíveis, com a sensibilidade requerida.

BIBLIOGRAFIA

1. Snell, F. D. e Snell, C. T., «Colorimetric Methods of Analysis», Vol. 2A, 4.ª ed., Van Nostrand, New York, 1953.
2. «ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals», American Society for Testing Materials, Baltimore, 1961.
3. Milner, G. W. C., «The Principles and Applications of Polarography», 2.ª ed., Longmans Green and Co., London, 1958.
4. Analytical Methods Committee, «Official Standardised and Recommended Methods of Analysis», Society of Analytical Chemistry, Cambridge, 1963.
5. Analytical Methods Committee, *Analyst*, **88**, 253 (1963).
6. Semerano, G. e Gigliardo, E., *Anal. Chim. Acta*, **4**, 422 (1950).
7. Pellowe, E. F. e Hardy, F. R. F., *Analyst*, **79**, 225 (1951).
8. Snell, F. D., Snell, C. T. e Snell, C. A., «Colorimetric Methods of Analysis», Vol. 2A, Van Nostrand, New York, 1959.
9. Latimer, W. M., «Oxidation Potentials», 2.ª ed., Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New York, 1953.
10. Hawkins, R. C. e Thode, H. G., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition)*, **16**, 71 (1959).
11. Sandell, E. B., «Colorimetric Methods of Analysis», 3.ª ed. Interscience Publishers, New York, 1959.
12. «Estudos de Química», n.º 1, Instituto Nacional de Investigação Industrial, Lisboa, 1965.

ABSTRACT

The problem of cation determination in metallic zinc was studied. The methods employed are: the spectrophotometric for Al (8-hydroxyquinoline), Cu (diethylammoniumdithiocarbamate), Fe (1,10-phenantroline), Si (molybdenum blue), the polarographic for Cd, Cu, Pb (solution 1,3 M of hydrochloric acid and supporting electrolyte) and a colorimetric method for Pb (dithizone). Generally, with these methods the analytical determinations are more rapid and sensitive than with the ASTM ones.



CONDUTIBILIDADE IÓNICA. REVISÃO DOS MODELOS E DA SUA APLICAÇÃO

F. BARREIRA

Núcleo de Química-Física
Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Faculdade de Ciências
Lisboa

Consideram-se os três modelos principais utilizados para a descrição da condutibilidade iónica — o hidrodinâmico, o cinético e o estatístico. Analisam-se os fundamentos de cada um e discute-se a respectiva aplicação, em particular no que respeita à variação da condutibilidade com a concentração. Discute-se ainda a possibilidade da sua verificação experimental.

A condutibilidade iónica é um dos vários parâmetros translacionais que podem usar-se para caracterizar o movimento molecular num sistema líquido. Como tal, figuram também, entre outros, a viscosidade, as condutibilidades térmica e acústica e o coeficiente de difusão, para citar só os que têm sido mais intensamente estudados.

A condutibilidade iónica destaca-se pelo facto de poder ser avaliada experimentalmente com muito maior precisão, traduzindo assim melhor as particularidades do processo translacional, o que é extremamente importante quando se pretendem sujeitar os modelos propostos à verificação experimental. Cite-se já como desvantagem a circunstância de a condutibilidade iónica, tal como é determinada experimentalmente, reflectir o comportamento do complexo ião-solvente, em lugar do comportamento do solvente puro.

Só quando se encontram eliminados todos os efeitos devidos às substâncias iónicas dissolvidas é possível utilizar este parâmetro na descrição das propriedades intrínsecas do solvente.

Por isso, no estudo da condutibilidade iónica, se distinguem dois aspectos que, formalmente pelo menos, têm sido tratados separadamente.

Têm sido estudadas as consequências da presença dos iões na solução, a qual dá origem à formação do complexo ião-solvente e a acções interiónicas, que é necessário eliminar para que possa ser considerado o aspecto essencial do problema que consiste na tentativa de exprimir a condutibilidade iónica em termos de parâmetros característicos do dissolvente.

Este objectivo enquadra-se no plano mais geral da tradução do mecanismo dos fenómenos de transporte, em função das características fundamentais dos líquidos em que se processam. Ao contrário dos outros fenómenos de transporte, atrás mencionados, esse objectivo só pode, no caso particular da condutibilidade, ser conseguido desde que se extrapolem para diluição infinita os resultados obtidos com as soluções em estudo, onde os efeitos ião-solvente e interiónicos estão sempre presentes.

Para tal, é necessário estar na posse de meios que permitam realizar essa extrapolação, ou seja, do conhecimento da lei que rege a variação da condutibilidade com a concentração.

2 — VARIACÃO DA CONDUTIBILIDADE COM A CONCENTRAÇÃO

A primeira tentativa feita no sentido de traduzir quantitativamente a variação da condutibilidade equivalente com a concentração deve-se a *ARRHENIUS* (1), que propôs um método para a determinação do grau de dissociação baseado na equação, bem conhecida,

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

ARRHENIUS admitia implicitamente que o aumento verificado na condutibilidade equivalente, quando a concentração diminui, estava condicionado unicamente ao aumento do número de iões, em conformidade com a variação do grau de dissociação. A aceitação desta equação implica automaticamente a aceitação da hipótese de as mobilidades iónicas não se alterarem quando a concentração se modifica, o que corresponde à ausência de quaisquer efeitos de carácter interiónico.

As ideias simplificadas de *ARRHENIUS* tiveram de ser abandonadas na medida em que a experiência mostrou que a condutibilidade equivalente aumentava quando a concentração diminuía, mesmo em circunstâncias tais que o grau de dissociação não pudesse deixar de ser tomado como igual à unidade (1).

Fica assim provada a necessidade de serem considerados efeitos interiónicos, dependentes da concentração.

Todas as teorias propostas até hoje para a análise quantitativa destes efeitos têm como base a apresentada por *ONSAGER* (3) que, pela primeira vez, tomou em consideração as consequências dos efeitos interiónicos, agrupando-os em duas categorias: o efeito electroforético e o efeito de relaxação.

No efeito electroforético juntam-se todos os fenómenos que resultam do facto de os iões se moverem em meio viscoso e, portanto, arrastarem consigo parte da solução existente na sua vizinhança. Consequentemente, os iões vizinhos têm os seus movimentos, num solvente não estacionário, mas que se move no mesmo sentido ou em sentido oposto, consoante os sinais das respectivas cargas. Este efeito é claramente dependente da concentração, atenuando-se quando a concentração diminui. Para o seu cálculo é necessário utilizar funções de distribuição, visto estarem envolvidas distâncias entre iões. No desenvolvimento quantitativo da teoria de *ONSAGER* recorreu-se à distribuição de Boltzman, o que, aliás, foi mantido nos ajustamentos posteriores.

No efeito de relaxação agrupam-se, por seu turno, as acções que resultam da alteração provocada no arranjo dos iões (com simetria esférica) em consequência da aplicação do campo eléctrico. A dissimetria criada exerce nos iões uma força em direcção oposta à que resulta do campo eléctrico aplicado, tendo como consequência directa a diminuição da mobilidade.

Assim, de acordo com estas ideias, a velocidade dos iões numa solução de concentração não nula resultará de quatro tipos de acções:

- i) Acção do campo eléctrico aplicado
- ii) Resultado do movimento dos iões num meio viscoso
- iii) Resultante do efeito electroforético
- iv) Resultante do efeito de relaxação.

As duas primeiras estão presentes numa solução infinitamente diluída, que pode ser visualizada como constituida por um único ião contido em quantidade infinita de solvente. Os dois últimos grupos de acções só existem em soluções de concentração não nula.

Podemos, pois, decompor a condutibilidade iónica equivalente em três parcelas:

$$\lambda = \lambda_0 - \lambda_I - \lambda_{II}$$

onde λ_0 se refere à condutibilidade equivalente limite para diluição infinita, englobando as acções (i) e (ii), λ_I ao efeito electroforético e λ_{II} ao efeito de relaxação. As parcelas λ_I e λ_{II} são, evidentemente, subtractivas na medida em que os efeitos que lhes correspondem aparecem como reacção ao movimento dos iões provocado pela acção do campo eléctrico aplicado.

A independência dos efeitos está implícita na forma como se escreveu a expressão anterior, havendo correspondência entre os termos e os efeitos e ausência de qualquer termo que corresponda à combinação de efeitos. Este critério tem sido repetidamente utilizado, porquanto a consideração de acções múltiplas conduz a expressões extremamente complicadas e de difícil manejo para comparação com os dados experimentais,

(1) A dificuldade na utilização de expressões mais rigorosas, em certos problemas de aplicação, está bem patente no recurso que ainda hoje se faz à equação de Arrhenius para a determinação do grau de dissociação quando se não pretende rigor muito elevado. Num trabalho recente (2), a equação de Arrhenius foi utilizada para a verificação da lei seguida na dissociação do ácido picrico.

sendo muito pequeno, por outro lado, o aumento de precisão obtido na descrição do fenómeno em causa. De resto, há necessidade de introduzir muitas outras aproximações para a realização do cálculo, as quais ultrapassam em grandeza as que se referem à supressão das acções múltiplas.

Na resolução do problema tal como ele se encontra formulado, trata-se, por agora, de avaliar as parcelas subtractivas λ_I e λ_{II} a juntar à condutibilidade equivalente a diluição infinita, para se obter o seu valor numa solução de concentração não nula.

Não há aparentemente necessidade, nesta fase, de fazer qualquer escolha relativamente aos modelos a que recorreremos para a descrição da condutibilidade equivalente limite, ou seja da parcela λ_o .

Acontece, porém, que no cálculo do efeito electroforético se admite que a equação de Stokes é aplicável, o que corresponde a aceitar um modelo hidrodinâmico, ou seja um modelo segundo o qual o ião se move num meio contínuo onde o movimento browniano não intervém. Esta aceitação implica já uma tomada de posição relativamente ao modelo que virá servir para descrever a condutibilidade equivalente em diluição infinita, ou seja para o cálculo de λ_o em função de parâmetros primários característicos. Concluiremos mais adiante pela inadequacidade de tal modelo para a interpretação de λ_o , mas teremos de o utilizar como o único praticável para a descrição dos efeitos electroforético e de relaxação. O recurso a ele e às suas consequências tem-se mantido sempre que se trate de traduzir quantitativamente os efeitos da concentração na condutibilidade equivalente ou em grandezas dela derivadas (1). Note-se desde já que o modelo hidrodinâmico, apesar de uma formulação não aceitável, conduz a resultados que são aproximadamente válidos.

O cálculo das parcelas λ_I e λ_{II} , nesta base, dá, segundo o método proposto por ONSAGER e FUOSS (4) e recorrendo a certas aproximações, os seguintes resultados:

$$\lambda_I = \frac{1}{6\pi\eta} \frac{F^2 |z_1|}{N} \kappa \quad \text{e} \quad \lambda_{II} = \lambda_o \frac{|z_1 z_2| e_o^2}{3 D k T} \frac{\kappa \kappa}{1 + \sqrt{q}}$$

$$\text{com } q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{\lambda_{o1} + \lambda_{o2}}{|z_2| \lambda_{o1} + |z_1| \lambda_{o2}}$$

como κ é proporcional a \sqrt{c} , facilmente se obtém, por conveniente agrupamento dos termos, a equação:

$$\lambda = \lambda_o - (\theta \lambda_o + \sigma) \sqrt{c}$$

No caso dos electrólitos uni-univalentes, θ e σ têm os valores, respectivamente, de:

$$\theta = \frac{8,204 \times 10^5}{(D T)^{3/2}} \quad \sigma = \frac{82,46}{\eta (D T)^{1/2}}$$

Esta expressão, tal como foi deduzida, contém as seguintes limitações:

- (i) Desprezou-se a acção do efeito de relaxação sobre o efeito electroforético. No cálculo do efeito electroforético considerou-se só a acção do campo eléctrico externo, desprezando-se o campo eléctrico, devido ao efeito de relaxação, que, de resto, se sabe ser muito menos importante.
- (ii) Aceitou-se que o electrólito está totalmente dissociado, o que só é rigorosamente válido para electrólitos fortes em solução diluída.
- (iii) Fez-se intervir a distribuição de Boltzman para os iões, mas no cálculo só foi considerado o primeiro termo do desenvolvimento em série da exponencial. A convergência da série só é satisfatória para electrólitos uni-univalentes em dissolventes de elevada constante dieléctrica.
- (iv) Toma-se o produto κa como suficientemente pequeno para poder ser desprezado em presença da unidade. Isto só é válido para soluções muito diluídas (rigorosamente a diluição infinita) ou para iões pontuais.

No caso de electrólitos uni-univalentes, esta última é a aproximação mais importante. Na água um cálculo simples permite estabelecer o limite da sua validade:

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e_o^2 I}{D k T}} \approx 0,3 \times 10^8 \sqrt{I} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Tomando para valor médio do diâmetro iónico 3.5×10^{-8} cm, facilmente se vê que o produto κa é aproximadamente igual à raiz quadrada da força iónica. Se a força iónica for igual a 10^{-3} , o produto κa toma um valor próximo de 0,03. Quando se despreza, em face da unidade, comete-se um erro de cerca de 3%, que é muito superior ao erro que afecta as determinações experimentais. A concentração 10^{-3} moles dm^{-3} ,

(1) Referir-nos-emos mais adiante a um tratamento do problema, que, embora utilizando o formalismo do modelo do estado de transição, faz também depender a condutibilidade da viscosidade.

para electrólitos uni-univalentes, constitui o limite superior para a validade da equação deduzida, no caso da água, a 25°C. No caso de valências mais elevadas, o ajustamento é ainda mais difícil, como se vê facilmente pela expressão da força iónica.

A exaustiva verificação experimental da validade da equação obtida a partir da teoria de Onsager tem sido praticada, especialmente em soluções aquosas, e mostrou que, nas condições em que foi estabelecida a equação, é válida.

Já KOHLRAUSCH havia obtido empiricamente uma equação da mesma forma, sem, no entanto, ter podido prever o valor dos coeficientes do termo independente e do termo em $c^{1/2}$.

Para soluções mais concentradas, dado que esta equação não é válida, e para resolver o problema do cálculo da condutibilidade equivalente a diluição infinita (que é a grandeza fundamental) têm sido propostas várias equações com base mais ou menos empírica. Dentre elas, e como exemplo, citamos a de SHEDLOVSKY (5). O método de determinação de λ_0 implica o cálculo da quantidade

$$\lambda' = \frac{\lambda + \sigma \sqrt{c}}{1 - \theta \sqrt{c}}$$

que varia linearmente com a concentração. A extrapolação para $c=0$ fornece λ_0 . Esta equação é aplicável para concentrações até 0,1 M. O método de extrapolação corresponde a escrever

$$\lambda = \lambda_0 - (\theta \lambda_0 + \sigma) c^{1/2} - Bc - \theta B c^{3/2}$$

ou seja a introduzir, de forma empírica, termos em c e $c^{3/2}$.

A constância do coeficiente B pode ser justificada em termos da teoria completa e resulta de consequências fortuitas de valores numéricos particulares.

A simples necessidade de se recorrer a equações empíricas mostra bem até que ponto se devem limitar as aproximações a introduzir na dedução das equações que traduzem a variação da condutibilidade equivalente com a concentração.

Com fundamento teórico, foram propostas outras expressões, de que se destaca a de FALKENHAGEN (6)

$$\lambda = \lambda_0 - (\theta \lambda_0 + \sigma) c^{1/2} + a B \sigma + \theta \sigma + 1,707 \lambda_0 a B \theta c - 2,707 a B \theta \sigma c^{3/2}$$

onde aparece já explicitamente o parâmetro a , diâmetro médio dos iões.

Houve uma alteração importante em relação ao tratamento de Onsager e Fuoss. Passou-se de um modelo em que o ião (em solução concentrada) é tomado como pontual para outro em que é agora considerado como uma esfera rígida, com dimensões. Por outro lado, foi tido em conta o campo eléctrico devido à relaxação, no cálculo do efeito electroforético.

FUOSS e ONSAGER (7) retomaram o assunto da variação da condutibilidade com a concentração, retendo, nos desenvolvimentos em série, termos de ordem superior a $c^{1/2}$ e considerando o ião com dimensões. Obtiveram a expressão

$$\lambda = \lambda_0 - (\theta \lambda_0 + \sigma) c^{1/2} + Jc + Ec \log c$$

onde J é função do parâmetro a .

Voltaram, recentemente (8), a preocupar-se com este problema, utilizando forma diferente para a expressão das forças totais dirigidas que actuam nos iões, o que lhes permitiu fazer a respectiva integração com o factor de Boltzman em forma exponencial, obtendo, por fim, a equação:

$$\lambda = \lambda_0 - (\theta \lambda_0 + \sigma) c^{1/2} + E'c \ln (\sigma E'c) + Lc$$

onde L é função do parâmetro a . Os outros coeficientes podem calcular-se a partir de características do solvente (D e η), da temperatura e de constantes universais. A verificação experimental mostrou que o parâmetro a varia com D, o que carece de sentido.

A utilização do modelo hidrodinâmico manteve-se em todas estas tentativas e nenhum outro tratamento frutífero é conhecido em que um modelo diferente tenha sido empregado. O não conhecimento *a priori* do valor do parâmetro a traz como consequência que ele tenha de ser determinado ao mesmo tempo que se faz o cálculo de λ_0 .

A grandeza λ_0 é a que tem real importância nos estudos fundamentais da condutibilidade. Em soluções aquosas não é possível trabalhar com concentrações muito baixas, dada a elevada condutibilidade específica do solvente, e por isso falham as equações em que o produto λa foi desprezado em comparação com a unidade.

Nos dissolventes orgânicos, com pequenas condutibilidades específicas, é possível fazer estudos com soluções mais diluídas, nas quais a aproximação é válida (desde que a constante dieléctrica não seja muito baixa).

Verifica-se que a condutibilidade varia com a raiz quadrada da concentração, segundo uma lei linear, válida

dentro do rigor experimental; simplesmente os coeficientes da recta não coincidem, em geral, com os previstos pela teoria (9). Isto pode atribuir-se ao facto de se formarem pares de iões que não são operantes do ponto de vista da condutibilidade. A dificuldade resolve-se, fãcilmente, introduzindo o grau de dissociação e trabalhando com a expressão

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0 - (\theta \lambda_0 + \sigma) \sqrt{\alpha c}}$$

FUOSS (10) e SHEDLOVSKY (11) forneceram métodos para o cálculo de λ_0 , através desta equação.

Discutidas as possibilidades de estabelecimento dos termos λ_I e λ_{II} e as limitações associadas, podemos voltar ao termo mais importante λ_0 (que traduz a condutibilidade liberta dos efeitos interiônicos) e procurar exprimi-lo em função de parâmetros característicos do sistema.

3 — MODELO HIDRODINÂMICO

O modelo mais simples a que pode recorrer-se é o modelo hidrodinâmico, que foi repetidamente empregado no cálculo dos efeitos interiônicos.

Nele se assemelham os iões a esferas rígidas que se movem em meio contínuo, viscoso e dielétrico. Por acção do campo eléctrico aplicado, as esferas são aceleradas até se atingir o equilíbrio com a resistência oferecida ao movimento pelo meio viscoso.

Admite-se que no solvente não há movimentos próprios, nomeadamente que não existe movimento browniano.

Nestas condições, aplicando a lei de Stokes, obtém-se fãcilmente, para a mobilidade de iões

$$\mu = \frac{|z| e_0}{6 \pi \eta r}$$

usando a relação $\lambda_0 = F\mu$, vem:

$$\lambda_0 = \frac{|z| F^2}{6 \pi \eta r N}$$

onde a condutibilidade aparece explicitamente como uma grandeza dependente da viscosidade do meio.

Com o arranjo dos termos, obtém-se:

$$\eta \lambda_0 = \frac{|z| F^2}{6 \pi N} \times \frac{1}{r}$$

que traduz a regra de Walden, obtida por este autor, como conclusão empírica, em 1906.

A verificação experimental da constância do produto $\lambda_0 \eta$ que contém em si a essência da validade do modelo hidrodinâmico foi ensaiada inúmeras vezes nos mais distintos sistemas.

Com iões de dimensões elevadas e em soluções de solventes orgânicos, a constância do produto $\eta \lambda_0$ verifica-se só aproximadamente. Observa-se muitas vezes o aparecimento de um máximo, quando se estuda a variação deste produto com a temperatura, tal como acontece no exemplo da fig. 1.

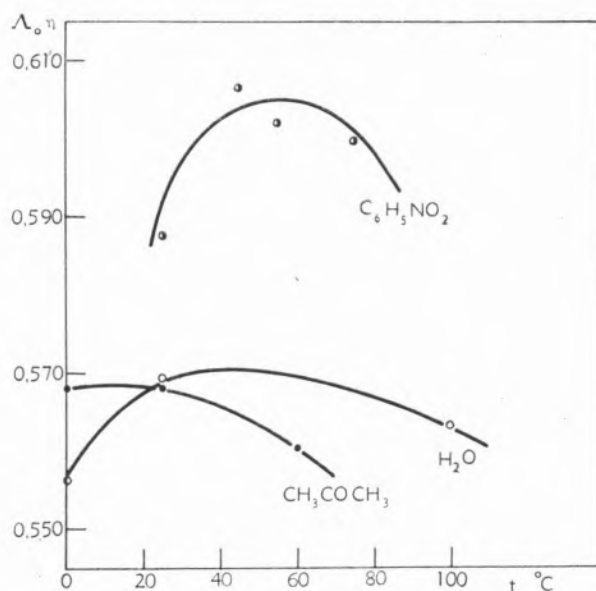


Fig. 1 — Variação com a temperatura do produto de Walden, para o picrato de tetraetilamônio, em acetona, água e nitrobenzeno.

Em solução aquosa, teremos para iões de grandes dimensões, como os do exemplo escolhido, um comportamento semelhante, mas em iões de dimensões muito menores a constância desaparece de forma quase completa, notando-se uma tendência para aumentar o produto $\eta \lambda_0$ com a temperatura.

