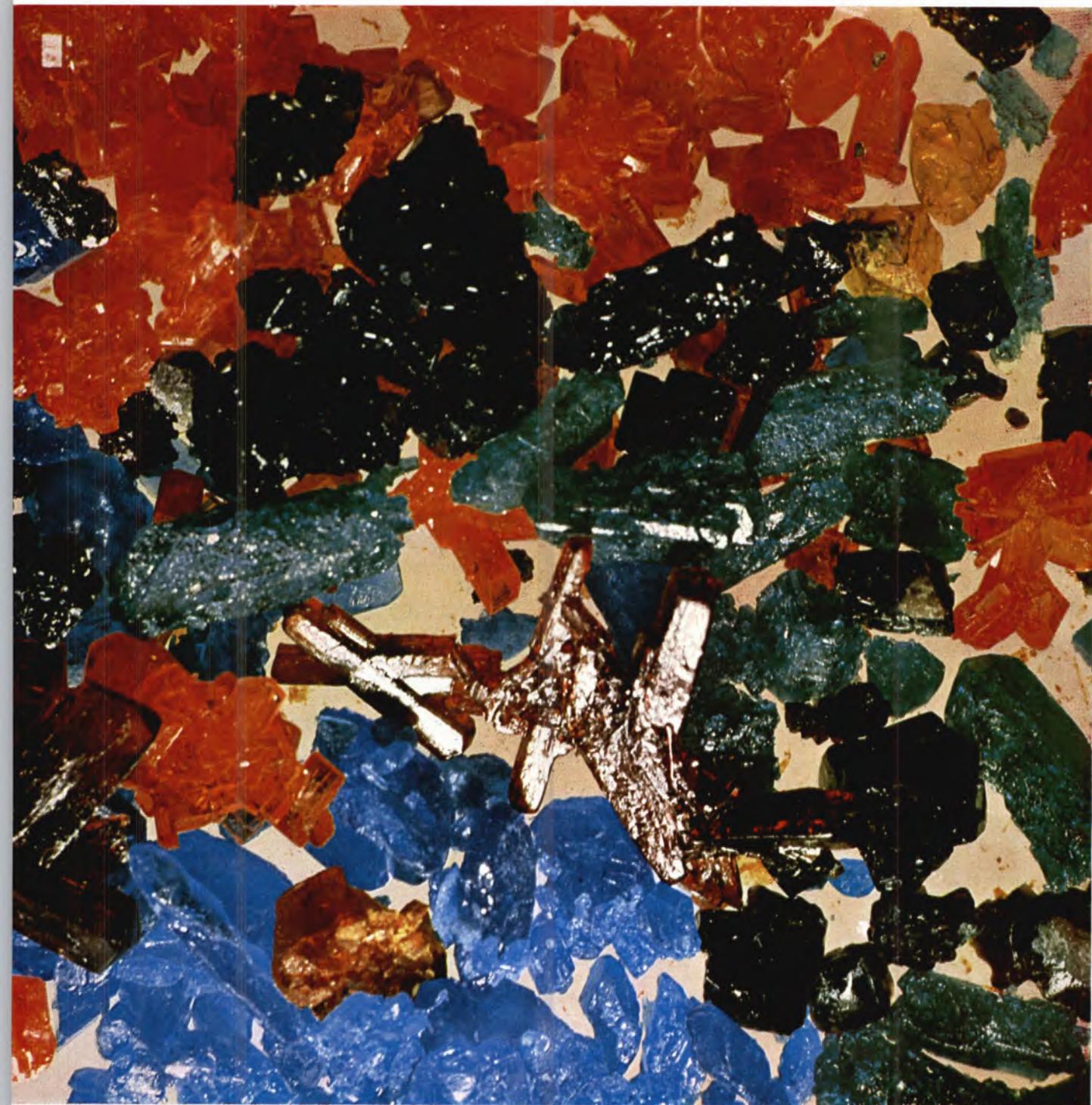




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. 9, N.º 3, pp. 129-192 — 1967



---

## índice

---

MARGARIDA MARIA MADEIRA COSTA	<b>129</b>	DOSEAMENTO DE CINEOL EM ÓLEOS ESSENCIAIS
ANTÓNIO FRANCO DE OLIVEIRA FALCÃO	<b>139</b>	A TRANSIENT HOT WIRE NULL-METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF LIQUIDS
MANUEL CARVALHO MARTINS	<b>147</b>	DOSEAMENTO DA LISINA DISPONÍVEL EM SARDINHAS FRESCAS, CONGELADAS E FARINADAS
ALBERTO FERREIRA DA SILVA MANUEL BESSA RIBEIRO	<b>153</b>	O VINHO DO PORTO — MARCA DE ORIGEM E A SUA DEFESA
MANUEL RASQUILHO RAPOSO	<b>157</b>	O ÁLCOOL INDUSTRIAL EM PORTUGAL
F. GONÇALVES F. BARREIRA	<b>159</b>	<i>Nota</i> DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM VISCOSÍMETROS CAPILARES
J. M. PEIXOTO CABRAL	<b>161</b>	ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO ( $n$ , $\gamma$ ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV)
		<i>Actualidades</i>
KURT JACOBSON	<b>184</b>	ACERCA DA ORIGEM DA ATMOSFERA OXIDANTE
		<i>Noticiário e Informações</i>
	<b>185</b>	SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
	<b>186</b>	REUNIÕES INTERNACIONAIS
	<b>191</b>	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. INÉS 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  
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.  
NITRATOS DE PORTUGAL  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA  
AMONÍACO PORTUGUÊS  
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS  
FIRESTONE PORTUGUESA  
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.  
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