As experiências recentes feitas com solventes de alta viscosidade (misturas de cianoetilsacarose e etanonitrilo) revelam a forte dependência do produto de Walden da viscosidade, a qual foi interpretada como sendo devida ao facto de a resistência ao movimento iónico ser muito inferior à prevista pelo modelo hidrodinâmico (12).

A constância aproximada do produto de Walden, que nalguns casos se verifica, não é altamente significativa, porquanto os raios iónicos deduzidos da equação fundamental do modelo hidrodinâmico são muito diferentes dos raios cristalográficos.

A tentativa de sobrevivência do modelo fez com que fossem propostas uma série de relações empíricas com o fim de se obter melhor concordância entre a teoria e a prática. Dentre eles citam-se a de ROBINSON e STOKES (13):

$$\lambda_o \eta = \frac{|z| F^2}{N r} \cdot \frac{1}{6 \pi f} \quad (f = f(r))$$

e as propostas por SUTRA (14), DARMOIS (15) e PRUE (16), que usam diferentes funções do raio, partindo da hipótese da formação de complexos semipermanentes entre os iões e o solvente. As características destes complexos dependem das dimensões relativas dos iões e das moléculas do dissolvente.

Fuoss admitiu que a não verificação da constância do produto de Walden se devia ao facto de as propriedades microscópicas locais do solvente serem diferentes das propriedades macroscópicas médias. Introduziu um efeito de relaxação devido à orientação dos dipolos do solvente, o qual seria dependente da constante dieléctrica. Este é o aperfeiçoamento mais fundamentado que foi introduzido no modelo hidrodinâmico. A expressão final a que chegou, em substituição do produto de Walden, é:

$$r = r_\infty + B D^{-1}$$

onde r_∞ representa o raio do ião, num meio de constante dieléctrica infinita, onde os efeitos electrostáticos estão ausentes.

Estas dificuldades reflectem perfeitamente a falta de realismo do modelo que faz depender a condutibilidade da viscosidade do meio.

O solvente não pode ser tomado como contínuo nem o movimento como regular. Os iões são constituintes menores de um arranjo molecular com movimentos próprios a que se sobrepõe (às d.d.p. a que se trabalha) uma acção orientadora que provoca um deslocamento das cargas eléctricas.

A descrição realista de um tal sistema apresenta grandes dificuldades. Propriedades muito mais simples, relacionadas com fenómenos de equilíbrio nas fases condensadas, não puderam ainda ser formuladas de maneira

satisfatória, em face do actual conhecimento das propriedades microscópicas locais dos líquidos, o que leva a não abandonar totalmente o modelo hidrodinâmico e a ele se terá de recorrer para interpretar uma série de efeitos, como acontece, nomeadamente, com os efeitos interiónicos.

4 — MODELOS CINÉTICO E ESTATÍSTICO

Nenhum dos modelos a que a seguir nos vamos referir, embora baseados numa formulação mais correcta, atingiu o desenvolvimento suficiente para poder servir de base ao estudo de relações quantitativas dos efeitos interiónicos.

Se bem que certo progresso tenha sido realizado recentemente, no sentido da verificação experimental dos modelos mais perfeitos, registam-se, no entanto, dificuldades que se cifram no facto de as equações derivadas conterem quantidades que não podem ser determinadas independentemente, tornando a verificação directa impossível. Até hoje, a única atitude praticável, no sentido de uma verificação experimental, tem consistido em provocar a variação de parâmetros externos ao sistema e observar os efeitos desta variação sobre a condutibilidade equivalente a diluição infinita, deduzindo daí quantidades derivadas cuja análise se pode fazer em termos de propriedades intrínsecas do solvente.

Um dos modelos que envolvem uma descrição mais correcta dos fenómenos de transporte em fase líquida é o que se baseia na aplicação da teoria absoluta das velocidades de reacção.

O movimento browniano é encarado como a resultante de uma série de transições entre diferentes posições na estrutura líquida, passando-se em cada uma dessas transições por estados activados. Admite-se que os líquidos contêm lacunas de tamanho molecular e que uma molécula, ao deslocar-se para ocupar uma dessas lacunas, adquire propriedades análogas às de uma molécula gaseosa (1).

A acção do campo eléctrico consiste simplesmente numa sobreposição orientadora ao movimento browniano, que tem como resultado o movimento dos iões na direcção do campo eléctrico.

As primeiras tentativas neste sentido foram feitas por LINDEMANN (18) e MAGNUS (19), logo após o apareci-

(1) Daqui as tentativas no sentido de relacionar, de forma simples, a energia de activação com o calor de vaporização do solvente.

mento da teoria cinética dos líquidos, mas as relações quantitativas então obtidas não se ajustam às observações experimentais.

Devem-se a POLISSAR (20) e a EYRING (21) os tratamentos correctos, segundo este modelo, que permitiram obter expressões válidas no sentido da tradução da condutibilidade iónica em termos de grandeza mais fundamentais. A equação básica é:

$$\lambda_o = \frac{|z| e_o F L^2}{6 h} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{R T}}$$

onde ΔG_o^* representa a energia livre de activação do processo translacional e é medida pela diferença de energias livres entre o estado inicial e o estado de transição. O parâmetro L representa a deslocação sofrida pelo ião entre duas posições sucessivas.

A validade desta equação depende de dois factores:

- i) A correcção do factor de frequência aplicado ao fluido denso
- ii) A aplicação da termodinâmica de equilíbrio à energia de activação.

Deve assinalar-se uma extensão dos resultados deste modelo a soluções de concentração não nula devida a PODOLSKY (22), que tratou em conjunto os problemas da viscosidade, difusão e condutibilidade iónica, admitindo que a energia livre de activação é a mesma para os três processos. Ao considerar o efeito da presença dos iões na solução, recorreu à equação semiempírica de Jones e Dole:

$$\eta = \eta_o (1 + A \sqrt{c} + B c),$$

retendo somente o termo em c, que corresponde às interacções ião-molécula, e desprezando o termo em $c^{1/2}$, que diz respeito às acções interiónicas.

No desenvolvimento do cálculo desaparece a concentração, dado que só foi considerado o termo em c, e assim não é possível recorrer a este tratamento do problema para traduzir a variação da condutibilidade com a concentração. De resto, a utilização da equação semiempírica de Jones e Dole não está suficientemente fundamentada. A hipótese da igualdade das energias de activação para os três processos translacionais cria uma interdependência entre a condutibilidade e a vis-

cosidade, de que já enfermava formalmente o modelo hidrodinâmico.

Recentemente, a escola de KIRKWOOD (23) publicou uma série de trabalhos que têm como objectivo fornecer um tratamento estatístico do movimento molecular e da migração iónica. Consideram que a energia eléctrica é dissipada em colisões entre elementos rígidos e em interacções elásticas. As primeiras são características das massas em colisão e as segundas das interacções entre as esferas em movimento e os seus vizinhos. A relação final obtida tem a forma

$$\lambda_o = \frac{e_o F}{\frac{8}{3} N \sigma^2 g(\sigma) \left[\frac{2 \pi m m_1 k T}{m + m_1} \right]^{1/2} + \zeta}$$

- σ — diâmetro da colisão de um ião e uma molécula
- m — massa do ião
- m_1 — massa da molécula
- $g(\sigma)$ — função de correlação

No denominador o primeiro termo diz respeito às colisões entre elementos rígidos e o ζ representa um coeficiente de fricção que intervém em correspondência com as interacções elásticas e que pode ser calculado pelas expressões:

$$\zeta = \zeta_o^4 / 4 \pi m_1 c^3 \rho m_1$$

$$\zeta_o^2 = \frac{1}{3} \rho m_1 \int \nabla^2 V(R) g(R) dR$$

onde ρm_1 é a densidade mássica do fluido, c a velocidade do som no fluido. $V(R)$ é o potencial do par intermolecular e $g(R)$ a equação de correlação.

A noção básica deste modelo consiste no facto de os iões praticarem choques rígidos com as moléculas e depois destes choques seguirem uma trajectória determinada por um campo de forças rapidamente flutuante em que intervêm todas as moléculas vizinhas. O campo relaxa num intervalo de tempo pequeno comparado com o intervalo entre duas colisões e a trajectória dos iões é tomada como quase aleatória.

Em resumo, é possível dispor de três tipos de modelos para a descrição da condutibilidade equivalente.

O modelo hidrodinâmico, cuja estruturação se pode considerar defeituosa em face dos actuais conhecimentos das propriedades do estado líquido, mas que não pode ser facilmente abandonado, por ser de todos o mais

manejável e se prestar para o tratamento do efeito interiónico. No outro extremo figura o modelo estatístico, onde se fazem intervir particularidades microscópicas do sistema, mas no qual a análise quantitativa fica dependente de vários parâmetros que se não conhecem senão, quando muito, de forma aproximada e cujo cálculo, para a maior parte dos sistemas, não é possível. Em situação intermediária aparece o modelo cinético, fundamentado nos princípios da teoria cinética dos líquidos e na teoria das velocidades absolutas de reacção, que tão frutuosa resultados têm dado no tratamento de muitos outros problemas:

Presta-se este modelo, em particular, para a determinação de parâmetros fundamentais característicos dos líquidos, quando se estudam as variações sofridas pela condutibilidade, em função da alteração de parâmetros exteriores ao sistema, nomeadamente a pressão e a temperatura.

Assim, as energias de activação a pressão constante e volume constante, que são definidas pelas relações:

$$E_P = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial T} \right)_P \quad E_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial T} \right)_V$$

podem, em face da equação fundamental do modelo cinético, ser interpretadas em termos de parâmetros mais fundamentais.

Para isso há que fazer hipóteses quanto aos valores do parâmetro L , que nos é desconhecido. BRUMMER e HILLS (24), para resolver esta dificuldade, admitiram que L era proporcional à potência $1/3$ do volume específico do líquido; com esta hipótese as derivadas podem ser calculadas e tem-se:

$$E_V = \Delta U_0^* \quad E_P = \Delta H_0^* + \frac{2}{3} RT^2 \alpha$$

$$E_P - E_V = (\pi + P) \Delta V^* + \frac{2}{3} RT^2 \alpha$$

Este resultado põe em evidência a diferença entre as energias de activação a pressão constante e volume constante e que a segunda é uma quantidade muito mais simples que a primeira. As reacções a volume constante na fase líquida são as mais importantes, visto a energia da fase condensada ser função das distâncias intermoleculares.

Paralelamente, a variação da condutibilidade equivalente com a pressão permite calcular o volume de activação, que é dado por

$$\Delta V^* = \left(\frac{\partial \Delta G_0^*}{\partial P} \right)_T$$

Da equação fundamental tira-se facilmente:

$$\Delta V^* = -RT \left[\left(\frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial P} \right)_T + \frac{2}{3} \beta \right]$$

Todas estas quantidades podem ser calculadas a partir de dados obtidos com soluções de concentração não nula, quer dizer, sem se terem eliminado os efeitos interiónicos.

Para estudar a variação destas grandezas com a concentração, teremos de recorrer, de novo, ao modelo hidrodinâmico, através da equação de Onsager.

Aplicando-a, obtém-se, por exemplo, para a energia de activação a pressão constante:

$$\frac{E_P}{RT^2} = \frac{(E_P)_0}{RT^2} + \frac{1}{\lambda_0} \left[\left[\frac{(E_P)_0}{RT^2} - \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_P \right] \cdot \left[\sqrt{c} + \frac{k}{\lambda_0} c \right] \right]$$

$$(\text{com } k = \theta \lambda_0 + \sigma)$$

para soluções diluídas pode desprezar-se $\frac{k}{\lambda_0} c$ em presença de \sqrt{c} e obtém-se assim uma variação linear de E_P com \sqrt{c} .

De forma análoga se estabelecia a variação com a concentração das duas outras grandezas derivadas.

BIBLIOGRAFIA

1. Arrhenius, S. A., *Z. Physik. Chem.*, **1**, 631 (1887).
2. Norberg, K., *Acta Chim. Scand.*, **20**, 264 (1966).
3. Onsager, L., *Z. Physik.*, **28**, 277 (1927).
4. Onsager, L. e Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2689 (1932).
5. Shedlovsky, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1405 (1932).

6. Falkenhagen, H. e Kelbg, G., *Z. Elektrochem.*, **58**, 653 (1954).
7. Fuoss, R. M. e Onsager, Z., *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957).
Fuoss, R. M. e Onsager, Z., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1339 (1958).
8. Fuoss, R. M., Onsager, Z. e Skinner, J. F., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2581 (1965).
9. Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 133 (1963).
Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 194 (1963).
10. Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 488 (1935).
11. Shedlovsky, T., *J. Franklin Inst.*, **225**, 739 (1938).
12. Treiner, C. e Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2576 (1965).
13. Robinson, R. A. e Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London 1959, p. 124.
14. Sutra, G., *J. Chim. Phys.*, **43**, 279 (1946).
15. Darmois, E., *J. Chim. Phys.*, **43**, 1 (1946).
16. Prue, J. F. e Sherrington, P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1795 (1961).
17. Fuoss, R. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 807 (1959).
18. Lindemann, F. A., *Z. Physik. Chem.*, **110**, 394 (1924).
19. Magnus, A., *Z. Physik. Chem.*, **174A**, 262 (1935).
20. Polissar, M. J., *J. Chem. Phys.*, **6**, 833 (1938).
21. Glasston, S., Laidler, K. J. e Eyring, H., «The Theory of Rate Processes», Mc Graw-Hill, New York 1941, p. 552.
22. Podolsky, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4442 (1958).
23. Alnatt, A. R. e Rice, S. A., *J. Chem. Phys.*, **34**, 2156 (1961).
Rice, S. A. e Alnatt, A. R., *J. Chem. Phys.*, **34**, 2144 (1961).
Davis, A. T., Rice, S. A. e Meyer, L., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1521 (1962).
24. Brumer, S. B. e Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1816 (1961).

SUMMARY

The ionic conductivity is considered in terms of the three principal models — the hydrodynamic, the kinetic and the statistic. Their fundamentals are discussed and also their usefulness on the study of the concentration effect upon conductivity. The accuracy and the experimental test of the three models are examined.



APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA À INVESTIGAÇÃO DOS CONSTITUINTES DE VEÍCULOS ALQUÍDICOS E FENÓLICOS

MARIA FERNANDA LOPES DE CASTRO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Lisboa

Identificam-se os componentes de resinas alquídicas por vias diferentes, conforme os produtos a detectar: os ácidos dicarboxílicos e os álcoois poli-hídricos, por cromatografia sobre papel; os ácidos gordos dos componentes oleosos, por cromatografia em camada fina. Em relação às resinas fenólicas, a aplicação da cromatografia sobre papel, conforme a técnica descrita, conduziu a resultados muito satisfatórios na identificação dos componentes fenólicos.

Nos múltiplos aspectos em que se condiciona o problema da verificação da qualidade de uma tinta, destaca-se o da identificação do veículo respectivo. Com efeito, não só pelas dificuldades que resultam da utilização dos mais variados tipos de veículos, mas ainda pelas que envolvem as diferentes técnicas que eventualmente se aplicam no seu conhecimento, o sucesso destes estudos nem sempre tem correspondido aos esforços que diferentes investigadores lhes têm dedicado. Estão neste caso a aplicação dos métodos tradicionais da análise química, os ensaios físico-químicos e, em certa medida, algumas técnicas instrumentais mais avançadas. No trabalho que se apresenta, embora considerando o que de positivo encerram os métodos anteriormente citados, envereda-se por um novo caminho — a cromatografia. A aplicação das técnicas cromatográficas neste campo, embora sugerida pela descrição de algumas experiências relativas ao emprego da cromatografia em papel e camada fina, citadas em obras da especialidade, situa-se ainda num plano vago. Pretende-se assim, explorando as vantagens oferecidas pelos métodos cromatográficos — simplicidade, rapidez e economia —, averiguar da sua aplicabilidade na identificação de veículos. Por outro lado, salienta-se que, dada a variedade crescente de alguns polímeros utilizados na constituição de veículos de tintas, se circunscreveu o estudo apenas àqueles que, pelo seu mais frequente emprego, maior interesse apresentam. Estão neste caso os veículos alquídicos e fenólicos, únicos que foram por isso considerados nesta investigação. A definição das suas composições estabeleceu, por isso, a segunda limitação deste trabalho. Sucintamente, poderá dizer-se, portanto, que os diferentes ensaios se desenvolveram sobre resinas alquídicas e fenólicas, nos respectivos estados simples ou nas suas formas modificadas mais correntes. A aplicação do esquema analítico estudado a tintas e respectivas películas secas, com o objectivo de se inferir a sua composição mais provável e, consequentemente, deduzir eventuais alterações do produto, constitui a parte final deste trabalho.

2 — IDENTIFICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

2.1 — CONSIDERAÇÕES GERAIS

Apresentam-se neste capítulo alguns elementos relativos à identificação de resinas alquídicas por métodos cro-

matográficos. Seleccionámos, entre as técnicas cromatográficas potencialmente utilizáveis, as de cromatografia de partição sobre papel e as de adsorção em camada fina.

É importante notar que, quando apresentadas inicialmente no comércio, as resinas alquídicas constituíam produtos de composição não muito complicada.

São, em geral, combinações de anidrido ftálico e glicerol com ácidos gordos provenientes de óleos vegetais, nomeadamente do óleo de linhaça, nos tipos secativos, e do óleo de castor, nos tipos não secativos. A exigência de produtos dotados de características sucessivamente mais adequadas às diferentes aplicações ocasionou, porém, uma transformação radical nas técnicas de formulação destas resinas. Deste modo pode afirmar-se que muitos dos problemas que apresentam actualmente a identificação e análise das resinas alquídicas se relacionam com a evolução daquelas técnicas. Assim, por exemplo, nunca se poderá partir do princípio de que o álcool polivalente existente na resina alquídica é o glicerol, pois este frequentemente se substitui total ou parcialmente por vários glicóis, pentairitrol, etc.

O estudo da aplicação dos métodos cromatográficos à identificação dos diferentes tipos de resinas alquídicas processou-se de acordo com o esquema de trabalhos seguinte:

Separação dos constituintes das resinas alquídicas (ácidos polibásicos, álcoois poli-hídricos e óleos);
Técnica dos métodos cromatográficos, quando utilizados na investigação dos referidos componentes no estado puro;
Generalização do processo.

Demonstrou a sequência dos ensaios realizados existir para cada um dos elementos constitutivos destas resinas uma técnica cromatográfica preferencial. Com efeito, ao passo que a determinação da natureza dos álcoois e ácidos se processa, na generalidade dos casos, com o maior êxito pelo emprego da cromatografia de partição sobre papel, já quanto aos óleos a sua identificação se efectua com mais sucesso recorrendo à cromatografia de adsorção em camada fina.

Nos parágrafos seguintes discutir-se-ão os pormenores das várias técnicas de identificação apresentadas, incluindo-se, em relação a cada uma delas, alguns exemplos característicos.

2.2 — SEPARAÇÃO DOS CONSTITUINTES DAS RESINAS ALQUÍDICAS

Baseiam-se os métodos mais correntemente utilizados nesta separação no processo de Kappelmeier, de que em geral são simples variantes. Engloba esta técnica uma saponificação da resina alquídica com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio, durante a qual se precipitam os sais de potássio dos ácidos dicarboxílicos respectivos; depois da eliminação destes sais por filtração, acidula-se o filtrado e extraem-se os ácidos gordos de peso molecular mais elevado pela acção do éter etílico. Os poliálcoois ficam, por sua vez, contidos na camada aquosa ácida.

Baseados nestes elementos técnicos fundamentais, estudaram-se, em paralelo, os métodos que a seguir se descrevem.

2.2.1 — Método I (de Kappelmeier)

Pesam-se cerca de 0,2 g de resina e juntam-se 10 ml de benzeno, efectuando a respectiva dissolução, para o que, se necessário, se poderá aquecer lentamente em banho-maria. Adicionam-se 4 ml de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio a 60 g/l e aquece-se em banho-maria, durante 30 minutos, a 40°C. Eleva-se então a temperatura gradualmente até ebulição suave (75°C), refluxando-se durante 45 minutos. Suspense-se o aquecimento e deixa-se arrefecer, depois de se ter tapado o balão com uma rolha munida de um tubo contendo um exsicante (cloreto de cálcio).

Após completo arrefecimento, filtra-se para um copo através de um cadinho filtrante 1 G 4, lavando-se o precipitado com porções sucessivas de um soluto de álcool etílico e benzeno (1:3). Seca-se o cadinho numa estufa a 110°C e guarda-se o respectivo precipitado num tubo fechado.

O filtrado obtido é introduzido no balão de um evaporador rotativo, adicionando-se igual volume de água destilada e aquecendo-se até completa eliminação dos solventes. Arrefece-se e junta-se, à solução residual, ácido sulfúrico 1:4 até se obter um pH=2; libertam-se, assim, os ácidos gordos do óleo existente na resina, que se podem posteriormente extrair com éter etílico num balão de decantação. Os ácidos gordos, em solução no éter, sobrenadarão à superfície do líquido, ao passo que os álcoois se manterão na parte aquosa inferior. A solução etérea deverá lavar-se com porções sucessivas de água destilada até completa eliminação do ácido existente.

2.2.2 — Método II

Efectua-se a separação dos sais de potássio dos ácidos existentes na resina, aplicando o modo operativo descrito no método de Kappelmeier. O filtrado obtido é então ligeiramente acidulado com ácido clorídrico concentrado, para o que é suficiente um volume de cerca de 5 ml. A solução obtida, após concentração por aquecimento suave em banho-maria, é transferida para um balão de decantação usando 10 a 15 ml de água destilada. Extrai-se em seguida com igual volume de éter etílico e alcaliniza-se ligeiramente a camada aquosa. Evapora-se esta solução até obtenção de um resíduo seco, usando álcool etílico anidro para obter a eliminação completa da água. Lava-se o resíduo desta evaporação e filtra-se; evapora-se o filtrado obtido. Este resíduo representa a fracção alcoólica contida na resina alquídica em estudo.

2.2.3 — Método III

Mantém-se, como nos métodos anteriores, a dissolução prévia da resina em benzeno, mas a respectiva saponificação com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio é efectuada a uma temperatura um pouco inferior ($52 \pm 2^\circ\text{C}$) e durante um período de 18 horas. Estas condições parecem ser mais favoráveis a uma precipitação mais completa dos ácidos dicarboxílicos. O desenvolvimento técnico do método mantém-se, no restante, idêntico ao processo de Kappelmeier.

2.2.4 — Discussão dos métodos de separação

Na realidade, nota-se existir entre os diferentes métodos estudados uma identidade de processos, pois apenas em questões de pormenor se diversificam. Os resultados obtidos na sua aplicação às diferentes resinas estudadas, de tipos e composições diferentes, não permitiram detectar razões preferenciais, pelo menos no campo da análise qualitativa. Certas dificuldades surgidas na investigação de alguns componentes de determinadas resinas alquídicas não foram, em qualquer caso, da responsabilidade da sua deficiente separação. Verificou-se, sempre que estes problemas surgiram, que os insucessos resultavam de factores mais directamente ligados com a técnica cromatográfica adoptada. No entanto, e do ponto de vista de análise quantitativa, admite-se que o método de Kappelmeier, com a modificação introduzida no método III, constitua o processo mais aconselhável.

Saliente-se ainda que o processo de Kappelmeier apresentado não constitui a sua versão original, pois foi convenientemente adaptado às técnicas semimicro. Entendeu-se, e a experiência assim o confirmou, que as características dos métodos cromatográficos a utilizar se amoldariam perfeitamente às características deste tipo de análise, com todas as inerentes vantagens (economia de tempo, reagentes, material, etc.).

2.3 — DOSEAMENTO DOS POLIÁLCOOIS EM RESINAS ALQUÍDICAS

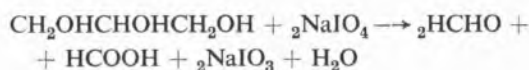
2.3.1 — Generalidades

O estudo da aplicação dos processos cromatográficos à identificação dos componentes das resinas alquídicas motivou, em determinados casos mais duvidosos, um melhor esclarecimento da composição dos tipos de resina em ensaio. Em particular, esta necessidade tornou-se indispensável nas resinas em cuja formulação se encontravam presentes mais do que um poliálcool: o conhecimento da natureza destes e a sua proporção relativa constituíam elementos de indiscutível interesse na apreciação dos respectivos cromatogramas. Só assim se poderia inferir com justeza o limite de detecção dos métodos cromatográficos em estudo.

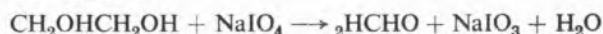
No entanto, o doseamento dos poliálcoois em resinas alquídicas constitui uma determinação analítica que carece ainda de uma solução unânimemente aceite, pela inexistência de normas de ensaio. O método que a seguir se apresenta é, porém, nas suas linhas gerais, o mais indicado na literatura da especialidade.

Baseia-se o método apresentado na reacção que se verifica entre os poliálcoois que mais vulgarmente se encontram nas resinas alquídicas e o periodato de sódio.

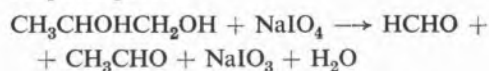
Glicerol



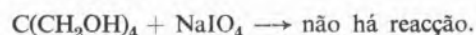
Etilenoglicol



Propilenoglicol



Pentaeritritol



Como é óbvio, no caso do pentaeritritol, há que recorrer a um outro esquema analítico, que se fundamenta na precipitação quantitativa daquele composto com o benzaldeído.

Dado que nas resinas em estudo apenas se verificou a existência de um problema de proporção relativa de glicerol e pentaeritritol, somente em relação a estes álcoois se indicam as respectivas técnicas de ensaio.

2.3.2 — Método de ensaio

a) Isolamento dos poliálcoois

Os poliálcoois encontram-se isolados na fracção aquosa da extracção pelo éter, de acordo com a separação qualitativa dos componentes das resinas alquídicas dada anteriormente. Nesta fracção poderá, por isso, efectuar-se o doseamento do glicerol e pentaeritritol, se bem que antes de dar início ao respectivo processo analítico convenha:

Reduzir o volume, por evaporação, a cerca de 300 ml; Ajustar o respectivo pH ao valor 7, pela adição inicial de hidróxido de sódio a 10 %, e ajustando no ponto final com o mesmo reagente na concentração N/800;

Filtrar, evaporar a solução a cerca de 75 ml e ajustar este volume a 100 ml num balão aferido.

Desta solução se colherão as tomas necessárias à determinação do glicerol e pentaeritritol.

b) Doseamento do glicerol

Reagentes:

Soluto de periodato de sódio a 6 % — Pesam-se 60 g de metaperiodato de sódio e dissolvem-se numa mistura de 120 ml de ácido sulfúrico N/250 e 180 ml de água destilada. Aquece-se suavemente em banho-maria (25-30°C), agitando com frequência, a fim de promover a respectiva dissolução. Completa-se ao volume de 1 l, filtra-se, se assim for necessário.

Para a titulação desta solução deverá pipetar-se 10 ml para um balão aferido de 250 ml, completando-se este volume com água destilada (solução A). Pesam-se, em seguida, para um copo, 0,5-0,6 g de glicerol (98 %) e introduz-se num balão para a determinação do índice de iodo. Adicionam-se 50 ml de água destilada e pipe-

tam-se então 50 ml da solução A. Agita-se e deixa-se repousar durante 30 minutos ao abrigo da luz. Juntam-se 5 ml de ácido clorídrico concentrado, 10 ml de soluto de iodeto de potássio a 15 % e agita-se, após o que se mantém em repouso durante 5 minutos. Adicionam-se então 100 ml de água destilada e titula-se com tiosulfato de sódio N/10, segundo a técnica habitual (volume V). Efectua-se em seguida um ensaio em branco (volume V'). A solução de periodato deverá ter uma concentração tal que

$$0,750 < \frac{V}{V'} < 0,765$$

Soluto de etilenoglicol a 50 %, recentemente preparado
Soluto titulado de hidróxido de sódio N/8
Soluto de hidróxido de sódio, aproximadamente N/20
Soluto de hidróxido de sódio a 10 %
Soluto de ácido sulfúrico, aproximadamente N/5.

Técnica do ensaio

Pipeta-se para um copo de 600 ml uma parte alíquota da solução que contenha 0,32-0,50 g de glicerol, adicionando-se depois uma quantidade de água destilada suficiente para obter um volume de 50 ml. Ajusta-se o pH ao valor $8,1 \pm 0,1$, pela adição de hidróxido de sódio N/20 e, se necessário, de ácido sulfúrico N/5. Junta-se um volume de 50 ml de soluto de periodato de sódio, rigorosamente medidos, e agita-se durante alguns momentos. Cobre-se o copo com um vidro de relógio e deixa-se repousar ao abrigo da luz durante 30 minutos. Juntar 10 ml do soluto de etilenoglicol a 50 %, mantendo em repouso, também ao abrigo da luz, durante 20 minutos. Diluir a solução a 300 ml e titular com hidróxido de sódio N/8 até ao $\text{pH} = 8,1 \pm 0,1$.

Efectuar, em paralelo, um ensaio em branco, devendo neste caso a titulação conduzir-se até $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$.

Cálculos:

Sendo

V = volume de OHNa N/8 gasto no ensaio principal

V' = volume de OHNa N/8 gasto no ensaio em branco

N = factor de normalidade de OHNa N/8

p = peso correspondente da resina inicial contida na parte alíquota da solução ensaiada

a percentagem de glicerol será dada pela expressão

$$\frac{(V - V') \times N \times 9,209}{p}$$

c) Doseamento do pentaeritritol

Reagentes:

Soluto de benzaldeído — 20 ml de benzaldeído, recentemente destilado, em 100 ml de metanol

Ácido clorídrico concentrado

Técnica do ensaio

Pipeta-se para um copo de 250 ml uma parte alíquota da solução que contenha 0,2-0,3 g de pentaeritritol. Evapora-se o líquido em banho-maria até à formação de cristais; arrefece-se, junta-se um volume igual de metanol e filtra-se para um copo de 250 ml. Lavam-se os cristais retidos no filtro com uma mistura de metanol-água destilada (1:1). O filtrado e os líquidos de lavagem, contidos no mesmo recipiente, são aquecidos em banho-maria até formação dos primeiros cristais (se se evaporar à secura, deverá retomar-se o resíduo com 2-3 ml de uma mistura 1:1 de metanol e água destilada). Adicionam-se então 15 ml da solução de benzaldeído e 12 ml de ácido clorídrico concentrado: o pentaeritritol, reagindo com o benzaldeído, precipita sob a forma de dibenzol. Juntam-se alguns mililitros da mistura metanol-água destilada 1:1, a fim de dissolver alguns sais de potássio que eventualmente tenham precipitado. Conserva-se o líquido à temperatura ambiente durante 15 minutos, agitando de tempos a tempos, introduzindo-se depois o copo num banho de água gelada (temperatura de 2°C), onde se mantém durante 1 hora. Filtra-se o precipitado através dum cadinho de Gooch cuidadosamente tarado, lavando-se o precipitado com sucessivas porções de mistura metanol-água destilada 1:1 e agitando o precipitado com uma vareta após cada adição do líquido de lavagem. Secar o cadinho a 120°C, durante 2 horas, arrefecer em exsiccador e pesar.

Cálculos:

Sendo

p — peso inicial do cadinho de Gooch

p' — peso do cadinho de Gooch com o precipitado

o peso de pentaeritritol contido na parte alíquota será dado pela expressão

$$\frac{(p' - p + 0,03) \times 0,436}{0,85}$$

2.4. — Resultados obtidos

Os resultados obtidos englobam-se no quadro 1.

Quadro 1

RESINAS ALQUÍDICAS — COMPOSIÇÃO EM POLIÁLCOOIS

Resina	Composição	
	Glicerol (%)	Pentaeritritol (%)
D1	1,9	12,8
D2	2,0	—
D3	5,1	—
D6	2,8	11,0
D4	3,7	11,4
D5	2,9	—
D9	5,6	—
A ₂	4,4	5,6
A ₃	4,6	8,1
A ₆	2,2	15,9
A ₇	4,0	9,5

2.4 — IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

2.4.1 — Generalidades

Uma das aplicações da cromatografia de papel que, no campo das tintas, se tem evidenciado particularmente frutuosa é dada pela sua utilização na identificação dos ácidos dicarboxílicos componentes das resinas alquídicas ou outros poliésteres e em plastificantes. Como se podem igualmente separar por este processo os álcoois poli-hídricos, verifica-se que o método é aplicável aos componentes essenciais daquelas resinas.

Efectuaram-se diferentes ensaios sobre determinados membros da série de ácidos dicarboxílicos

[CO₂H (CH₂)_n CO₂H, onde n=0 ÷ 8] e determinam-se os respectivos valores R_f empregando a cromatografia por desenvolvimento ascendente.

Em todos os casos os ácidos foram transformados previamente nos respectivos sais de potássio, por neutralização dos seus solutos pela adição de uma solução de hidróxido de potássio N/10. As quantidades empregadas foram de cerca de 50 µl sendo aplicadas ao papel de filtro em gotas separadas, e os cromatogramas

desenvolveram-se em sistemas solventes alcalinos ou ácidos, detectando-se a posição final das gotas pela adição de reagentes apropriados.

Nos parágrafos seguintes encontram-se os resultados obtidos nos diversos ensaios que se efectuaram, quer com ácidos dicarboxílicos isolados quer com algumas das suas misturas.

2.4.2 — Ácidos dicarboxílicos puros

a) Ensaios efectuados

Os valores R_f dos ácidos dicarboxílicos determinaram-se usando papel de filtro Whatman n.º 1 e uma tina rectangular com as dimensões 50 cm x 20 cm. Em todos os ensaios procurou-se manter a temperatura ambiente ao mesmo nível — 25°C —, bem como idêntico estado higrométrico do ar, embora este último requisito nem sempre tenha sido integralmente satisfeito por falta de instalações adequadas. Como solventes utilizaram-se as seguintes misturas:

Solvente I (alcalino)

Etanol a 95 %	80 partes (em volume)
Água	16 partes (em volume)
Hidróxido de amónio (d=0,880)	4 partes (em volume)

Solvente II (ácido)

n-Propanol	5 partes (em volume)
Cineole	5 partes (em volume)
Água	2 partes (em volume)

Solvente III (ácido)

Cineole	50 partes (em volume)
Metiletilcetona	50 partes (em volume)
Ácido fórmico a 53 %	36 partes (em volume)

Os cromatogramas obtidos foram secos numa corrente de ar quente e revelaram-se por passagem num banho de composição adequada à mistura solvente empregada, isto é: para o solvente I o revelador é constituído por 10 ml de solução de indicador universal e 50 ml de acetona; e para os solventes II e III a sua preparação é realizada pela adição de 2 ml de uma solução aquosa de nitrato de prata a 50% a 200 ml de acetona.

— Ensaios com mistura solvente I (alcalina)

Quadro 2

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Solvente: etanol, água, hidróxido de amónio (80:16:4)

Revelador: indicador universal, acetona (10:50)

Papel: Whatman n.º 1

Ácidos	Valores R_f
Oxálico	0,03
Malónico	0,06
Succínico	0,21
Glutárico	0,27
Adípico	0,31
Pimélico	0,38
Subérico	0,46
Azelaico	0,54
Sebácico	0,56

Observações:

- A 25°C a mistura solvente sobe de 30 a 37,5 cm de papel de filtro em cerca de 16 1/2 horas, pelo que os cromatogramas se podem desenvolver durante a noite.
- Após evaporação da acetona do revelador, verifica-se a formação de manchas róseas num fundo amarelo. Estas manchas devem ser imediatamente assinaladas, dado que todo o cromatograma tende a assumir gradualmente uma coloração rósea.

— Ensaios com mistura solvente II (ácida)

Quadro 3

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Solvente: n-propanol, cineole, água (5:5:2)

Revelador: nitrato de prata a 50%, acetona (2:200)

Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Oxálico	0,14
Malónico	0,58
Succínico	0,65
Glutárico	0,74
Adípico	0,80
Pimélico	0,87
Subérico	0,92
Azelaico	0,97
Sebácico	0,97

Observações:

- A 22°C a mistura solvente percorre cerca de 25 a 30 cm de papel de filtro em 8 1/2 horas, pelo que os cromatogramas se podem desenvolver com certa rapidez.
- Após a evaporação da acetona do revelador, verifica-se a formação de manchas claras. Estas manchas devem ser imediatamente assinaladas, dado que o papel tende a escurecer com o tempo. No entanto, pode evitar-se este efeito se mergulharmos o papel de filtro, após a revelação, num banho de tiosulfato de sódio a 5%, e lavando em seguida em água corrente e deixando secar.

— Ensaio com mistura solvente III (ácida)

Quadro 4

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Solvente: cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53 % (50:50:36)

Revelador: nitrato de prata a 50 %, acetona (2:200)

Papel: Whatman n.º 4

Ácidos	Valores R_f
Oxálico	0,15
Malónico	0,62
Succínico	0,66
Glutárico	0,73
Adípico	0,79
Pimélico	0,87
Subérico	0,94
Azelaico	0,97
Sebácico	0,98

b) Conclusões

Os valores médios $R_f \times 100$ dos ésteres potássicos dos diferentes ácidos dicarboxílicos ensaiados encontram-se agrupados no quadro 5.

Quadro 5

VALORES $R_f \times 100$ DOS SAIS DE POTÁSSIO DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Solventes: I — Etanol a 95 %, água, hidróxido de amónio.

II — n-Propanol, cineole, água.

III — Cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53 %.

Ácidos	Solvente		
	I	II	III
Oxálico	3	14	15
Malónico	6	58	62
Succínico	21	65	66
Glutárico	27	74	73
Adípico	31	80	79
Pimélico	38	87	87
Subérico	46	92	94
Azelaico	54	97	97
Sebácico	56	97	98

Notemos que para uma maior comodidade, no quadro 5 adoptaram-se não os valores R_f puros, mas $100 \times R_f$. Da apreciação dos resultados obtidos conclui-se que os valores R_f são progressivamente maiores com o aumento da cadeia molecular.

Em relação à apreciação da eficácia dos diferentes solventes ensaiados, deve acentuar-se que os solventes ácidos dão uma melhor separação global do que os solventes alcalinos, bem como maiores valores R_f . No entanto, o solvente de desenvolvimento alcalino dá uma melhor separação entre o ácido malónico e ácido succínico, embora entre este e o homólogo seguinte mais elevado, o ácido glutárico, a diferenciação seja mínima. Inversamente, os solventes de desenvolvimento ácidos dão uma separação fraca entre os ácidos malónico e succínico, mas na separação entre este e os ácidos homólogos seguintes são muito eficientes. É de sa-

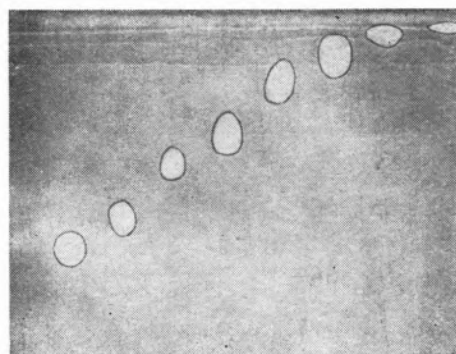


Fig. 1 — Separação cromatográfica de ácidos com o solvente III.

liantar também que os solventes alcalinos apresentam tempos de desenvolvimento acentuadamente superiores aos ácidos.

Na generalidade dos casos, e embora em última análise a decisão da escolha do solvente dependa dos tipos de ácidos a investigar, deu-se neste trabalho uma acentuada preferência aos solventes ácidos. Por este motivo indica-se na fig. 1 a separação cromatográfica com o solvente III de todos os ácidos, à excepção do oxálico (não incluído, por ter um valor R_f muito diferente dos restantes ácidos).

2.4.3 — Misturas de ácidos dicarboxílicos

a) Misturas de ácidos malónico, succínico e glutárico

Para comprovar o comportamento dos dois tipos de solventes de desenvolvimento usados — alcalino e ácido

— efectuou-se com cada um deles separação cromatográfica de uma mistura de ácidos malónico, succínico e glutárico.

Quadro 6

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS MALÓNICO, SUCCÍNICO E GLUTÁRICO

Solvente alcalino: etanol, hidróxido de amónio e água (80:4:16).

Revelador: indicador universal, acetona (10:50).

Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Malónico	0,06
Malónico-succínico	0,05-0,17
Succínico	0,17
Glutárico	0,21
Malónico-succínico-glutárico	0,04-0,15-0,20

Quadro 7

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS MALÓNICO, SUCCÍNICO E GLUTÁRICO

Solvente ácido: cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53 % (50:50:36).

Revelador: nitrato de prata a 50 %, acetona (2:200).

Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Malónico	0,64
Malónico-succínico	0,63-0,68
Succínico	0,66
Succínico-glutárico	0,65-0,72
Glutárico	0,73
Malónico-glutárico	0,62-0,73
Malónico-succínico-glutárico	0,61-0,66-0,73

Os resultados determinados para os valores de R_f , quer dos ácidos considerados isoladamente quer nas suas diferentes misturas, encontram-se englobados nos quadros 6 e 7. O cromatograma obtido com o solvente

ácido está, por sua vez, representado na fig. 2, onde se podem apreciar as posições relativas das diferentes manchas.

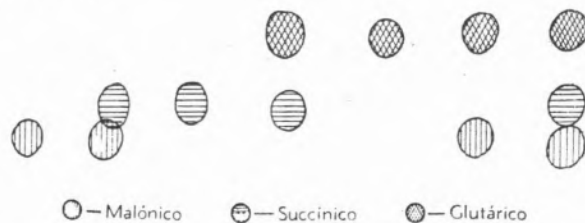


Fig. 2 — Separação cromatográfica da mistura de ácidos malónico, succínico e glutárico

Como conclusão desta série de ensaios, pode considerar-se que em relação ao desenvolvimento cromatográfico dos ácidos dicarboxílicos de menores cadeias moleculares se registam resultados mais diferenciados quando se empregam solventes do tipo alcalino.

b) Misturas de ácidos fumárico, maleico e ortoftálico

Efectuou-se também o estudo da separação de misturas dos ácidos fumárico, maleico e ortoftálico, utilizando-se a mesma técnica cromatográfica. Dos valores que se determinaram para R_f é possível deduzir-se que nenhum dos tipos de solventes de desenvolvimento estudados — alcalino ou ácido — conduz a bons resultados. No entanto, encontrou-se que no caso de misturas fumárico/maleico e maleico/ftálico se alcança uma separação muito melhor com solventes ácidos. Em relação aos ácidos ftálico e fumárico, verifica-se que os seus valores R_f são tais que a sua separação se torna impraticável, seja qual for o sistema solvente de desenvolvimento adoptado.

Nos quadros 8 e 9 encontram-se agrupados todos os resultados obtidos nas diferentes experiências que servirão de base às conclusões indicadas. O cromatograma determinado com o solvente ácido encontra-se representado na fig. 3.

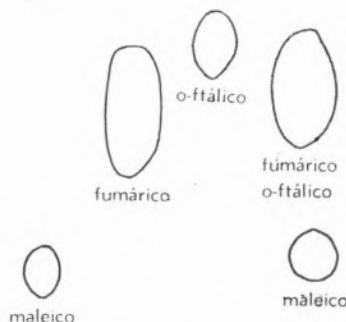


Fig. 3 — Ácidos não brominados

Quadro 8

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS FUMÁRICO, MALEICO E ORTOFTÁLICO

Solvente: etanol, água e hidróxido de amónio (80:16:4).
 Revelador: indicador universal, acetona (10:50).
 Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Maleico	0,17
Fumárico	0,21
o-Ftálico	0,22
Maleico-fumárico-o-ftálico	0,21

Observações:

— Os valores obtidos são influenciados pelo alongamento das manchas, que na mistura se chegam a sobrepor.