---

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

## resumos

### DOSEAMENTO DE CINEOL EM ÓLEOS ESSENCIAIS

COSTA, Margarida M. Madeira

Rev. Port. Quím., 9, 129, (1967) (em português)

*Estuda-se um método espectrofotométrico para doseamento do cineol, pelo interesse da sua determinação na análise de óleos essenciais. Utilizam-se dois reagentes complexantes, escolhendo-se aquele com o qual se obtiveram melhores resultados, e estudam-se as interferências de compostos normalmente presentes nos óleos essenciais.*

### A TRANSIENT HOT WIRE NULL-METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF LIQUIDS (APLICAÇÃO DO MÉTODO DO FIO AQUECIDO À DETERMINAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS)

FALCÃO, António Franco de Oliveira

Rev. Port. Quím., 9, 139, (1967) (em inglês)

*Calcula-se a relação entre as condutibilidades térmicas de dois líquidos, utilizando um aparelho constituído fundamentalmente por uma ponte de Wheatstone, com duas células e um galvanómetro de zero. A relação entre as condutibilidades é calculada em função das resistências eléctricas da ponte e dos comprimentos e coeficientes de variação da resistência com a temperatura dos fios aquecidos. Este método permite obter resultados relativamente rigorosos com equipamento simples e pouco dispendioso. Apresentam-se os valores obtidos com tolueno e glicerina.*

## nota

### DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM VISCOSÍMETROS CAPILARES

GONÇALVES, F., BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 9, 159, (1967) (em português)

### DOSEAMENTO DA LISINA DISPONÍVEL EM SARDINHAS FRESCAS, CONGELADAS E FARINADAS

MARTINS, Manuel Carvalho

Rev. Port. Quím., 9, 147, (1967) (em português)

*Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.*

### O VINHO DO PORTO MARCA DE ORIGEM E A SUA DEFESA

SILVA, Alberto Ferreira da, RIBEIRO, Manuel Bessa

Rev. Port. Quím., 9, 153, (1967) (em português)

*Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.*

### O ÁLCOOL INDUSTRIAL EM PORTUGAL

RAPOSO, Manuel Rasquilho

Rev. Port. Quím., 9, 157, (1967) (em português)

*Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.*

### ESTUDOS DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, $\gamma$ ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV)

CABRAL, J. M. Peixoto

Rev. Port. Quím., 9, 161, (1967) (em português)

*Faz-se a revisão dos resultados obtidos pelo autor no estudo dos efeitos químicos da reacção (n,  $\gamma$ ) em cristais de  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{IrCl}_6$  e  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ . Além dos resultados já relatados numa série de artigos referidos na bibliografia, incluem-se outros ainda não publicados. Ensaio de irradiação de soluções aquosas de  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , com raios  $\gamma$  duma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , provaram que o anião  $\text{IrCl}_6^{3-}$  é oxidado durante a irradiação, dando lugar ao anião  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . Ensaio de electroforese efectuado com soluções de  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  não irradiado, em HCl 0,01 N, aquecidas a 100°C, em vaso fechado, durante 6 dias, revelaram a presença de 2 complexos catiónicos, muito provavelmente as espécies  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$  e  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ .*

## résumés

### DETERMINAÇÃO DE CINEOL EM ÓLEOS ESSENCIAIS (DOSAGE DU CINEOL DANS LES HUILES ESSENTIELLES)

COSTA, Margarida M. Madeira

Rev. Port. Quím., 9, 129, (1967) (en portugais)

*On a étudié une méthode spectro-photométrique pour le dosage de cineol, en raison de l'intérêt présenté par sa détermination lors de l'analyse des huiles essentielles. Deux réactifs complexes ont été utilisés dont on a choisi celui qui permettait d'obtenir les meilleurs résultats. On a étudié les interférences des composés généralement présents dans les huiles essentielles.*

### A TRANSIENT HOT WIRE NULL-METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF LIQUIDS (APPLICATION DE LA METHODE DU FIL CHAUFFE A LA DETERMINATION DE LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE DES LIQUIDES)

FALCÃO, António Franco de Oliveira

Rev. Port. Quím., 9, 139, (1967) (en anglais)

*Les relations entre les conductibilités thermiques de deux liquides sont calculées au moyen d'un appareil constitué essentiellement d'un pont de Wheatstone, avec deux cellules et un galvanomètre de zéro. La relation entre les conductibilités est calculée en fonction des résistances électriques du pont et des grandeurs et coefficients de variation de la résistance avec la température des fils chauffés. Cette méthode permet d'obtenir des résultats relativement rigoureux avec un équipement simple et peu onéreux. On présente les valeurs obtenues avec le toluène et la glycérine.*