Quadro 9

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS FUMÁRIO, MALEICO E ORTOFTÁLICO

Solvente: cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53% (50:50:36).
 Revelador: nitrato de prata a 50 %, acetona (2:200).
 Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Maleico	0,48
Fumárico	0,76
o-Ftálico	0,82
Maleico-fumárico-o-ftálico	0,48-0,79

No quadro 10 demonstra-se a viabilidade de separação dos ácidos ftálico e fumárico, após um tratamento prévio de brominação da mistura de ácidos.

c) Misturas de ácidos fumárico, adípico e ortoftálico

A separação desta mistura constitui um problema que apresenta as suas dificuldades, dado que os três ácidos se deslocam conjuntamente, formando uma simples mancha, tanto com solventes de desenvolvimento alcalino,

Quadro 10

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS FUMÁRICO E ORTOFTÁLICO (APÓS BROMINAÇÃO)

Solvente: cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53 %.
 Revelador: nitrato de prata a 50 %, acetona.
 Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Fumárico	0,78-0,95
o-Ftálico	0,80
Fumárico-o-ftálico	0,95-0,77

como acidícos. Em relação ao ácido adípico, verifica-se que é satisfatoriamente separado da mistura ternária usando solventes alcalinos e adoptando a técnica cromatográfica de duplo desenvolvimento. O ácido adípico

Quadro 11

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS ADÍPICO, FUMÁRICO E ORTOFTÁLICO (DUPLO DESENVOLVIMENTO)

Solvente: etanol, água e hidróxido de amónio (80:16:4).
 Revelador: indicador universal, acetona (10:50).
 Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Adípico	0,50
Fumárico	0,47
o-Ftálico	0,45
Adípico-fumárico-o-ftálico	0,53-0,45

apareceu, então, visualizado como uma mancha separada, que se situa imediatamente acima da mancha mista dos outros dois ácidos componentes da mistura. Por brominação da mistura dos ácidos fumárico, adípico e ftálico, realizada anteriormente ao desenvolvimento cromatográfico, torna-se possível uma mais eficiente separação, o que resulta da transformação do ácido fumárico em ácido dibromossuccínico. Nas figs. 4, 5, 6 e 7 representam-se os cromatogramas obtidos nos diferentes ensaios, aos quais correspondem

também os valores englobados nos quadros 11, 12, 13 e 14.

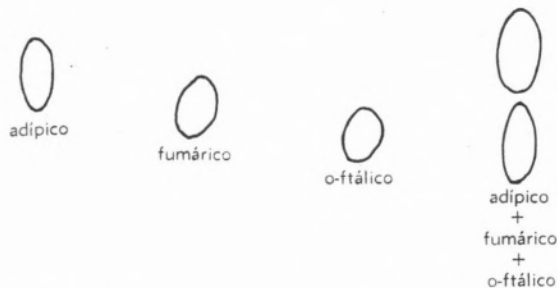


Fig. 4 — Ácidos não brominados com duplo desenvolvimento

Quadro 12

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS ADÍPICO, FUMÁRICO E ORTOFTÁLICO (APÓS BROMINAÇÃO E COM DUPLO DESENVOLVIMENTO)

Solvente: etanol, água e hidróxido de amónio (80:16:4).
Revelador: indicador universal, acetona (10:50).
Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Adípico	0,52
Fumárico	0,48-0,60
o-Ftálico	0,49
Adípico-fumárico-o-ftálico	0,51-0,61-0,49

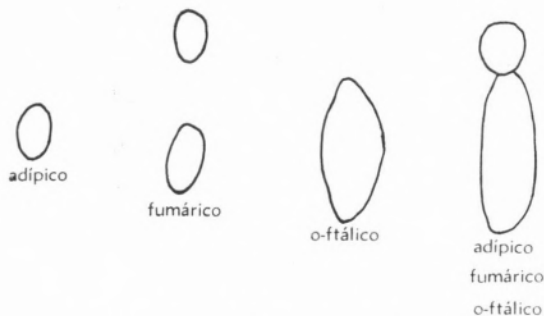


Fig. 5 — Ácidos brominados com duplo desenvolvimento

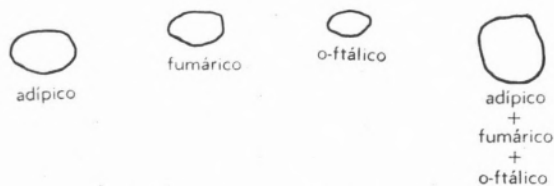


Fig. 6 — Ácidos não brominados

Quadro 13

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS ADÍPICO, FUMÁRICO E ORTOFTÁLICO (DUPLO DESENVOLVIMENTO)

Solvente: cineole, metiletilcetona e ácido fórmico a 53% (50:50:36).

Revelador: nitrato de prata a 50 % e acetona (2:200).

Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Adípico	0,73
Fumárico	0,75
o-Ftálico	0,81
Adípico-fumárico-o-ftálico	0,76

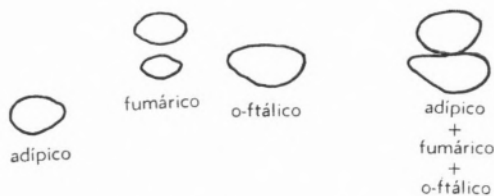


Fig. 7 — Ácidos brominados

Quadro 14

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS ADÍPICO, FUMÁRICO E ORTOFTÁLICO (APÓS BROMINAÇÃO E COM DUPLO DESENVOLVIMENTO)

Solvente: cineole, metiletilcetona e ácido fórmico a 53 % (50:50:36).

Revelador: nitrato de prata a 50 % e acetona (2:200).

Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos	Valores R_f
Adípico	0,74
Fumárico	0,75-0,97
o-Ftálico	0,80
Adípico-fumárico-o-ftálico	0,78-0,97-0,78

2.5 — IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS

2.5.1 — Generalidades

Usou-se também o método de cromatografia de papel, ascendente, para a separação e identificação dos álcoois poli-hídricos. Utilizaram-se nestes ensaios quantidades de cerca de 100 μ l, volume este que na maioria dos casos se mostrou suficiente, salvo ligeiras excepções, como no dietilenoglicol, em que é preferível aplicar uma quantidade dupla da indicada.

As dificuldades de que se revestiu a separação do glicerol e pentaeritritol motivou, por sua vez, o ensaio de diversos solventes de desenvolvimento, procurando-se com isso a selecção daquele que, para os referidos compostos, originava valores de R_f mais diferenciados. Ensaïaram-se, por isso, as seguintes misturas solventes de desenvolvimento, cujas composições em partes por volume são as seguintes:

Mistura I — n-Butanol	2 partes
Água	1 parte
Mistura II — Etanol	2 partes
Clorofórmio	8 partes
Mistura III — n-Butanol	5 partes
Ácido acético	1 parte
Água	2 partes
Mistura IV — Butanol	4 partes
Etanol	1 parte
Água	5 partes
Mistura V — Benzeno	1 parte
Butanol	5 partes
Piridina	3 partes
Água	3 partes

Verificou-se, no entanto, com o desenrolar dos ensaios, que não se registavam diferenças apreciáveis na separação do glicerol e pentaeritritol quando aplicados os solventes indicados. Concluiu-se, por isso, que o problema se não filiava numa maior ou menor aptidão de um solvente, mas nas quantidades e proporções relativas daqueles álcoois.

2.5.2 — Álcoois poli-hídricos puros

a) Ensaïos efectuados

Determinaram-se os valores R_f de alguns dos álcoois poli-hídricos de uso mais comum no tipo de resina em estudo: sorbitol, glicerol, pentaeritritol, etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, trimetilolpropano. Os diferentes ensaios realizaram-se empregando papel Whatman n.º 1.

Em relação aos solventes, efectuaram-se ensaios com as misturas cujas composições foram dadas anteriormente. Os cromatogramas obtidos secaram-se numa corrente de ar quente. A posição dos álcoois é indicada pela formação de manchas evidenciadas pela passagem num revelador adequado após secagem numa estufa a 100-110°C.

Em todos os ensaios procurou-se manter a temperatura ambiente ao mesmo nível —25°C—, bem como idêntico estado higrométrico do ar, embora este último requisito nem sempre tenha sido integralmente satisfeito.

— Ensaïos com mistura solvente I.

Quadro 15

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS

Solvente: n-butanol, água (2:1)
Revelador: nitrato de prata 0,1 N, amoniacal.
Papel: Whatman n.º 1.

Álcoois	Valores R_f
Sorbitol	0,08
Glicerol	0,38
Pentaeritritol	0,46
Etilenoglicol	0,58
Dietilenoglicol	0,65
Propilenoglicol	0,71
Trimetilolpropano	0,80

Observações:

— Os cromatogramas foram desenvolvidos a 25°C durante cerca de 16-17 horas, e neste lapso de tempo correram aproximadamente 25 cm.

— A revelação das manchas efectuou-se passando o papel num banho contendo nitrato de prata 0,1 N, a que se adicionou hidróxido amónio em quantidade suficiente para redissolver qualquer precipitado que eventualmente se tenha formado. As manchas tomavam assim uma coloração castanha e foram imediatamente assinaladas, visto que o papel tende a adquirir, sob a acção da luz, uma coloração uniforme.

Quadro 16

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS

Solvente: etanol, clorofórmio (2:8).
 Revelador: nitrato de prata a 5%, amoniacal.
 Papel: Whatman n.º 1.

Álcoois	Valores R_f
Sorbitol	0,04
Glicerol	0,17
Pentaeritritol	0,26
Etilenoglicol	0,52
Dietilenoglicol	0,79
Propilenoglicol	0,84
Trimetilolpropano	0,90

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS

Solvente: butanol, etanol, água (4:1:5).
 Revelador: nitrato de prata a 5%, amoniacal.
 Papel: Whatman n.º 1.

Álcoois	Valores R_f
Sorbitol	0,17
Glicerol	0,42
Pentaeritritol	0,49
Etilenoglicol	0,60
Dietilenoglicol	0,66
Propilenoglicol	0,71
Trimetilolpropano	0,80

Quadro 17

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS

Solvente: n-butanol, ácido acético, água (5:1:2).
 Revelador: nitrato de prata a 5%, amoniacal.
 Papel: Whatman n.º 1.

Álcoois	Valores R_f
Sorbitol	0,15
Glicerol	0,42
Pentaeritritol	0,46
Etilenoglicol	0,60
Dietilenoglicol	0,67
Propilenoglicol	0,71
Trimetilolpropano	0,76

Quadro 19

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS

Solvente: benzeno, butanol, piridina, água (1:5:3:3).
 Revelador: nitrato de prata a 5%, amoniacal.
 Papel: Whatman n.º 1.

Álcoois	Valores R_f
Sorbitol	0,19
Glicerol	0,48
Pentaeritritol	0,57
Etilenoglicol	0,63
Dietilenoglicol	0,69
Propilenoglicol	0,74
Trimetilolpropano	0,83

b) Conclusões

Anàlogamente ao que acontece com os ácidos dicarboxílicos, também em relação aos álcoois poli-hídricos se verifica existir uma correspondência entre os valores R_f e o comprimento da cadeia molecular do respectivo composto. Há, com efeito, um aumento dos valores R_f em paralelo com o maior número de átomos de carbono.

No quadro 20 encontram-se agrupados os valores médios $R_f \times 100$ dos diferentes álcoois poli-hídricos estu-

dados obtidos com os vários solventes de desenvolvimento aplicados.

Para melhor se apreciar o valor relativo dos diferentes solventes ensaiados, apresenta-se na fig. 8 um gráfico que indica para cada um os afastamentos que se obtém entre os diferentes álcoois poli-hídricos ensaiados. Pela sua análise verifica-se que os solventes II (etanol, clorofórmio) e V (benzeno, butanol, piridina, água) apresentam as melhores separações entre os diferentes álcoois, particularmente entre o glicerol e pentaeritritol.

Quadro 20

VALORES R_f DOS ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS

Solventes I — n-Butanol, água (2:1).

II — Etanol, clorofórmio (2:8).

III — n-Butanol, ácido acético, água (5:1:2).

IV — Butanol, etanol, água (4:1:5).

V — Benzeno, butanol, piridina, água (1:5:3:3).

Álcoois	Solvente				
	I	II	III	IV	V
1—Sorbitol	8	4	15	17	19
2—Glicerol	38	17	42	42	48
3—Pentaeritritol	46	26	46	49	57
4—Etilenoglicol	58	52	60	60	63
5—Dietilenoglicol	65	79	67	66	69
6—Propilenoglicol	71	84	71	71	74
7—Trimetilopropano	80	90	76	80	83

No entanto, tendo em atenção que o solvente II determina para o sorbitol e trimetilopropano valores R_f , respectivamente, muito perto da base e do limite do solvente, considerou-se de preferência o emprego do solvente V.

É de salientar também que o problema da separação cromatográfica glicerol e pentaeritritol se não pode resolver satisfatoriamente apenas pela escolha mais ou menos judiciosa do solvente de desenvolvimento utilizado, como, aliás, oportunamente se verificará.

2.5.3 — Misturas de álcoois poli-hídricos

O estudo da separação cromatográfica de misturas de álcoois poli-hídricos circunscreveu-se apenas ao da mistura ternária glicerol-pentaeritritol-etilenoglicol. Justifica-se este critério não só pela frequência com que os dois primeiros álcoois se encontram nas resinas alquídicas, mas também pela proximidade de localização das suas manchas em relação às do etilenoglicol. Todas as restantes misturas, cujo estudo se poderia encarar, carecem de importância prática, dentro dos objectivos deste trabalho.

Para os ensaios realizados adoptou-se a mistura solvente de desenvolvimento butanol-água (2:1), que, pelas conclusões anteriores, deveria efectuar uma separação satisfatória do etilenoglicol. Em relação aos álcoois glicerol e pentaeritritol, qualquer solvente não conduziria

Quadro 21

VALORES R_f DOS ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS GLICEROL, PENTAERITRITOL E ETILENOGLICOL

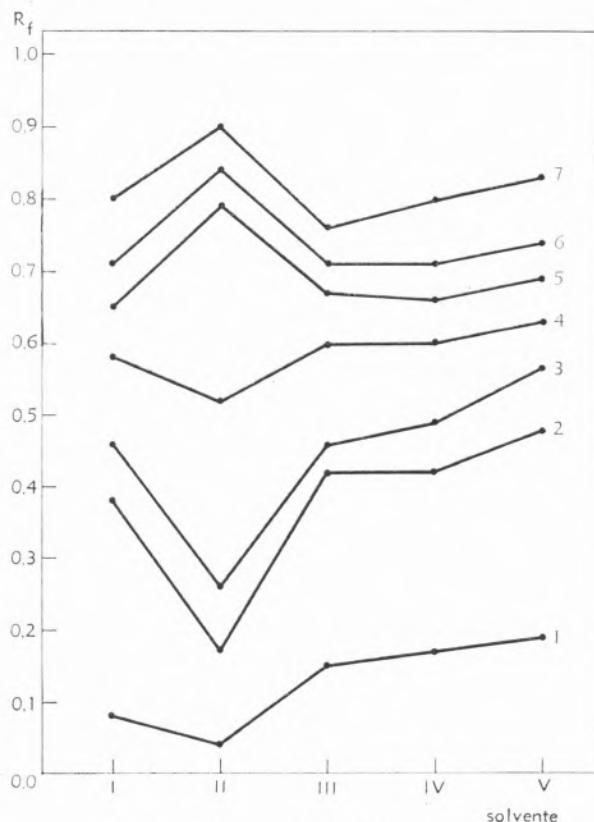
Solvente: n-butanol, água (2:1)

Revelador: nitrato de prata 0,1 N, amoniacal

Papel: Whatman n.º 1

Álcoois	Valores
Glicerol	0,38
Glicerol-pentaeritritol	0,38-0,43
Pentaeritritol	0,43
Pentaeritritol-etilenoglicol	0,41-0,56
Etilenoglicol	0,56
Etilenoglicol-glicerol	0,57-0,38
Glicerol-pentaeritritol-etilenoglicol	0,38-0,43-0,57

a resultados concludentes, como já se acentuou. No quadro 21 incluem-se, assim, os valores R_f obtidos para os álcoois isolados, bem como para as três misturas binárias possíveis, além da própria mistura ternária.

Fig. 8 — Valores R_f de álcoois poli-hídricos em vários solventes

Na fig. 9 representa-se esquematicamente um dos cromatogramas obtidos nesta série de experiências (temperatura de desenvolvimento — 25°C), e pela observação se pode visualizar o que os valores R_f do quadro precedente deixam transparecer: a separação do etilenoglicol, na presença do glicerol e pentaeritritol, é suficientemente nítida, mas o mesmo se não poderá dizer destes. Com efeito, a proximidade dos valores R_f daqueles compostos e a pouca nitidez da mancha correspondente ao pentaeritritol (ver fig. 10 — cromatograma desenvolvido à temperatura de 20°C) dificulta a aplicação deste método cromatográfico na sua identificação.

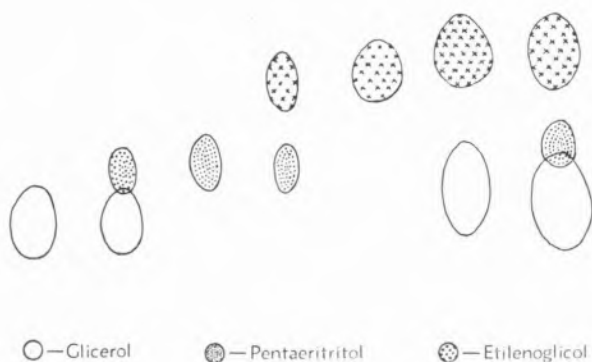


Fig. 9 — Alcoois poli-hídricos

Este problema, pela sua importância, dado o papel de relevo desempenhado pelo glicerol e pentaeritritol nas resinas alquídicas, mereceu uma investigação mais ampla e tendente à sua completa resolução. Aceitando-se que não residia na escolha mais apropriada de um solvente a possibilidade de uma separação nítida, procurou-se com o emprego de outras técnicas a obtenção daquele efeito. Referimo-nos, em particular, à utilização da cromatografia bidimensional e em camada fina, ensaios estes que, no entanto, não forneceram os resultados desejados.

2.6 — IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE ÓLEOS

2.6.1 — Introdução

A separação de misturas complexas de ácidos gordos, de acordo com o comprimento da respectiva cadeia molecular, número de duplas ligações, configuração, etc., tem-se efectuado pela aplicação dos métodos cromatográficos. As cromatografias gás-líquido, em camada fina e de papel, constituem técnicas ensaiadas por dife-

rentes investigadores, sem que, no entanto, os respectivos resultados permitam afirmar que o problema se encontra resolvido na íntegra. De qualquer modo, porém, o desenvolvimento destes processos pode dizer-se que revolucionou completamente a análise de óleos e foram rapidamente adoptados para os óleos de elevada cadeia molecular e ácidos com múltiplas insaturações. Deverá notar-se que a utilização da cromatografia na determinação quantitativa de ácidos gordos, na presença de isómeros, é ainda difícil e requer o emprego de outras técnicas complementares.



Fig. 10 — Da esq. para a dir.: etlenoglicol, mistura glicerol-pentaeritritol-etlenoglicol, mistura pentaeritritol-etlenoglicol, pentaeritritol, mistura glicerol-pentaeritritol, glicerol.

No presente capítulo descrevem-se alguns métodos de análise de óleos por cromatografia em camada fina e efectua-se a sua discussão. De salientar que a selecção desta técnica se fundamentou na relativa simplicidade da sua prática, aliada à rapidez de execução e exigência de diminutas quantidades de amostra. A localização e identificação das respectivas manchas cromatográficas efectua-se quer pela comparação com substâncias de referência quer por determinadas reacções dos diferentes componentes realizadas directamente sobre a camada fina.

É ainda de salientar que esta técnica permite determinadas separações que a cromatografia de papel não possibilita, caracterizando-se, por isso, por uma maior generalidade.

Interessa também acentuar as vantagens que o advento destes métodos trouxe à análise de óleos e gorduras, desde que os processos tradicionais se mostravam bastante insatisfatórios. Com efeito, torna-se agora possível obter em poucas horas um conhecimento muito completo da composição dos ácidos gordos de um

óleo, enquanto que anteriormente o mesmo conhecimento exigiria alguns dias, sem que, no entanto, com isso se alcançasse uma precisão particularmente elevada. Pelo contrário, o estudo da cromatografia em camada fina, na sua aplicação aos óleos, pode usar-se em investigações não facilmente acessíveis por outros métodos.

2.6.2 — Cromatografia de ácidos gordos em camada de sílica gel impregnada com undecano

a) Preparação de placas

Secam-se algumas placas preparadas com sílica gel G e passam-se cuidadosamente numa solução a 15 % de undecano (*undecane stand*) em éter de petróleo (ponto de ebulição 40-60°C). Esta operação deve fazer-se não muito rapidamente, para evitar que a camada se danifique. Aplicam-se então as amostras, conservando-se depois as placas durante uma hora à temperatura ambiente, para permitir que o excesso de solução impregnante se evapore, desenvolvendo-se então pelo método ascendente.

b) Técnica de ensaio

A separação dos ácidos gordos homólogos em camada de sílica gel G impregnada com undecano utiliza como solvente uma mistura de ácido acético/acetoneitrilo, numa proporção de 1:1, saturada 70 % com o material impregnante. Para isso satura-se cerca de 70 a 90 %, em volume, do solvente com a fase estacionária (material impregnante), diluindo-se então com o volume restante. As quantidades de ácidos gordos a cromatografar devem ser de 3 µg, em relação aos ácidos saturados — láurico, mirístico, palmítico, esteárico, etc. —, e de 1 µg em relação aos ácidos insaturados — linolénico, linoleico, oleico, etc.

O tempo de desenvolvimento do cromatograma é de 80 minutos, revelando-se as manchas respectivas pulverizando com uma solução de ácido fosfomolibdico a 10 % em etanol, após o que se aquecem os painéis a 120°C. A duração do aquecimento varia, porém, com os diferentes compostos. O limite de detecção de ácidos gordos insaturados é inferior a 0,5 µg, ao passo que para os ácidos saturados é de cerca de 1 µg. Neste caso é aconselhável um aquecimento mais prolongado.

Nestas separações formam-se por vezes, como na cromatografia de papel, os chamados «pares críticos».

Estes podem, no entanto, resolver-se por brominação ou reduzindo cataliticamente os compostos insaturados no painel antes do desenvolvimento. A brominação pode conduzir-se pela simples adição de 0,5 % em volume de bromo ao solvente usado. Se os derivados de bromo formarem pares críticos, estes diferem, contudo, dos que correspondem aos ácidos insaturados. É possível também realizar a separação de ácidos gordos em camadas de sulfato de cálcio impregnadas com undecano. Estas camadas, tal como na cromatografia de papel, devem lavar-se com água e a detecção dos ácidos gordos efectua-se com o reagente acetato de cobre/ácido rubeânico. As placas devem, neste caso, mergulhar-se durante 30 minutos numa solução de acetato de cobre (20 ml de solução aquosa saturada de acetato de cobre em 1 000 ml de água), após o que se lavam em água corrente durante 1 hora e finalmente três ou quatro vezes com água destilada, para remover o excesso de acetato de cobre. Em seguida mergulham-se por meia hora numa solução de ácido rubeânico a 0,1 %, lavando-se depois com água destilada durante 5 minutos.

c) Resultados e discussão

O processo, ensaiado sobre um conjunto de ácidos gordos saturados (láurico, palmítico, mirístico e esteárico) e insaturados (oleico, linoleico, linolénico), mostrou-se muito pouco eficaz. Com efeito, as manchas cromatográficas verdes aparecem com pouca evidência, não sobressaindo do fundo em que se situam, dado que as próprias placas apresentavam uma coloração análoga, embora menos intensa.

Deste modo, em todas as experiências realizadas se tornou muito difícil a determinação dos valores R_f característicos, carecendo os respectivos resultados da indispensável precisão e reprodutibilidade. O pouco significado que se pode, por isso, atribuir aos diferentes valores que se obtiverem leva-nos a omitir a sua apresentação.

2.6.3 — Cromatografia de ácidos gordos em camadas de Kieselgur G impregnada com parafina

a) Preparação de placas

Preparam-se as placas de Kieselgur G de acordo com a técnica habitual e secam-se a 100°C. Após arrefecimento, as camadas são impregnadas por imersão numa solução a 10 % de parafina líquida em éter de petróleo

(ponto de ebulição 60-80°C); o solvente deve evaporar-se à temperatura ambiente durante 1/2-24 horas.

b) Técnica do ensaio

Aplicam-se à camada fina as soluções dos ácidos gordos em éter de petróleo (ponto de ebulição 60-80°C) e deixa-se desenvolver o respectivo cromatograma durante cerca de 20-25 minutos e à temperatura ambiente, usando uma mistura de nitrometano-acetonitrilo-ácido acético (75:10:10). Uma vez desenvolvido o cromatograma, seca-se a placa e procede-se à revelação por pulverização com uma solução aquosa de cloreto de ferro III seguida imediatamente de uma solução de molibdato de sódio 0,1 M. Seca-se a 140°C durante 3-5 minutos. A detecção de substâncias insaturadas é realizada com vantagem pelos vapores de iodo, que não afectam os resultados subsequentes se depois se procede à pulverização com o reagente cloreto de ferro III-molibdato de sódio.

Como resultado da acção daqueles agentes de revelação, os ácidos gordos saturados originam manchas alaranjadas, ao passo que os insaturados formam manchas azuis num fundo castanho. É aconselhável observar o cromatograma durante o aquecimento, assim como assinalar as manchas dos compostos insaturados, desenhando os respectivos contornos, em virtude de tenderem a esbater-se, diminuindo a intensidade da sua coloração com o tempo. Em relação aos compostos saturados torna-se, porém, desnecessária esta precaução.

c) Resultados e discussão

Constam do quadro 22 os resultados obtidos nos diferentes ensaios em que se realizou a aplicação do método em estudo. Além de se ter procedido à separação cromatográfica de alguns ácidos gordos, considerados isoladamente, efectuou-se também a separação dos ácidos provenientes de óleos, quer naturais quer extraídos de algumas resinas.

O processo apresenta resultados pouco satisfatórios, o que principalmente se pode atribuir à configuração das manchas cromatográficas, que, normalmente, se apresentam muito alongadas. Desta circunstância resulta a grande dificuldade em se conseguir determinar valores R_f com a indispensável precisão e reprodutibilidade. Aliás, este facto pode confirmar-se nos resultados contidos no quadro anteriormente mencionado. Por exemplo, os ácidos gordos do óleo de coco, embora contendo como ácido principal o ácido láurico (cerca de 50%),

Quadro 22

VALORES R_f DE ÁCIDOS GORDOS SEPARADOS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA

Placa: Kieselgur G impregnada com parafina.
Solvente: nitrometano, ácido acético, acetonitrilo (75:10:10).

Compostos			
Comprimento da cadeia (n.º de átomos de carbono)	Lugar da insaturação	Nome comum	R_f
18	9,10	Oleico	0,32
18	9,10; 12,13	Linoleico	0,60
18	9,10; 12,13; 15,16	Linolénico	0,72
18	—	Estearico	0,28
16	—	Palmitico	0,22
14	—	Mirístico	0,44
12	—	Láurico	0,49
—	—	Ácidos do óleo de coco	0,36
—	—	Ácidos do óleo de soja	0,80
—	—	Ácidos do óleo de linhaça	0,80

deram um valor R_f de 0,361, que se afasta bastante do valor 0,491, que, em paralelo, se determinou para o ácido láurico. Idênticas considerações se estabelecem em relação aos óleos de linhaça e de soja. Nestes casos, os ácidos principais, respectivamente linolénico e linoleico, não foram assinalados também com valores R_f concordantes com os dos ácidos cromatografados isoladamente. Os próprios valores R_f dos ácidos provenientes dos óleos apresentam valores praticamente idênticos, o que numa observação apressada poderia conduzir à conclusão de que se estaria na presença de óleos semelhantes.

O processo apresenta-se, por isso, rodeado de dificuldades que, embora possam não ser absolutamente gerais, lhe reduzem, para esta aplicação particular, o respectivo interesse.

2.6.4 — Cromatografia de ácidos gordos em camadas siliconizadas de sílica gel e sulfato de cálcio

a) Preparação de placas

Preparam-se placas, com as dimensões 20 cm x 20 cm, revestidas com uma camada muito pouco espessa (250 a 275 μ) de sílica gel Kieselgur 1 G contendo 10% de sulfato de cálcio. Nesta operação deve utilizar-se sílica

gel G, de grau muito fino (250 mesh), e a siliconização realiza-se mergulhando lentamente as placas de ácido silícico, à temperatura ambiente, numa solução a 5% de silicone em éter dietílico. Após evaporação deste solvente, poderá utilizar-se imediatamente a placa.

b) Técnica do ensaio

O desenvolvimento cromatográfico é efectuado empregando uma mistura de acetonitrilo, ácido acético e água nas proporções, em volume, de 70:10:20. A detecção das manchas cromatográficas correspondentes aos ácidos gordos insaturados realiza-se submetendo a placa à acção de vapores de iodo, verificando-se a formação de manchas castanhas num fundo amarelo. Em relação aos ácidos gordos saturados, a revelação exige, além da exposição aos vapores de iodo, a pulverização com uma solução a 1% de α -ciclodextrina em etanol aquoso a 30%; e, neste caso, aparecem manchas brancas num fundo rosado.

c) Resultados e discussão

A aplicação do processo a alguns ácidos gordos isolados, quer insaturados (da série etilénica) quer saturados, conduziu aos resultados que se encontram no quadro 23.

Quadro 23

VALORES R_f DE ÁCIDOS GORDOS SEPARADOS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA

Placa: sílica gel e sulfato de cálcio, siliconizada.
Solvente: acetonitrilo, ácido acético, água (70:10:20).

Comprimento da cadeia (n.º de átomos de carbono)	Composto		R_f	Observações
	Lugar da insaturação	Nome comum		
18	9,10	Oleico	0,73	
18	9,10; 12,13	Linoleico	0,65	
18	9,10; 12,13; 15,16	Linolénico	0,53–0,68	2 manchas
18	—	Esteárico	0,59	
16	—	Palmitico	0,52	Mancha muito alongada
14	—	Mirístico	0,69	Mancha muito pequena
12	—	Láurico	0,85	Mancha próximo do topo da placa

Em todos os ensaios realizados verificou-se a formação de manchas muito irregulares, umas vezes de dimensões muito pequenas, outras muito alongadas. O processo perde, por isso, muito do rigor indispensável à sua aplicação, porquanto os valores R_f são assim de cálculo muito aleatório e os respectivos resultados muito dificilmente reprodutíveis.

2.6.5 — Cromatografia de ácidos gordos em camada de sílica gel e sulfato de cálcio

a) Preparação das placas

Preparam-se as placas com as dimensões de 20 cm \times 20 cm, revestidas com uma camada muito pouca espessa (250 μ) de sílica gel e contendo 25% de sulfato de cálcio como agente ligante. As placas secam-se a 120°C durante meia hora.

b) Técnica do ensaio

Realiza-se o desenvolvimento do cromatograma utilizando como mistura solvente uma solução a 15% de éter dietílico em éter de petróleo (de baixo ponto de ebulição) contendo 1% de ácido acético glacial.

As manchas deste cromatograma tornam-se visíveis pulverizando inicialmente a placa com uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 70% (em volume), saturada com dicromato de potássio, e aquecendo-se em seguida à temperatura de 180°C.

c) Resultados e discussão

O processo foi aplicado a alguns ácidos gordos considerados isoladamente, bem como a misturas dos mesmos em proporções equivalentes às composições médias características de alguns óleos mais comuns.

No quadro 24 indicam-se os valores R_f obtidos nos ensaios realizados sobre ácidos gordos puros, ao passo que no quadro 25 se apresentam os resultados alcançados na separação cromatográfica de determinadas misturas.

É curioso verificar que, embora com mais generalidade, os diferentes ácidos apresentam apenas uma mancha cromatográfica fundamental, desprezando-se, portanto, algumas manchas muito ténues e de configuração indecisa; outros há, como no caso de linolénico, que evidenciam duas manchas bem características. O ensaio aplicado aos ácidos α e β -eleosteárico não deu resultados satisfatórios, não só pela qualidade das manchas

Quadro 24

VALORES R_f DE ÁCIDOS GORDOS E SUAS MISTURAS SEPARADAS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA

Placa: sílica gel, sulfato de cálcio (4:1).

Solvente: éter dietílico, éter de petróleo e ácido acético glacial (85:15:1).

Revelador: ácido sulfúrico a 70 %, saturado com dicromato de potássio.

Ácidos	Valores R_f
Ricinoleico	0,33-0,13
Linoleico	0,41
Linolénico	0,84-0,31
Oleico	0,43
Mistura de ácidos esteárico + mirístico + palmítico	0,42

Quadro 25

VALORES R_f DE MISTURAS DE ÁCIDOS GORDOS SEPARADAS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA

Placa: sílica gel, sulfato de cálcio (4:1).

Solvente: éter dietílico, éter de petróleo e ácido acético glacial (85:15:1).

Revelador: ácido sulfúrico a 70 %, saturado com dicromato de potássio.

Mistura de ácidos gordos contidos nos óleos	Valores R_f
Madeira	0,29
Linhaça	0,79-0,29
Soja	0,32
Castor	0,33-0,13

obtidas, como pela dificuldade em se obterem, pelo que se omitem os respectivos valores. Também, não obstante se considerar neste caso, e em princípio, apenas ácidos puros, se englobaram no mesmo quadro os resultados alcançados com a mistura de ácidos esteárico, mirístico e palmítico. A razão deste facto deve-se à circunstância de os três ácidos mencionados correrem, no ensaio cromatográfico, de um modo muito semelhante, apresentando por isso manchas sobrepostas. Aliás, a observação do quadro referido comprova este facto.

Em relação às misturas de ácidos gordos, preparadas por forma a se assimilarem às que se encontram nalguns óleos naturais, poderão encontrar-se os resultados da correspondente separação cromatográfica no quadro 25.

2.7 — INVESTIGAÇÃO CROMATOGRÁFICA DA COMPOSIÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

2.7.1 — Generalidades

Encontram-se nos parágrafos precedentes os elementos fundamentais desta investigação. Resolvido o problema da separação dos diferentes constituintes, para o que se recorreu ao processo de Kappelmeier, embora realizado em escala micro, verificada a aplicabilidade da cromatografia de papel à identificação dos álcoois polihídricos e ácidos dicarboxílicos, bem como da cromatografia em camada fina aos óleos, resta a comprovação da viabilidade destes processos aos diferentes compostos directamente extraídos das resinas.

É este o objectivo dos ensaios que a seguir se descrevem, efectuados sobre um conjunto de resinas alquídicas de uso corrente na indústria de tintas e que, para uma melhor referenciação, se apresentam englobados no quadro anterior, onde se indica, além da respectiva designação de código, a sua composição.

Os ensaios foram executados com os solventes que a experiência anterior aconselhou, e sempre executados em paralelo com os componentes prováveis no estado puro, para uma melhor identificação.

2.7.2 — Identificação dos componentes ácidos

A identificação dos ácidos dicarboxílicos foi estudada ensaiando resinas contendo ácidos maleico, adípico, o-ftálico e iso-ftálico, que são, aliás, os componentes acídicos que mais vulgarmente se encontram nas resinas alquídicas.

Não obstante todos os esforços que se realizaram nesse sentido, não foi possível obter no mercado resinas de composição que incluíssem ácidos de tipo diferente dos mencionados. O trabalho sofreu assim uma certa restrição, que, no entanto, se não considera de molde a afectar a validade das conclusões obtidas.

As diferentes experiências realizadas foram orientadas em três sentidos diferentes, isto é, actuando sobre sais de potássio dos ácidos dicarboxílicos no estado simples ou após brominação, ou utilizando a cromatografia com duplo desenvolvimento, também com brominação prévia. Os vários resultados obtidos, no conjunto dos

Quadro 26

COMPOSIÇÃO DAS RESINAS ALQUÍDICAS ENSAIADAS

Designação	Composição		
	Ácidos	Álcoois	Óleos
A ₁	o-Ftálico	Glicerol	Semi-secativo-castor desidratado
A ₂	o-Ftálico	Pentaeritritol	Linhaça
A ₃	o-Ftálico	Pentaeritritol	Soja
A ₄	iso-Ftálico	—	Soja
A ₆	o-Ftálico	Pentaeritritol	—
A ₇	o-Ftálico	Pentaeritritol	Linhaça
A ₈	o-Ftálico	—	Soja
A ₉	o-Ftálico	—	Linhaça-madeira da China
A ₁₀	o-Ftálico	Glicerol	Semi-secativo-castor desidratado
A ₁₁	o-Ftálico	—	Linhaça-madeira da China
A ₁₃	o-Ftálico	—	Linhaça-madeira da China
B ₁	o-Ftálico	Glicerol-pentaeritritol	—
B ₂	o-Ftálico-maleico	Glicerol	—
B ₃	o-Ftálico-maleico	Glicerol-pentaeritritol	—
B ₄	Adípico-o-Ftálico	—	—
D ₁	o-Ftálico	Pentaeritritol	Linhaça
D ₂	o-Ftálico	Glicerol	Linhaça
D ₄	o-Ftálico	Pentaeritritol	Soja-ácido linoleico
D ₆	o-Ftálico	Pentaeritritol	Soja

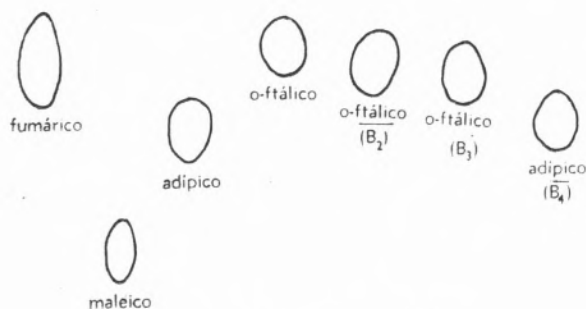


Fig 11 — Ácidos não brominados

ensaios, apresentam-se nos quadros 27, 28 e 29, em referência aos quais se apresentam, respectivamente, as figs. 11, 12 e 13, que ilustram com o seu exemplo os comportamentos médios obtidos em cada classe de ensaios.

Quadro 27

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS EXTRAÍDOS DE RESINAS ALQUÍDICAS (NÃO BROMINADOS)

Solvente: cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53% (50:50:36).

Revelador: nitrato de prata a 50% e acetona (2:200).

Papel: Whatman n.º 1.

Substâncias ensaiadas	Valores R_f	
Ácidos	Fumárico	0,80
	Maleico	0,56
	o-Ftálico	0,80
	iso-Ftálico	0,93
	Adípico	0,71
Resinas	B ₂	0,81
	B ₃	0,79
	B ₄	0,73
	A ₄	0,93

B₂ e B₃ — ácidos o-ftálico e maleico

B₄ — ácidos adípico e o-ftálico

A₄ — ácido iso-ftálico

Observações:

— Em todas as resinas verifica-se o aparecimento de uma única mancha, que corresponde à do componente existente em maior percentagem. Assim, nas resinas B₂ e B₃ apenas se formaram as manchas referentes ao ácido o-ftálico, enquanto que na resina B₄ se notou idêntico comportamento em relação ao ácido adípico. Isto é, os outros constituintes daquelas resinas, respectivamente os ácidos maleico e ftálico, presentes apenas em diminutas percentagens (cerca de 1 e 7%), não revelaram a sua presença por separação cromatográfica.

— De notar que, não obstante se acentuarem deliberadamente as quantidades de mistura empregadas em cada ensaio cromatográfico, chegando-se à utilização até de 0,1 ml, não se alcançaram melhores resultados.

Quadro 28

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS EXTRAÍDOS DE RESINAS ALQUÍDICAS (APÓS BROMINAÇÃO)

Solvente: cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53% (50:50:36).

Revelador: nitrato de prata a 50 % e acetona (2:200).

Papel: Whatman n.º 1.

Substâncias ensaiadas	Valores R_f
Ácidos	
Fumárico	0,77-0,94
Maleico	0,54
o-Ftálico	0,76
Adípico	0,72
Resinas	
B ₂	0,79
B ₃	0,79
B ₄	0,72

Observações:

— O comportamento cromatográfico dos diferentes ácidos extraídos das resinas não sofre alteração apreciável, pelo que se confirma a presença de ácido o-ftálico nas resinas B₂ e B₃. Mantém-se, conforme era de prever, a indeterminação observada nos ensaios anteriores, isto é, não se conseguiu evidenciar a presença do ácido maleico nas resinas B₂ e B₃ e do ácido o-ftálico na resina B₄.

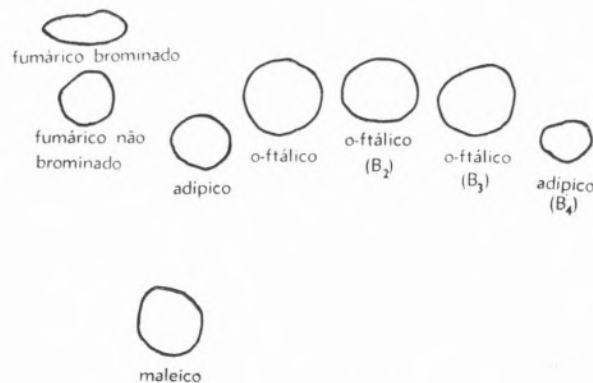


Fig. 12 — Ácidos brominados

2.7.3 — Identificação dos componentes alcoólicos

O estudo da investigação cromatográfica dos componentes alcoólicos das resinas alquídicas incidiu fundamentalmente sobre o glicerol e pentaeritritol. Com

Quadro 29

VALORES R_f DOS SAIS DE POTÁSSIO DOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS EXTRAÍDOS DE RESINAS ALQUÍDICAS (APÓS BROMINAÇÃO E COM DUPLO DESENVOLVIMENTO)

Solvente: cineole, metiletilcetona, ácido fórmico a 53 % (50:50:36).

Revelador: nitrato de prata a 50 % e acetona (2:200).

Papel: Whatman n.º 1.

Substâncias ensaiadas	Valores R_f
Ácidos	
Fumárico	0,88 — 0,96
Maleico	0,66
o-Ftálico	0,87
Adípico	0,84
Resinas	
B ₂	0,89
B ₃	0,89
B ₄	0,83

Observações:

— O comportamento cromatográfico dos diferentes ácidos extraídos das resinas não sofre alteração apreciável, não obstante o duplo desenvolvimento.

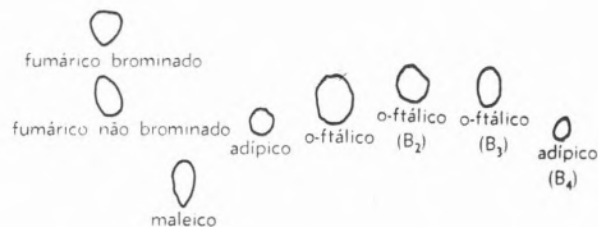


Fig. 13 — Ácidos brominados com duplo desenvolvimento

efeito, poderá dizer-se que os álcoois poli-hídricos indispensáveis à formação daquele tipo de resinas são em geral constituídos por um daqueles álcoois ou pelas suas misturas. Este facto foi mesmo comprovado pela prospecção efectuada junto do mercado nacional, em que se constatou que as resinas mais comumente utilizadas continham na sua composição apenas aqueles álcoois.

Teve o estudo experimental deste problema um aspecto particularmente delicado, que, aliás, foi já salientado em pontos anteriores deste trabalho: a dificuldade de que se reveste a separação cromatográfica do glicerol

Quadro 30

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS EXTRAÍDOS DE RESINAS ALQUÍDICAS

Solvente: benzeno, n-butanol, piridina e água (1:5:3:3).

Revelador: nitrato de prata, 5 %, amoniacal.

Papel: Whatman n.º 1.

Substâncias ensaiadas	Valores R_f	Tipo de álcool
Glicerol	0,52	—
Com- postos puros	Pentaeritritol Glicerol- -pentaeri- tritol	0,58 — 0,49-0,56
Resinas	A_2 A_3 A_6 A_7 A_{10}	Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol

e pentaeritritol. A variação de solventes de desenvolvimento — e foram ensaiados alguns dos mais indicados na literatura — não forneceu resultados satisfatórios, que apenas se encontra aumentando a quantidade de resina a cromatografar, verificando-se por vezes, mesmo assim, o não aparecimento da mancha referente ao pentaeritritol.

Nos quadros 30, 31 e 32 englobam-se os resultados obtidos nas separações cromatográficas ensaiadas sobre o conjunto de resinas de composição anteriormente indicada. Correspondem os dois primeiros quadros à utilização de dois tipos diferentes de solventes de desenvolvimento em ensaios efectuados sobre a mesma série de resinas; o terceiro quadro constitui uma generalização do processo a outro grupo de resinas.

2.7.4 — Identificação dos ácidos gordos dos óleos componentes

Realizou-se esta identificação tomando como base as conclusões obtidas no estudo da investigação, por cro-

Quadro 31

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS EXTRAÍDOS DE RESINAS ALQUÍDICAS

Solvente: n-butanol, água (2:1).

Revelador: nitrato de prata a 5 %, amoniacal.

Papel: Whatman n.º 1.

Substâncias ensaiadas	Valores R_f	Tipo de álcool
Glicerol	0,37	—
Com- postos puros	Pentaeritritol Glicerol- -pentaeri- tritol	0,43 — 0,37-0,46
Resinas	A_2 A_3 A_6 A_7 A_{10}	Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol-pentaeri- tritol Glicerol

matografia em camada fina, dos ácidos gordos contidos nos óleos. Recorreu-se, assim, à utilização de placas de ácido silícico contendo 10 % de sulfato de cálcio como agente ligante; como mistura solvente aplicou-se uma solução a 15 % de éter dietílico em éter de petróleo (de baixo ponto de ebulição) contendo 1 % de

Quadro 32

VALORES R_f DE ÁLCOOIS POLI-HÍDRICOS EXTRAÍDOS DE RESINAS ALQUÍDICAS

Solvente: benzeno, n-butanol, piridina, água (1:5:3:3).

Revelador: nitrato de prata a 5 %, amoniacal.

Papel: Whatman n.º 1.

Resinas	Valores R_f	Tipo de álcool
D_1	0,49-0,56	Glicerol-pentaeritritol
D_4	0,49-0,57	Glicerol-pentaeritritol
D_6	0,48-0,56	Glicerol-pentaeritritol
B_1	0,47-0,56	Glicerol-pentaeritritol
B_3	0,49-0,56	Glicerol-pentaeritritol

Quadro 33

VALORES R_f DOS ÁCIDOS GORDOS DE ÓLEOS EXTRAÍDOS DE RESINAS ALQUÍDICAS

Placa: ácido silícico com 10 % de sulfato de cálcio.

Solvente: éter dietílico, éter de petróleo, ácido acético (85:15:1).

Resinas	Valores R_f
A ₁	0,38-0,13
A ₈	0,36
A ₁₁	0,85-0,32
A ₁₂	0,86-0,28
D ₂	0,86-0,28

Quadro 34

Substâncias ensaiadas	Valores R_f
Mistura de ácidos gordos contidos nos óleos	Linhaça 0,87-0,36 Soja 0,29
Resinas	A ₄ 0,35 A ₇ 0,85-0,29 A ₉ 0,87-0,28

ácido acético glacial. A revelação das manchas cromatográficas foi executada pulverizando o cromatograma obtido com uma solução de ácido sulfúrico a 70 %, saturada com dicromato de potássio, e aquecendo-se depois à temperatura de 180°C.

Dos diferentes resultados obtidos estão contidos nos quadros 33 e 34, e da sua observação torna-se possível extrair algumas conclusões.

Dos óleos mais vulgarmente considerados nas resinas alquídicas — castor, linhaça, soja e madeira da China —, poderá considerar-se que a identificação cromatográfica do primeiro não se reveste de qualquer dificuldade, mesmo na presença simultânea de alguns daqueles outros óleos. A existência, na constituição do óleo de castor, de cerca de 90 % de ácido ricinoleico e a consideração de que este ácido não entra na composição dos outros óleos mencionados explicam a razão daquele facto.

O mesmo se não poderá dizer, porém, do óleo de madeira, pois que os seus ácidos principais — α e β -eleosteáricos (cerca de 80 %) — não são detectáveis cromatograficamente, pelo menos utilizando as técnicas e processos ensaiados. Resultará assim que, na realidade, o óleo de madeira originará apenas manchas cromatográficas provenientes da separação dos ácidos oleico, linoleico e da mistura de ácidos mirístico, palmítico e esteárico. Isto conduz à possibilidade de se confundir este óleo com outros, particularmente com o óleo de soja e linhaça. No entanto, poderá distinguir-se o óleo de madeira do de soja, dado que uma mancha do ácido linoleico, de valor R_f próximo da unidade, é muito tênue para o óleo de soja, não aparecendo no de madeira. Em relação ao óleo de linhaça, esta mancha é extremamente nítida, evidenciando-se por isso perfeitamente, o que, aliás, se encontra de acordo com o elevado teor em ácido linoleico (50 %) que contém aquele óleo. A ilustrar estes factos apresentam-se na fig. 14 alguns dos cromatogramas obtidos, pelos quais se podem apreciar as diferentes diferenciações existentes entre os vários óleos ensaiados.

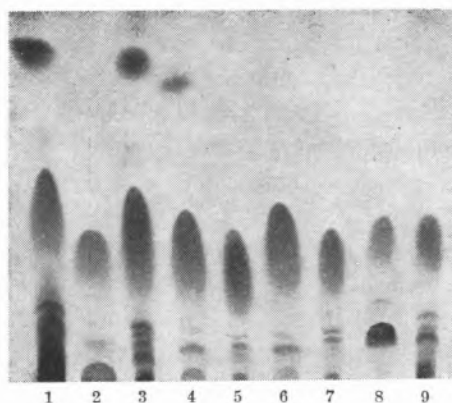


Fig. 14 — 1 — Linhaça — Madeira da China (resina A₁₁); 2 — Madeira da China; 3 — Linhaça (resina D₂); 4 — Linhaça; 5 e 6 Soja; 7 — Soja (resina A₈); 8 — Castor; 9 — Castor desidratado (resina A₁).

2.7.5 — Conclusões

A identificação dos componentes das resinas alquídicas por cromatografia pode processar-se por vias diferentes, de acordo com as constituintes a detectar: por cromatografia de papel, em relação aos ácidos dicarboxílicos e álcoois poli-hídricos; por cromatografia em camada fina, quanto aos ácidos gordos dos respectivos óleos.

No entanto, apesar dos esforços realizados no sentido de uma maior generalização, a técnica apresenta algumas restrições, dada a dificuldade de se realizar a distinção entre todos os componentes ácidos presentes, porquanto os constituintes maiores com frequência se sobrepõem aos que se encontram com menor teor. Quanto à investigação dos álcoois existentes, parece-nos que o processo não revela inconvenientes que prejudiquem acentuadamente a sua validade.

Em relação ao método proposto para estudo dos óleos, julga-se da maior conveniência que se averigüe da respectiva viabilidade quando aplicado a óleos diferentes dos considerados. O estudo da utilização de outros solventes será também aconselhável, especialmente se tivermos em atenção determinadas dificuldades que se evidenciaram no decorrer do processo, em especial na detecção dos ácidos α e β -eleosteárico na identificação do óleo de madeira da China.

3 — IDENTIFICAÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS

3.1 — INTRODUÇÃO

As resinas fenólicas, sendo constituídas por produtos de condensação de fenóis com aldeídos, caracterizam-se por uma estrutura muito complexa. Na realidade, uma dada resina pode produzir-se a partir da reacção de um determinado tipo de fenol com um dos vários aldeídos possíveis. Deste modo, e tendo em atenção as suas múltiplas indeterminações, o problema da identificação de uma resina fenólica assume uma indiscutível acuidade.

Com efeito, a separação e identificação de fenóis por cromatografia de papel constitui um problema que, nas duas últimas décadas, tem atraído numerosos especialistas daquela técnica analítica. Apreciaram-se, assim, múltiplos processos para a realização do ensaio, em que as variáveis — tipo de papel, mistura solvente — foram examinadas com particular minúcia. Adoptaram-se, por isso e em consequência destes esforços, diferentes esquemas de trabalho, contribuindo para a selecção destes, especialmente, o tipo ou tipos de fenóis presentes.

A generalização destes processos analíticos à investigação de fenóis contidos em produtos naturais ou de síntese não tem, no entanto, suscitado igual interesse. O conhecimento de uma ou outra aplicação não anula, com efeito, a inegável escassez de elementos bibliográficos que se verifica existir sobre o assunto.

Pretende-se, portanto, no presente capítulo:

Efectuar uma rápida revisão de alguns dos processos mais válidos para a identificação de fenóis simples;

Verificar as implicações que a extensão do processo ou processos à identificação de misturas de fenóis possa eventualmente denunciar;

Finalmente, realizar a adaptação da técnica às resinas fenólicas modificadas ou não.

3.2 — IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE FENÓIS SIMPLES

3.2.1 — Por formação de fenilazocompostos

a) Princípio do método

Baseia-se o presente processo na transformação dos fenóis simples nos seus correspondentes derivados do ácido diazobenzenossulfónico, cuja separação por cromatografia de papel se realiza em geral com um certo êxito.

b) Técnica

Para a execução do método exige-se que o fenol ou misturas de fenóis sejam dissolvidos em 0,25-1,0 cm³ de uma solução recentemente preparada de ácido diazobenzenossulfónico a 1% em hidróxido de sódio a 5%. A solução final deverá conter, nestas condições, cerca de 0,005 a 0,02 g/l e a sua aplicação sobre o papel cromatográfico executa-se com o auxílio de uma micropipeta, regulando-se experimentalmente a quantidade a adicionar. A tira de papel cromatográfico, do tipo Whatman n.º 1, foi previamente humedecida com uma solução de carbonato de sódio a 4%, secando-se em seguida ao ar. Depois de aplicadas as substâncias a separar, coloca-se a parte superior do papel na barquinha, deixando o papel durante uma hora e meia numa tina em que o ambiente se encontra saturado com água e metiletilcetona. O desenvolvimento realiza-se depois por cromatografia descendente, utilizando-se como solvente de desenvolvimento metiletilcetona saturada de água. A preparação deste solvente realiza-se agitando num funil de decantação uma mistura 1:1 de água e metiletilcetona; após um certo tempo de repouso, efectua-se a separação da fase metiletilcetona, aproveitando-se a fase aquosa, saturada

com o desenvolvimento, para encher algumas caixas de Petri que se colocam na tina para saturação do papel. O desenvolvimento cromatográfico deve terminar quando o solvente se tiver deslocado da linha inicial cerca de 33 cm, o que, em média, leva de 1 a 2 horas.

Como resultado do desenvolvimento formam-se manchas de várias colorações, que correspondem aos diferentes derivados fenilazo existentes na mistura ensaiada, e que se situam a várias distâncias da linha inicial. Notemos que nesta linha se observarão manchas castanhas que correspondem ao excesso de ácido diazobenzenossulfônico.

c) Resultados

Os resultados obtidos nos diferentes ensaios encontram-se agrupados no quadro 35.

Quadro 35

VALORES R_f DE FENILAZO-COMPOSTOS

Solvente: metiltilcetona saturada com água (1:1).

Papel: Whatman n.º 1.

Fenilazo-compostos	Valores R _f
Fenol	0,12
p-Cresol	0,26
m-Cresol	0,25
o-Cresol	0,25

Além dos ensaios indicados no quadro anterior, executaram-se ainda algumas tentativas de separação de outros tipos de fenóis — p-butilfenol terciário, p-hidroxi-difenol e p-octilfenol — de acentuada importância na composição das resinas fenólicas. Os resultados obtidos, no entanto, foram pouco esclarecedores, porquanto os seus R_f se mostraram muito idênticos entre si, o que invalida o processo para os objectivos pretendidos.

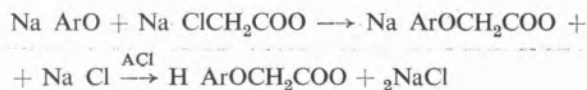
De acentuar, também, que no decorrer dos ensaios se notaram consideráveis flutuações nos valores R_f, o que parece indicar para o método uma sensibilidade exagerada às variações de temperatura ou às irregularidades de densidade do papel.

3.2.2 — Por formação de ácidos ariloxiacéticos

a) Princípio do método

A transformação dos fenóis em ácidos ariloxiacéticos e a separação destes compostos por cromatografia de papel constitui a base deste método.

Esquemáticamente, a reacção dos fenóis, na presença de álcali, com o ácido cloroacético origina a formação de ácidos ariloxiacéticos e pode exprimir-se pela reacção



b) Técnica

Num balão de 250 ml de capacidade e fundo redondo junta-se cerca de 0,1 moles do fenol a ensaiar e 37-40 ml de água destilada. Adicionar em seguida 18 g de hidróxido de sódio dissolvidos em 37,5 ml de água e agitar até obter uma solução homogénea. Arrefece-se a 40-50°C, após o que se misturam 11,8 g de ácido cloroacético, em pequenas porções, para evitar reacção violenta. Depois de conveniente homogeneização, procede-se ao aquecimento até ao ponto de ebulição, mantendo-se a mistura sob refluxo durante 3 horas. Arrefece-se a 20°C e filtra-se para remoção de algum precipitado ligeiramente floculento que se tenha formado. Precipita-se então com HCl concentrado até reacção ácida do líquido (cerca de 0,2-0,3 moles de HCl), filtrando-se o precipitado formado através de um funil de Buchner. Lava-se o precipitado, por 3 vezes, com água fria, e recristaliza-se por dissolução em água quente. O precipitado recristalizado e filtrado é ainda lavado sucessivamente com água fria e acetona ou éter etílico.

Os derivados fenólicos obtidos são então separados cromatograficamente, utilizando para isso, como mistura solvente de desenvolvimento, uma mistura de 100 ml de n-butanol e 25 ml de hidróxido de amónio. O desenvolvimento ocupa cerca de 15 horas à temperatura de 20°C, devendo a revelação das manchas ser efectuada pela pulverização do papel com uma solução de indicador universal a 2% em álcool etílico.

A presença das manchas é assinalada por uma coloração vermelha.

c) Resultados

No quadro 36 englobam-se os valores R_f determinados para os derivados dos fenóis em estudo.

Quadro 36

VALORES R_f DE ÁCIDOS ARILOXIACÉTICOS

Solvente: n-butanol, hidróxido de amónio (100:25).
Revelador: indicador universal a 2 %, em álcool etílico.
Papel: Whatman n.º 1.

Ácidos ariloxiacéticos	Valores R_f
o-Cresol	0,47
p-Cresol	0,40
Fenol	0,35
p-Hidroxidifenilo	0,86
p-Butilfenol terciário	0,57

Nota-se uma certa diferenciação de resultados, pelo menos em relação aos fenóis ensaiados. O método verificado com alguns fenóis, como o p-hidroxidifenilo, não se mostrou, porém, eficiente; talvez devido a dificuldades relacionadas com a obtenção dos compostos ariloxiacéticos, a separação cromatográfica não era viável na maioria dos ensaios realizados.

Também a transformação de alguns fenóis nos respectivos ácidos ariloxiacéticos nem sempre decorreu com a simplicidade descrita. Verifica-se, por exemplo, no caso do fenol puro, que o precipitado obtido não se dissolve em água quente, pelo que a recristalização se deve efectuar a partir da sua solução em benzeno. Idêntico procedimento se pode seguir em relação ao p-cresol. Em relação ao p-octilfenol, existe uma certa dificuldade em se obter por refluxo uma solução homogénea, pelo que se aconselha iniciar esta dissolução apenas na presença de hidróxido de sódio e só depois de obtida uma solução relativamente límpida se deve adicionar o ácido cloroacético.

3.3.3 — Por cromatografia em papel impregnado com poliamidas

a) Princípio do método

O método, inspirado na separação de fenóis por cromatografia de coluna de poliamidas em pó, utiliza papel impregnado com poliamidas.

b) Técnica

Impregnam-se tiras de papel para cromatografia, com as dimensões 16 cm x 50 cm, numa solução de poliamida (hexametilena adipamida) em ácido fórmico. A impregnação pode realizar-se quer fazendo passar o papel através da solução quer por imersão simples, mas em qualquer caso é aconselhável, para obter uma impregnação uniforme, espremer o excesso de solução fazendo passar a tira de papel através de um par de rolos revestidos a borracha e rodando a velocidade constante⁽¹⁾. Os vários fenóis aplicam-se ao papel como soluções em éter etílico e como solvente de desenvolvimento utiliza-se água contendo 10 % de ácido acético ou ciclo-hexano com 7 % de ácido acético. A separação, efectuada por cromatografia descendente, deve realizar-se de preferência à temperatura de 24°C e, uma vez terminada, procede-se à sua revelação por pulverização de uma solução aquosa contendo volumes iguais de solução de cloreto de ferro III a 1 % e de hexacianoferrato II de potássio a 1 %. Os fenóis são evidenciados pela formação de manchas azuis permanentes de hexacianoferrato III de ferro III. Para obter um cromatograma permanente poderão mergulhar-se as tiras de papel em água, o que dissolverá o excesso de agente revelador.

c) Resultados

No quadro 37 estabelecem-se os valores R_f determinados para alguns fenóis puros.

A observação dos resultados obtidos evidencia uma irregularidade de valores que dificilmente permitem qualquer conclusão. A sua precisão e reprodutibilidade parecem ser fortemente influenciadas por factores estranhos às condições do meio ambiente em que se desenvolvem os cromatogramas. Uma análise atenta das circunstâncias que poderão afectar os resultados deste processo permitiu supor que o grau de impregnação do papel pela poliamida exerce forte influência, situando-se o teor mais aconselhável entre 10 e 15 %. O método apresenta características interessantes, pois não só permite desenvolvimentos extremamente rápidos (1 a 2 horas), como a impregnação com a poliamida confere ao papel uma elevada resistência em meios húmidos, pelo que possibilita desenvolvimentos repe-

(1) Efectuou-se entre duas folhas de papel de filtro.

Quadro 37

VALORES R_f DE FENÓIS PUROS

Solvente: ciclo-hexano com 7% de ácido acético.

Revelador: solução aquosa de cloreto de ferro III a 1% e hexacianoferrato II de potássio a 1% (1:1).

Papel: Whatman n.º 4.

	Fenol	m-Cresol	p-Hidroxidifenilo	bis-Fenol A	p-Butilfenol terciário	Observações ⁽²⁾
	—	0,50	0,19	0,07	0,60	3% Nylon 66
$R_f^{(1)}$	—	0,54	0,13	0,07	0,60	2,5% Nylon 66
	0,39	—	0,22	0,07	0,57	2% Nylon 66
	—	0,59	0,21	0,09	0,59	2% Nylon 66
R_f médio	0,39	0,54	0,19	0,07	0,59	

⁽¹⁾ Citam-se apenas os valores das manchas obtidas com nitidez.

⁽²⁾ Percentagem da poliamida na solução impregnante.

tidos com diferentes solventes. No entanto, os inconvenientes mencionados anteriormente são suficientes para que esta técnica nos pareça dificilmente aceitável, muito embora a última das vantagens mencionadas para o método não tenha sido explorada em profundidade.

3.2.4 — Por cromatografia em papel impregnado com dimetilformamida-acetona

a) Princípio do método

Baseia-se este método na utilização de papel cromatográfico embebido numa mistura de dimetilformamida-acetona.

b) Técnica

Impregnam-se tiras de papel para cromatografia 16 cm × 50 cm numa mistura de dimetilformamida-acetona (75:25 partes em volume), após o que se comprimem entre folhas de papel de filtro e se deixa evaporar ao ar a acetona.

Dissolvem-se os fenóis a cromatografar em clorofórmio (1 mg por mililitro) e colocam-se 3-5 µl da solução, no papel cromatográfico, com auxílio de uma micropipeta. Após 15 minutos de permanência na tina cromatográfica, para se alcançar o equilíbrio, coloca-se

a fase móvel constituída por uma mistura de ciclo-hexano-acetato de etilo (5:1 partes em volume), que previamente se saturou por agitação com uma mistura de dimetilformamida-água (5:2 partes em volume). O cromatograma deve desenvolver-se a cerca de 25°C e o tempo da operação oscila entre 3 1/4 a 3 1/2 horas para uma distância de, aproximadamente, 35 cm. Logo que termine o desenvolvimento, seca-se o cromatograma durante 10 minutos à temperatura de 40°C, após o que se pulveriza com ácido sulfanílico diazotado (0,1 g de sal de diazónio em 20 ml de uma solução de carbonato de sódio a 10%).

c) Resultados

Os valores R_f determinados para um conjunto de fenóis puros encontram-se mencionados no quadro 38.

Quadro 38

VALORES R_f DE FENÓIS PUROS

Solução impregnadora: dimetilformamida-acetona.

Solvente: ciclo-hexano-acetato de etilo (5:1) saturado de dimetilformamida — água (5:2).

Revelador: ácido sulfanílico diazotado.

Papel: Whatman n.º 1.

Fenóis puros	Valores R_f
Fenol	0,40
m-Cresol	0,49
o-Cresol	0,63
p-Cresol	0,50
p-Butilfenol terciário	0,77
p-Hidroxidifenilo	0,47
bis-Fenol A	0,05

Os resultados obtidos para os diferentes compostos caracterizam-se por uma reprodutibilidade satisfatória e encontram-se, de um modo geral para todos os tipos de fenóis ensaiados, suficientemente afastados para permitirem a respectiva identificação.

3.2.5 — Conclusões

O exame dos resultados alcançados na separação cromatográfica de fenóis, pela aplicação dos diferentes

métodos estudados, evidencia as nítidas vantagens que caracterizam a utilização de papel impregnado em dimetilformamida.

No quadro 39 mencionam-se os valores R_f de alguns fenóis mais comuns, cuja determinação se realizou pela aplicação deste método, indicando-se ainda as colorações das respectivas manchas depois de aplicado o revelador apropriado.

Quadro 39

VALORES R_f E COLORAÇÕES DE VÁRIOS COMPOSTOS FENÓLICOS

Composto	R_f	Coloração
Fenol	0,40	Amarela
m-Cresol	0,49	Amarelo-alaranjada
p-Cresol	0,50	Violeta
o-Cresol	0,63	Amarela
p-Butilfenol terciário	0,77	Roxa
p-Hidroxidifenilo	0,47	Rosa
bis-Fenol A	0,05	Amarela

3.3 — INVESTIGAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE MISTURAS DE FENÓIS

As características do método cromatográfico adoptado para a separação de fenóis, que permitem uma fácil identificação dos vários compostos, pelos seus valores R_f perfeitamente diferenciados e ainda pelas várias colorações das suas manchas cromatográficas, tornam desnecessário qualquer estudo da aplicabilidade do método às misturas de fenóis.

3.4 — INVESTIGAÇÃO CROMATOGRÁFICA DA COMPOSIÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS E ALQUÍDICAS MODIFICADAS COM FENOL

3.4.1 — Generalidades

Para a verificação da possibilidade de estender o método à investigação de fenóis existentes em resinas fenólicas ou em resinas alquídicas modificadas a fenol, procederam-se a alguns ensaios com resinas de composição conhecida.

Esta composição, no que diz respeito ao composto fenólico presente, encontra-se no quadro 40.

Quadro 40

Designação	Composição
E_1	bis-Fenol A
E_4	bis-Fenol A
F_6	Alquil termo-reactiva
Viaphen P_1	Butilfenol terciário
Super Beckacite RM-254	p-fenilfenol
R_6	Alquil termo-reactiva
R_1	Alquídica modificada com fenólica
A_{12}	Alquídica modificada com fenólica
D_3	Alquídica modificada com fenólica
B_5	Alquídica modificada com fenólica
B_6	Alquídica modificada com fenólica

3.4.2 — Separação dos fenóis componentes das resinas

Exige a aplicação da identificação cromatográfica em estudo a prévia separação dos fenóis existentes nas resinas. A operação conduz-se, muito simplesmente, submetendo a resina a ensaiar a uma destilação destrutiva que volatiliza os fenóis, que se recolhem por condensação simples. Praticamente, o processo pode executar-se aquecendo uma pequena quantidade de resina num tubo de ensaio munido de um tubo abdutor. Este conduz os gases libertados a um segundo tubo, onde se realiza a respectiva condensação, por contacto directo com as paredes frias de vidro. O processo, embora utilizando meios técnicos rudimentares, mostrou-se bastante eficiente.

3.4.3 — Resultados e conclusões

Nos diferentes ensaios realizados utilizou-se o processo de cromatografia descendente de papel impregnado com dimetilformamida-acetona e os resultados obtidos encontram-se nos quadros 41 e 42.

Os resultados experimentais permitem considerar o método ensaiado como particularmente favorável à identificação de fenóis contidos em resinas, não só pela diferenciação nítida dos respectivos valores R_f , como pelas colorações próprias tomadas pelas manchas cromatográficas (figs. 15 e 16). O processo caracteriza-se, além disso, pela perfeita reprodutibilidade dos respectivos resultados.

Acentua-se ainda que este método resolve o problema de identificação de fenóis em resinas alquídicas modificadas a fenol, cuja solução tem merecido a atenção

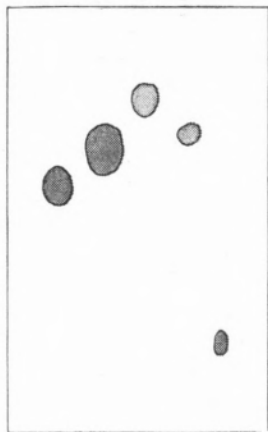


Fig. 15 — Da esq. para a dir.: fenol, m-cresol, o-cresol, bis-fenol A.

Quadro 41

VALORES R_F DE FENÓIS EM RESINAS FENÓLICAS

Solução impregnadora: dimetilformamida-acetona.
 Solvente: ciclo-hexano-acetato de etilo (5:1), saturado de dimetilformamida-água (5:2).
 Revelador: ácido sulfanílico diazotado.
 Papel: Whatman n.º 1.

	Substâncias ensaiadas	Valores R _f	Coloração
Compostos puros	bis-Fenol A	0,05	Amarela
	p-Hidroxidifenilo	0,49	Rosa
	p-Butilfenol terciário	0,77	Roxa
	E ₁ *	0,71-0,55	Amarela e rosa
	E ₄ *	0,67-0,49	Amarela e rosa
Resinas	F ₆	0,76	Roxa
	Viaphen P ₁	0,76	Roxa
	Super-Beckacite RM-254	0,49	Rosa
	R ₆	0,78	Roxa

Obs. * — O bis-fenol decompôs-se em fenóis menos complexos durante a destilação.

de vários autores, e em relação ao qual se ensaiaram diferentes técnicas. A própria espectrofotometria de infravermelhos não teve, neste aspecto, o êxito que se poderia prever.

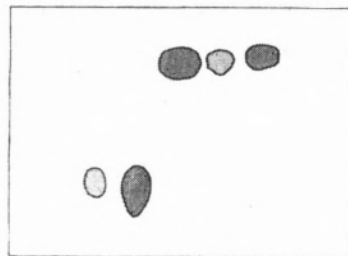


Fig. 16 — Da esq. para a dir.: «Super-Beckacite RM 254», p-fenilfenol «Viaphen P1», p-butilfenol terciário, R-

Quadro 42

VALORES R_F DE FENÓIS EM RESINAS ALQUÍDICAS MODIFICADAS COM FENOL

Solução impregnadora: dimetilformamida-acetona.
 Solvente: ciclo-hexano-acetato de etilo (5:1) saturado de dimetilformamida-água (5:2).
 Revelador: ácido sulfanílico diazotado.
 Papel: Whatman n.º 1.

Resinas	Valores R _f
A ₁₂	0,78
B ₅	0,78
B ₆	0,78
D ₃	0,79
R ₁	0,76

Obs. — Coloração das manchas — roxa.

4 — IDENTIFICAÇÃO DE TINTAS E RESPECTIVAS PELÍCULAS SECAS POR CROMATOGRAFIA

4.1 — INTRODUÇÃO

Constitui o objectivo principal do presente capítulo a aplicação dos métodos cromatográficos, anteriormente estudados, à identificação de tintas e das respectivas películas secas.

Os diferentes ensaios executaram-se sobre um conjunto de tintas cuja designação e composição sumária se apresentam no quadro 43.

Quadro 43

TINTAS ENSAIADAS
(esmaltes)

Designação	Composição do veículo fixo
Alquídica	
1	Resina de ácido isoftálico modificada com maleica e colofônia.
2	Resina ftálica modificada com óleo de soja. Pentaeritritol.
3	Resina ftálica modificada com ácidos gordos de <i>tall oil</i> .
4	Resina ftálica modificada com óleo de linhaça. Pentaeritritol.
6	Resina ftálica modificada com óleo de soja e resina fenólica pura.
Fenólica	
5	Resina formofenólica butilada.

4.2 — IDENTIFICAÇÃO DE TINTAS

4.2.1 — Tintas alquídicas

Efectua-se previamente a extracção do veículo fixo aplicando a mistura solvente habitual (éter etílico, benzeno, metanol, acetona — 10:6:4:1). A separação dos dife-

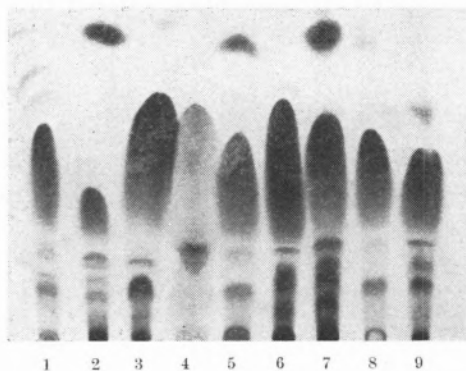


Fig. 17 — 1 — Linoleico, 2 — Linolénico, 3 — Oleico, 4 — Esteárico — Mirístico Palmítico, 5 — Linhaça, 6 — (resina A₇), 7 — Linhaça (esmalte 4), 8 — Soja, 9 — Soja (resina A₈).

Quadro 44
IDENTIFICAÇÃO DE ÁLCOOIS EXTRAÍDOS DE VEÍCULOS FIXOS POR CROMATOGRAFIA DE PAPEL

Solvente: benzeno, n-butanol, piridina e água (1:5:3:3).

Revelador: nitrato de prata a 5 %, neutralizado com hidróxido de amónio.

Papel: Whatman n.º 1

Veículos fixos das tintas	Valores R _f	Tipo de álcool
1	0,44	Glicerol
2	0,44-0,51	Glicerol-pentaeritritol
3	0,46-0,51	Glicerol-pentaeritritol
4	0,46-0,54	Glicerol-pentaeritritol
6	0,44-0,52	Glicerol-pentaeritritol

Obs. — Quantidade aplicada — 0,1 ml.

Quadro 45

IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS EXTRAÍDOS DE VEÍCULOS FIXOS POR CROMATOGRAFIA DE PAPEL

Solvente: cineole, metiletilcetona e ácido fórmico a 53% (50:50:36).

Revelador: nitrato de prata a 50 % e acetona (2:200).

Papel: Whatman n.º 1.

Veículos fixos das tintas	Valores R _f	Tipo de ácido
1	0,89	iso-Ftálico
2	0,77	o-Ftálico
3	0,75	o-Ftálico
4	0,74	o-Ftálico
6	0,74	o-Ftálico

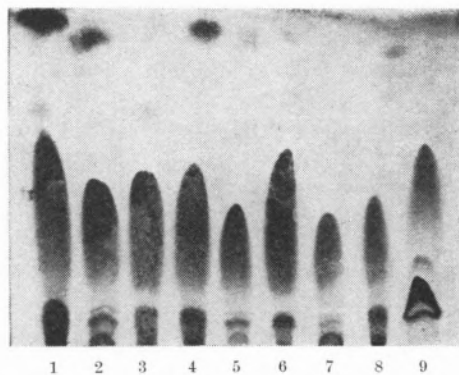


Fig. 18 — 1 — Linhaça (esmalte 4), 2 — Linhaça, 3 — Soja (esmalte 2), 4 — Linhaça (resina A₅), 5 — Soja, 6 — Soja (resina A₂), 7 — Madeira da China, 8 — Linhaça — Madeira da China (resina A₃), 9 — Castor.

rentes constituintes do veículo fixo realiza-se em seguida pelo processo de Kappelmeier, efectuando-se a sua identificação pela aplicação da cromatografia de

Quadro 46

IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GORDOS DOS ÓLEOS EXTRAÍDOS DE VEÍCULOS FIXOS POR CROMATOGRÁFIA EM CAMADA FINA

Placa: sílica gel e sulfato de cálcio (4:1).

Solvente: éter dietílico, éter de petróleo e ácido acético glacial (85:15:1).

Revelador: ácido sulfúrico a 70 %, saturado com dicromato de potássio.

Veículos fixos das tintas	Valores R _f	Tipo de óleo
4	0,86-0,40	Linhaça
2	0,40	Soja
6	0,41	Soja

papel na investigação dos álcoois poli-hídricos e ácidos dibásicos, e de cromatografia em camada fina na investigação dos respectivos componentes.

Os vários resultados obtidos encontram-se agrupados nos quadros 44, 45 e 46, que a seguir se inserem, e apresentam-se nas figs. 17 a 20 alguns dos cromatogramas obtidos na identificação de ácidos gordos.

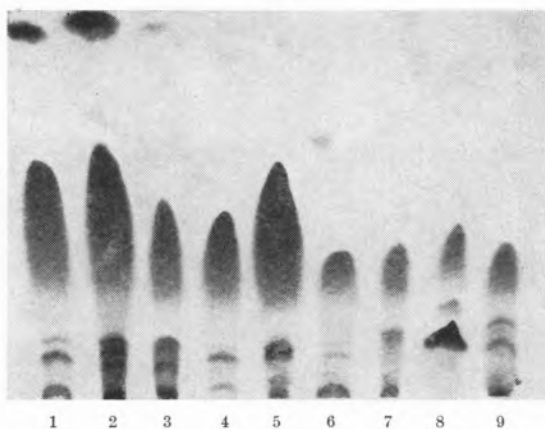


Fig. 19 — 1 — Linhaça, 2 — Linhaça (esmalte 4), 3 — Soja (esmalte 6), 4 — Soja, 5 — Soja (resina A₄), 6 — Madeira da China, 7 — Linhaça — Madeira da China (resina A₉), 8 — Castor, 9 — Castor desidratado

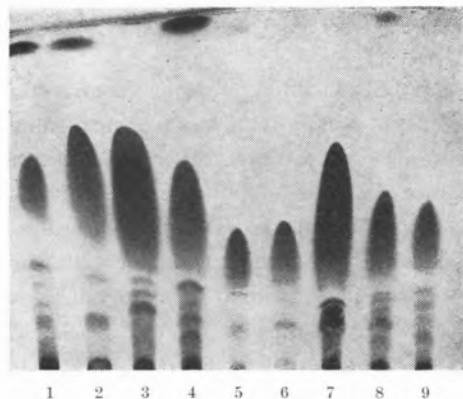


Fig. 20 — 1 — Linolénico, 2 — Linhaça, 3 — Linhaça (resina A₇), 4 — Linhaça (esmalte 4), 5 — Linoleico, 6 — Soja, 7 — Soja (resina A₄), 8 — Soja (esmalte 2), 9 — Soja (esmalte 6).

4.2.2 — Tintas fenólicas

Para aplicação do processo cromatográfico a este tipo de tintas procede-se à extracção do veículo fixo utilizando a mistura solvente habitual. Após a eliminação dos solventes, efectua-se a destilação daquele veículo, conforme a técnica já indicada para a separação de fenóis. A identificação cromatográfica realiza-se de modo análogo ao apontado para as resinas fenólicas, verificando-se pelos resultados obtidos que o método parece oferecer uma certa segurança. No entanto, dado que estes ensaios se reduziram a uma única amostra, de composição não perfeitamente definida, julga-se que será da maior conveniência proceder, futuramente, a uma investigação mais ampla sobre o assunto.

4.3 — PELÍCULAS SECAS DE TINTAS ALQUÍDICAS E FENÓLICAS

A utilização da cromatografia na identificação de películas secas de tintas não é normalmente viável, não obstante, do ponto de vista técnico, tal emprego ser perfeitamente defensável. No entanto, e nos casos correntes da prática, as quantidades de amostra de que normalmente se dispõe não são suficientes para realizar as indispensáveis operações da separação de componentes. Entendeu-se, por isso, que seria mais conveniente para esta investigação o emprego dos métodos espectrofotométricos, pelo que se orientou neste sentido todo o trabalho experimental realizado para a resolução deste problema. Sobre os resultados obtidos se efectuarão, na II parte deste estudo, as necessárias considerações.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para além das conclusões que no decorrer do texto se sublinharam, é importante acentuar as possibilidades que o método estudado apresenta na identificação dos constituintes dos veículos alquídicos e fenólicos. Este aspecto é, em especial, de salientar na investigação de resinas alquídicas modificadas com fenóis, ou das tintas respectivas, em que o método cromatográfico proposto se evidencia particularmente frutuoso. A solução resolve um problema que a bibliografia da especialidade considera revestir-se de alguma dificuldade.

Importa ainda notar que a identificação de óleos nem sempre é resolvida totalmente pelo processo indicado. De qualquer modo, as informações que fornece são sempre de grande utilidade, admitindo-se que a sua aplicação a um maior número de ácidos gordos permitirá um maior desenvolvimento das conclusões respectivas.

Finalmente, em relação às películas secas de tintas, há a notar as dificuldades que a utilização da cromatografia apresenta neste caso. As reduzidas quantidades de amostra de que, em geral, se dispõem neste tipo de análise não permitem o emprego do método.

BIBLIOGRAFIA

1. Kappelmeier, C. P. A., «Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials», Interscience, New York, 1959.
2. Kline, G. M., «Analytical Chemistry of Polymers», vol. 12, partes 1 e 2, Interscience, London, 1959.
3. Lederer, E., «Chromatographie en Chimie Organique et Biologique», Masson, Paris, 1959.
4. Stafford, R. W., Shay, J. F. e Francel, R. J., *Anal. Chem.*, **26**, 657 (1954).
5. Shay, J. F., Killing, S. e Stafford, R. W., *Anal. Chem.*, **26**, 652 (1954).
6. Bergelson, D. L., Dyatlovitskaya, V. E. e Voronkova, U. V., *J. Chromatog.*, **15**, 200 (1964).
7. Firestone, D., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 247 (1963).
8. Fisk, P. M., *Paint Manuf.*, **30**, 93 (1960).
9. Privett, O. S. e Blank, M. L., *Offic. Dig., Federation Soc. Paint Technol.*, **36**, 472 (1964).
10. Fisk, P. M., *Paint Manuf.*, **30**, 12 (1960).
11. Martin, N. W. e Husband, M. R., *Anal. Chem.*, **33**, 840 (1961).
12. Hanson, N. W., *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, **41**, 203 (1958).
13. Payne, H. F., «Organic Coating Technology», vols. 1 e 2, John Wiley & Sons, New York, 1954.

ABSTRACT

Different techniques are used in the identification of alkyd resins, according to the components to be detected: paper chromatography in the case of dicarboxylic and polyhydric alcohols, thin-layer chromatography for the fatty acids of the oily components. As regards phenolic resins, paper chromatography separation following the procedure described yielded very satisfactory results in the identification of phenolic components.



ACTUALIDADES

TECNOLOGIA BIOQUÍMICA

Há quem ignore ainda, no nosso país, este ramo industrial, não lhe reconhecendo o seu devido lugar na Universidade Técnica. Já o exemplo das fermentações demonstra bem que este menosprezo pela Bioquímica na Engenharia não é justificado, e sobretudo num país em cuja economia a fermentação alcoólica tem lugar de importância decisiva. Com efeito, a exportação aumentada dos produtos alcoólicos e seus derivados poderia contribuir, de modo substancial, para a transformação de uma parcela importante da nossa produção agrícola num artigo industrial altamente valorizado.

Há, contudo, outras indústrias bioquímicas e, nomeadamente, enzimáticas. Pode, como se viu já na Primeira Guerra Mundial, dirigir-se para outro rumo a fermentação alcoólica. CARLOS NEUBERG captou com sulfito

um dos seus produtos intermediários, o aldeído acético, que assim já não é reduzido a álcool, sendo hidrogenado, em seu lugar, outro composto intermediário, o aldeído glicérico, com formação de glicerina. Pou-pou-se assim muita gordura.

É verdade que o glicerol se obtém hoje por via petroquímica, o que, no entanto, não quer dizer que o génio humano não possa encontrar novas aplicações técnicas das fermentações. Sejam lembradas a clássica fabricação do ácido acético (vinagre) por oxidação enzimática do etanol, a fermentação láctica das hexoses com isolamento do ácido láctico, etc. Ácido cítrico e outros ácidos igualmente se fabricam hoje por vias análogas como compostos metabólicos produzidos por fermentos. E já se deu no País o primeiro passo para a fabricação de antibióticos, que são produtos do metabolismo de microorganismos.

Ainda há poucos anos se realizou, sob o patrocínio da I.U.P.A.C., um simpósio no Japão sobre a Química dos Enzimas, ocupando-se uma secção de «Enzimas e Indústria». Tratou este simpósio de problemas bioquímicos de produção da caseína (queijo), do malte (cerveja), do amido, etc., sem esquecer as correlações entre as drogas e a acção enzimática dos organismos em causa. A Engenharia Bioquímica, todavia, não se limita à enzimologia tecnológica. São igualmente interessantes outras aplicações biocatalíticas, sobretudo endocrinológicas. Assim, é bem conhecida a indústria da fabricação da insulina a partir do pâncreas, proveniente dos matadouros; porém, apenas pode ser proveitosa desde que seja controlada rigorosamente por técnicos diplomados e especializados. A saúde dos diabéticos depende da sua actividade. É verdade que nem sempre tal indústria, num país pequeno, será económica. É indispensável determinar, a partir do número de cabeças de gado abatido e do número de doentes, os custos e rendimento da produção.

Mas, de qualquer maneira, o Engenheiro Químico na Indústria Bioquímica tem, sem dúvida, funções decisivas a cumprir. A fabricação sistemática dos produtos em causa tem de ser controlada por engenheiros bioquímicos e em todas as suas fases. Evitar-se-iam assim perdas do mercado, conquistar-se-iam novos, mediante o esforço coordenador de diplomados profissionais, que dariam nova orientação onde há muito de improvisação — e às vezes desordem — e que ajudariam, sem dúvida, a inibir fraudes acidentais.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

NÚCLEO DE LISBOA — REUNIÃO DE FEVEREIRO

Aos nove dias do mês de Fevereiro de mil novecentos e sessenta e seis, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. KURT JACOBSONH. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Entrando-se na ordem do dia, o Sr. Presidente deu a palavra à Sr.^a Dr.^a MARIA DEODATA AZEVEDO DE OLIVEIRA, que apresentou uma comunicação intitulada: «Acerca das correlações biocatalíticas entre a vitamina B₁ e a acetilcolina».

Em seguida foram admitidos como sócios os seguintes senhores: Dr.^a MARIA GERTRUDES BULE DA SILVA ABREU BASTOS, Eng.^o JOSÉ MANUEL NASCIMENTO DA CUNHA, Eng.^a MARIA DO ROSÁRIO PROENÇA TORRAL FALCÃO, Dr.^a MARIA DA ASSUNÇÃO LOBO VAZ PATTO, Eng.^o ANTÓNIO BARBOSA DE SOUSA, Dr. ALEXANDRE SIMÃO TOSCANO e estudantes HENRIQUE JOSÉ DA COSTA CASQUINHA, JOSÉ MANUEL ABECASSIS EMPIS, JOÃO FRANCISCO EMAUZ DE VASCONCELOS GUIMARÃES e O MAN PENG.

REUNIÃO DE ABRIL

Aos trinta dias do mês de Abril de mil novecentos e sessenta e seis, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. KURT JACOBSONH, para ouvir uma conferência do Prof. H. N. RYDON, da Universidade de Exeter (Inglaterra), intitulada: «Aspectos actuais da síntese peptídica».

REUNIÃO DE MAIO

Aos três dias do mês de Maio de mil novecentos e sessenta e seis, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências

de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. KURT JACOBSONH, para ouvir uma conferência do Prof. BERNARD PULLMAN, de l'Institut de Biologie Physico-Chimique de Paris, intitulada: «Aspects de la structure électronique des acides nucléiques».

O ENSINO DA QUÍMICA NO MUNDO

Existe uma preocupação mundial com o aperfeiçoamento educacional da Química, estando a discutir-se activamente assuntos como: reforma dos programas, exames, treino de professores e meios para atrair a juventude ao estudo da Química. Os programas de ensino de ciências da UNESCO incluem, entre outros projectos, a publicação de *News Trends in the Teaching of the Basic Sciences* (Novas tendências no ensino das ciências básicas), cujo primeiro volume sobre o ensino da Química está a ser impresso. Neste trabalho foram coligidos e reproduzidos, com autorização dos editores e proprietários de muitas revistas científicas, artigos relacionados com os novos aspectos de apresentação da Química nas escolas, novos tópicos nos cursos de Química, relatórios sobre a reforma dos programas, etc. Só será possível publicar novos volumes com intervalos de dois anos, e, entretanto, propõe-se a permuta das informações, de forma que o trabalho sobre o desenvolvimento educacional na Química possa ser resumido e distribuído aos editores das várias revistas de educação química. Esta proposta foi discutida pelos representantes de cerca de 13 sociedades de Química de todo o mundo, numa reunião recente em Budapeste. Cada país apresentou problemas comuns a todos — a dificuldade em persuadir as crianças das escolas a optar pela Química, o conteúdo dos cursos aos diferentes níveis, os problemas dos cursos de actualização e revisão do treino para professores. Esta permuta tem em vista provocar uma maior circulação da informação sobre os métodos para resolver estes problemas, que estão sendo ensaiados em lugares muito diferentes e afastados. O editor da referida publicação conta também obter reimpressões de artigos do maior número possível de países.

ORGANIZAÇÃO

Vão fazer-se diferentes tentativas para se conseguir esta troca de informações e ideias.

Em primeiro lugar, sugere-se que os secretários das associações que publicam revistas relacionadas, parcial ou totalmente, com o ensino da Química (distinguindo-se dos tópicos de investigação pura) forneçam artigos, que pensem ser de interesse geral, ao secretário do Royal Institute of Chemistry (Dr. R. E. Parker), 30 Russel Square, London, W. C. 1. O material fornecido por este meio será comparado e criticado pelo Dr. E. Cartmell, da Universidade de Southampton, Inglaterra, que é também o editor do *New Trends*, e seguidamente distribuído pela UNESCO.

ASPECTO MUNDIAL

Este primeiro número é principalmente dedicado ao arranque da iniciativa, mas a secção seguinte descreverá algum do material já disponível.

CANADÁ

O Chemical Institute of Canada (48 Rideau Street, Ottawa, 2) forneceu um «Sumário» relativo aos fins e objectivos da educação nas escolas de Ontário, preparado por membros da Chemical Education Division do Instituto. Recomenda que seja dada maior importância ao ensino das ciências nas escolas elementares. A educação completa deve incluir o ensino de ciências e humanidades e o ensino das ciências deve desenvolver:

- i) Aptidão para a resolução de problemas;
- ii) Hábito do pensamento científico;
- iii) Sentido da precisão, habilidade manual e destreza;
- iv) Curiosidade, admiração, imaginação, intuição e objectividade.

Para conseguir estes fins surgem problemas que são referidos em relatórios de muitos países, como sejam:

- i) Material didáctico mais adequado nas escolas e espaço adequado para arrumar e utilizar esse material;
- ii) Experiências significativas com equipamento feito nas próprias escolas elementares;
- iii) Programas mais efectivos para o treino e a revisão do treino de professores — cursos de Verão, etc.;
- iv) Formação de comissões consultivas para encorajar:
 - a) a escrever monografias e livros de texto,
 - b) a importação de bons trabalhos científicos,
 - c) a distribuição de publicações a todos os níveis,
 - d) a formação de novas associações científicas para jovens.

Numa série de artigos publicados na *Chemistry in Canada*, durante 1965, aparecem descrições mais pormenorizadas, relacionadas com a química liceal no Canadá.

FINLÂNDIA

Foi recebido do Dr. S. Kantele, secretário-geral da Sociedade Finlandesa de Química (Suomalaisten Kemistien Seura), um relatório informativo sobre o Ensino da Química nos Liceus Finlandeses. Ele compara os tempos dedicados à Química nos vários graus e correntes didácticas das escolas finlandesas com os de outros países, usando as estatísticas da UNESCO, e sublinha que o Iraque e a Finlândia parecem ser uma excepção no que se refere ao facto de, nesses países, o ensino da Química começar um ano antes do da Física. O tempo reservado à Química é inadequado em certos cursos; de um total de 15 horas por semana, para Química e Física, somente 3 horas são dedicadas à Química. Efectuam-se actualmente várias experiências para aumentar o tempo dedicado à Química, mas a falta de professores tem prejudicado esta iniciativa.

Foi aberto numa escola, com inscrição voluntária, um curso propedêutico de opção de Física e Química, de uma hora por semana (de facto, um período de duas horas em cada quinzena). As lições são dedicadas ao trabalho experimental e não são necessários trabalhos em casa. Foram tratados assuntos como: uso da balança, micrómetros, determinação de densidades,

construção e calibração de um termómetro simples, determinação de pontos de fusão, etc. Deste modo, foram esclarecidos muitos conceitos, antes que começasse o ensino formal da Química e da Física. Estão a ser preparados novos livros de texto, mas a ausência de cursos de actualização adequados, para professores não familiarizados com a Química moderna, enfraquece os esquemas para a reforma.

HUNGRIA

O Dr. I. PAIS, professor de Química do respectivo departamento da Faculdade de Horticultura e Viticultura de Budapeste, escreveu um artigo sobre a «Aplicação de Métodos Modernos no Ensino da Química na Hungria». São discutidas as técnicas programadas de aprendizagem e os meios áudio-visuais e televisão. O autor pensa que a aprendizagem programada não tem uma função proeminente, mas salienta que a utilidade da técnica pode ser grandemente aumentada se for combinada com uma avaliação progressiva e pormenorizada pelo estudante, de uma experiência realizada por ele próprio ou demonstrada pelo professor.

O Serviço de Televisão das Escolas Húngaras tem transmitido desde há dois anos programas de Química. O primeiro ano do curso da escola secundária abrangeu um programa de 18 lições e foi planeado para estudantes adultos ou de classes nocturnas; um outro programa, emitido mensalmente, destina-se aos alunos do grau 7 (13 anos) das escolas públicas. Incluíram-se demonstrações de experiências, que seriam muito complicadas ou caras para um liceu de possibilidades médias. Usam-se filmes para relacionar o estudo académico com a técnica industrial e agrícola. Os desenhos animados são considerados essenciais nos programas de ciências da TV. Usam-se também circuitos fechados de televisão para o treino dos professores. Professores bem preparados dão lições-modelo, que são distribuídas a classes de 30 a 40 professores em treino.

ESTADOS UNIDOS

Um artigo da American Chemical Society relata as actividades educacionais da Associação. Os programas para treino profissional da Química são apreciados por uma comissão que examina também os departamentos que requereram aprovação para os seus cursos de Química, realiza inquéritos periódicos e publica relatórios sobre o treino graduado de Química. A Division of Chemical Education publica uma revista muito conhecida e organiza simpósios sobre os recentes progressos da Química, com interesse especial para os professores. A American Chemical Society concede anualmente um prémio aos professores de Química. Esse prémio é destinado ao vencedor de um concurso para artigos sobre o desenvolvimento de quaisquer novas técnicas ou novas apresentações de um tópico didáctico.

RÚSSIA

O professor Kuznyetsov, vice-presidente da All Union Mendeleef Society, Moscovo, relatou, no encontro em Budapeste

dos secretários e representantes das associações químicas, problemas de educação química existentes na União Soviética. Esses problemas são idênticos aos existentes noutros países, particularmente na dificuldade em persuadir as crianças das escolas a terem interesse pela Química. Verifica-se que as feiras científicas locais e a concessão de prémios para ensaios, etc., são úteis e estimulam o interesse.

INGLATERRA

As actividades educacionais em Inglaterra seguem muito de perto as dos Estados Unidos e Rússia — a publicação de uma revista, a preparação de monografias para professores e a organização de simpósios de revisão. A realização destes simpósios depende grandemente da boa vontade de elementos distintos da investigação, em despendar muito tempo na preparação de uma narrativa do trabalho recente, em forma tal que possa ser compreendido por um professor diplomado há vários anos. Alguns destes simpósios são de um único dia, quando um grupo de uns 200 professores vem ao departamento da Universidade escutar quatro lições e tomar parte nos períodos de discussão. Nestes encontros são tratados temas como o ensino da Química Inorgânica (ou Física, Orgânica ou Prática) ao nível pré-universitário. Outros simpósios são do tipo residencial, durante de cinco a dez dias, o que dá muito mais tempo para discussão das dificuldades da matéria em estudo e métodos de apresentação na escola. Os trabalhos práticos também são muito importantes nestes cursos.

UNESCO

A organização de um projecto-piloto para o ensino da Química na Ásia tem sido objecto da maior preocupação do programa de ensino da UNESCO. Um grupo de 20 professores de Química das Universidades e instituições de preparação de professores de 14 países asiáticos reuniu-se em Banguecoque, num grupo de trabalho, dedicando um ano ao estudo, investigação e trabalho de desenvolvimento de materiais para o ensino da Química. O pessoal e os consultores do grupo foram recrutados entre os responsáveis pelos projectos da reforma do ensino da Química na Ásia, Europa e Estados Unidos. Isto permitiu uma troca de ideias adquiridas em projectos fora da Ásia, tais como, por exemplo, os projectos Nuffield Scheme no Reino Unido e o Chem Study e Chemical Bond Approach nos Estados Unidos. Os membros do grupo de trabalho não só enriqueceram a sua própria experiência na Química moderna, como também reconheceram que uma reforma do *curriculum* e programas periódicos de revisão tornar-se-ão, eventualmente, uma parte normal da vida profissional de um professor. Cada país participante organizou um ou mais grupos nacionais de estudo, que podem abranger professores universitários e de escolas de Química, assim como especialistas de ministérios de educação. Estes grupos recebem e fazem comentários críticos ao material enviado do International Group em Banguecoque e são fornecidas pela UNESCO com livros de texto, guias para professores, manuais de laboratório, filmes e outros materiais de

ensino. Os grupos de estudo são um elo importante entre o grupo de trabalho e o projecto-piloto e os esforços individuais ou de grupo são, em cada país, dirigidos no sentido de se escreverem novos livros de texto, organizarem cursos práticos para professores, ou introduzindo reformas de *curriculum*.

Traduzido de *World View on Chemical Education*, da UNESCO

REUNIÕES INTERNACIONAIS

REUNIÃO DO OUTONO DE 1966 DA CHEMICAL SOCIETY

A Chemical Society realizou uma reunião, em Brighton, na Universidade de Sussex, nos dias 21 e 22 de Setembro de 1966, com o objectivo de apresentar e discutir pequenas comunicações (cerca de setenta e cinco) relacionadas com alguns aspectos da Química.

No programa foram incluídas, por convite, as seguintes conferências:

Inorganic Chemistry — pelo Dr. F. CALDERAZZO
(Cyanamid, Geneva)

Organic Chemistry — pelo Prof. C. A. GROB
(Basle University)

Physical Chemistry — pelo Dr. L. DE MAEYER
(Max Planck Institute Göttingen)

Podem pedir-se informações directamente ao secretário da reunião:

The General Secretary
The Chemical Society
Burlington House
London, W. 1.

G D S — EXPOSIÇÃO EUROPEIA DE CALÇADO

Realiza-se em Dusseldorf, duas vezes por ano, uma Exposição Europeia de Calçado, para apresentação das colecções para as estações de Primavera-Verão e Outono-Inverno.

Presta informações a Câmara de Comércio Alemã em Portugal, Avenida Elias Garcia, 123, 4.º, Lisboa-1, ou Avenida dos Aliados, 211, 5.º, esq., Porto.

JORNADAS FINLANDESAS DE QUÍMICA 1966

No Kemian Keskusliitto, Bulevardi 3, Helsinquia, deverão ter lugar, em Novembro, as Jornadas Finlandesas de Química, 71.ª reunião da Federação Europeia de Engenharia Química.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHYSICAL SEPARATION METHODS IN CHEMICAL ANALYSIS

A Real Sociedade de Química Holandesa organiza este simpósio, que deverá ter lugar em Amsterdão, de 10 a 14 de Abril de 1967.

Durante esta reunião serão apresentadas, por convite, as seguintes comunicações:

1. Chromatography — G. W. A. RIJNDERS (Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)
2. Gel permeation and molecular sieve effects in chromatography
3. Ion exchange chromatography — O. SAMUELSON (Technical University, Göteborg)
4. Zone melting — H. SCHILDKNECHT (University of Heidelberg)
5. Ultracentrifugation of synthetic polymers — H. BENOIT (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg)
6. Macromolecular interactions in gel permeation, electrophoresis and ultracentrifugation — G. A. GILBERT (University of Birmingham)
7. Electrophoresis — H. BLOEMENDAL (University of Nijmegen)

Todas as comunicações serão publicadas no número da *Anal. Chim. Acta* de Maio-Junho, que será enviado a todos os participantes cerca de duas semanas antes do simpósio.

As discussões serão publicadas em suplemento especial e enviadas aos participantes, logo que possível.

Todas as informações podem ser pedidas directamente ao secretário da Comissão Organizadora:

C. L. DE LIGNY
c/o Congress Bureau
St. Agnietenstraat 4
Amsterdam-C., Holanda

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LES PHOSPHATES MINERAUX SOLIDES

Realizar-se-á em Toulouse, de 16 a 20 de Maio de 1967, no Grand Auditorium de la Nouvelle Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse, e patrocinado pela Sociedade Química de França, o Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides.

Os Fosfatos Inorgânicos Sólidos são um dos principais objectivos de pesquisa em diferentes domínios: de facto, as pesquisas neste campo são geralmente feitas pelas Indústrias de adubos fosfatados, ácido fosfórico e fósforo, Indústria electrónica, Medicina e Biologia, especialistas do tratamento de águas, Mineralogia, Agronomia, Física-Química do estado sólido.

A finalidade deste colóquio é reunir e estimular os especialistas destes diferentes domínios para que possam discutir e apresentar problemas que os preocupam. Serão apresentadas várias conferências plenárias e comunicações científicas.

Os temas a apresentar serão os que a seguir se indicam e só são considerados sob o seu aspecto científico:

1. Phosphates naturels (Gisements, Traitements des minerais, Phosphates des os, etc.)
2. Structure des phosphates (polyphosphates, Apatites, Phosphates divers)
3. Phosphates échangeurs d'ions
4. Phosphates catalyseurs
5. Influence des oligo-éléments sur la structure et les propriétés des phosphates — Phosphates luminescents
6. Phosphatation (Structure des couches de phosphatation)
7. Acide phosphorique dans les engrais et les ciments
8. Phosphates dans l'agriculture (Superphosphates, Phosphate bicalcique, etc.)

As conferências e comunicações serão apresentadas em inglês, alemão e francês.

Todas as informações podem ser pedidas directamente a:

Secretariat du Colloque International sur les
Phosphates Minéraux Solides
Departement de Chimie Inorganique
Faculté des Sciences
38, Rue des Trent-Six Ponts
31-Toulouse, França

XXI CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Realizar-se-á em Praga, de 4 a 10 de Setembro de 1967, o XXI Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada, patrocinado pelo Governo da República Socialista Checoslovaca. Este Congresso será precedido pela XXIV Conferência da União Internacional de Química Pura e Aplicada, que se efectuará de 27 de Agosto a 3 de Setembro.

Foram seleccionados três assuntos para serem tratados neste Congresso, em três secções diferentes:

1. Automation in analytical chemistry
2. Toxicological Chemistry
3. Chemistry of nucleic acid components

Além das comunicações a apresentar nestas secções, foram convidados alguns cientistas para proferirem diversas conferências plenárias.

Destacam-se os seguintes:

Na 1.ª Secção:

W. J. BLAEDEL (U. S. A.), A. I. M. KEULEMANS (Holanda), W. KOCH (Alemanha Federal), H. MALISSA (Áustria), L. MEITES (U. S. A.), J. MITCHELL Jr. (U. S. A.) e W. SIMON (Suíça).

Na 2.ª Secção:

R. TRUHAUT (França) e A. SINGERMAN (Argentina)

Na 3.^a Secção:

D. M. BROWN (Inglaterra), J. J. FOX (U. S. A.), H. G. KHORANA (U. S. A.) e N. K. KOCHETKOV (U. R. S. S.).

As comunicações podem ser apresentadas em qualquer língua, mas a Comissão Organizadora pretende que as mesmas sejam proferidas numa língua de conhecimento geral, de preferência o inglês. As conferências serão publicadas no jornal oficial da IUPAC (Pure and Applied Chemistry).

Todas as informações relacionadas com o Congresso podem ser pedidas directamente a: The Chairman, Organizing Committee, XXIst International Congress of Pure and Applied Chemistry, P. O. B. 139 Praha 6, Dejvice, Checoslováquia.

Informações relacionadas com a Conferência a: Dr. RUDOLF MORF, Secretary General of IUPAC, c/o F. HOFFMANN, La Roche and Co., 4002 Basle, Suíça.

PUBLICAÇÕES

THE PHYSICS OF THE MOON AND ITS ENVIRONMENT

Em Junho de 1965, a Royal Society organizou uma discussão sobre este tema, cujo relatório foi agora publicado em volume, ao preço de £ 1.4.0, e pode ser pedido directamente (The Royal Society, Burlington House, Piccadilly, Londodn W.1) ou por intermédio de qualquer livraria ou da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

Foram os seguintes os trabalhos apresentados:

1. Internal structure of the Moon, por S. K. RUNCORN, F.R.S.
2. The shape of the Moon, its internal structure and moments of inertia, por Z. KOPAL
4. Differences in the Moon's moments of inertia, por K. KOZIEL
5. The meteoritic environment of the Moon, por F. L. WHIPPLE
6. Observational evidence of the meteoritic bombardment, por R. C. JENNISON
7. Studies of impact cratering in natural materials, por D. E. GAULT
8. Proton bombardment and the optical properties of the lunar surface, por T. Gold, F. R. S.

9. Electrical conductivity of the Moon's interior solid state physics of the Moon's interior, por S. K. RUNCORN, F.R.S., D. C. TOZER e J. WILSON
10. Observations and possible mechanisms of luminescence phenomena, por J. F. GRAINGER e J. RING
11. Laboratory investigations of meteorite luminescence, por J. E. GEAKE
12. Détermination de la nature du sol lunaire par la polarisation de la lumière, por A. DOLLFUS
14. Physical interpretation of optical thermal radio and radar properties of the Moon's surface, por T. GOLD, F. R. S.
15. Thermal radiation during the lunar night-time, por B. C. MURRAY
16. Observations in the wavelength range 1 to 3 mm, por J. A. BASTIN
21. Study of the Ranger pictures of the Moon, por H. C. UREY, Form. Mem. R. S.
22. The lunar surface and its origin, por G. P. KUIPER
23. The nature of the Moon's surface, por T. GOLD, F. R. S.

NOTES AND RECORDS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON

A Royal Society publica desde 1938 esta revista, a qual de principio se destinava apenas aos membros da Sociedade. O seu desenvolvimento transformou-a, porém, num dos melhores periódicos sobre história da Ciência, contendo artigos escritos por notáveis cientistas e historiadores sobre antigos membros da Royal Society e a sua obra científica. É editada por Sir HAROLD HARTLEY, F. R. S.

Cada volume, anual, é publicado em duas partes, por The Royal Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1, e pode ser pedido a qualquer livraria, à Sociedade Portuguesa de Química e Física ou directamente à Royal Society, ao preço de £ 1.10.0, mais 2s. Od., para correio.

ATTRACTIVE DISLOCATION INTERSECTIONS AND WORK HARDENING IN METALS

A Royal Society publicou este trabalho, da autoria de J. D. BAIRD e B. GALE, do National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, o qual pode ser pedido por intermédio da Sociedade Portuguesa de Química e Física ou directamente à Royal Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1, ao preço de 15 s.