## note

### DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM VISCOSÍMETROS CAPILARES (DETERMINATION DE LA VISCOSITÉ DE LIQUIDES AVEC DES VISCOSIMETRES CAPILAIRES)

GONÇALVES, F., BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 9, 159, (1967) (en portugais)

Rev. Port. Quím., 9, (1967)

### DOSEAMENTO DA LISINA DISPONÍVEL EM SARDINHAS FRESCAS, CONGELADAS E FARINADAS

MARTINS, Manuel Carvalho

Rev. Port. Quím., 9, 147, (1967) (en portugais)

*Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association International d'Expertise Chimique.*

### O VINHO DO PORTO MARCA DE ORIGEM E A SUA DEFESA

SILVA, Alberto Ferreira da, RIBEIRO, Manuel Bessa

Rev. Port. Quím., 9, 153, (1967) (en portugais)

*Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association International d'Expertise Chimique.*

### O ÁLCOOL INDUSTRIAL EM PORTUGAL

RAPOSO, Manuel Rasquilho

Rev. Port. Quím., 9, 157, (1967) (en portugais)

*Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association International d'Expertise Chimique.*

### ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, $\gamma$ ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV) (ÉTUDE DES EFFETS CHIMIQUES DE LA REACTION (n, $\gamma$ ) DANS DES CRISTAUX DE HEXACHLOROIRIDATE (IV))

CABRAL, J. M. Peixoto

Rev. Port. Quím., 9, 161, (1967) (en portugais)

*On discute les résultats obtenus lors de l'étude des effets chimiques de la réaction (n,  $\gamma$ ) dans des cristaux de  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{IrCl}_6$  et  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ . En plus des résultats parus dans une série d'articles cités dans la bibliographie, on présente d'autres non encore publiés. Des essais d'irradiation de solutions aqueuses de  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , avec le rayonnement  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$ , ont montré que l'anion  $\text{IrCl}_6^{3-}$  est oxydé à  $\text{IrCl}_6^{2-}$  lors de l'irradiation. Des essais d'electrophorese effectués sur des solutions en milieu  $\text{HCl}$  0,01 N de  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  non irradié, chauffées en vase clos pendant 6 jours à 100°C, ont mis en évidence la présence de 2 complexes cationiques, très probablement  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$  et  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ .*

## abstracts

### DETERMINAÇÃO DE CINEOL EM ÓLEOS ESSENCIAIS (CINEOL DETERMINATION IN ESSENTIAL OILS)

COSTA, Margarida M. Madeira

Rev. Port. Quím., 9, 129, (1967) (in Portuguese)

*A spectrophotometric method for cineol determination in essential oils is studied. Two chelating agents are used, the one giving the best results being chosen. The interferences of compounds normally present in the essential oils are studied as well.*

### A TRANSIENT HOT WIRE NULL-METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF LIQUIDS

FALCÃO, António Franco de Oliveira

Rev. Port. Quím., 9, 139, (1967) (in English)

*The relation between the thermal conductivities of two liquids is determined with a Wheatstone bridge with two cells and a null-galvanometer. This relation is calculated as a function of the electrical resistances of the bridge and the hot wires lengths and temperature resistance coefficients. A relatively good accuracy can be obtained with little and inexpensive equipment. Results obtained with toluene and glycerine are reported.*

## note

### DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM VISCOSIMETROS CAPILARES (DETERMINATION OF THE VISCOSITY OF LIQUIDS WITH CAPILAR VIS- COSIMETERS)

GONÇALVES, F., BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 9, 159, (1967) (in Portuguese)

### DOSEAMENTO DA LISINA DISPONÍVEL EM SARDINHAS FRESCAS, CONGELADAS E FARINADAS

MARTINS, Manuel Carvalho

Rev. Port. Quím., 9, 147, (1967) (in Portuguese)

*Presented at the 7<sup>th</sup> Congress of the International Association of Chemical Experts.*

### O VINHO DO PORTO MARCA DE ORIGEM E A SUA DEFESA

SILVA, Alberto Ferreira da, RIBEIRO, Manuel Bessa

Rev. Port. Quím., 9, 153, (1967) (in Portuguese)

*Presented at the 7<sup>th</sup> Congress of the International Association of Chemical Experts.*

### O ÁLCOOL INDUSTRIAL EM PORTUGAL

RAPOSO, Manuel Rasquilho

Rev. Port. Quím., 9, 157, (1967) (in Portuguese)

*Presented at the 7<sup>th</sup> Congress of the International Association of Chemical Experts.*

### ESTUDOS DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO ( $n, \gamma$ ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV) (CHEMICAL EFFECTS OF ( $n, \gamma$ ) REACTION IN HEXACHLOROIRIDATE (IV) CRYSTALS)

CABRAL, J. M. Peixoto

Rev. Port. Quím., 9, 161, (1967) (in Portuguese)

*The results of the author's experimental investigations on chemical effects associated with the ( $n, \gamma$ ) reaction in  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{IrCl}_6$  and  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  crystals are reviewed. In addition to the data already reported in a series of articles listed in the references, some new results are included.  $\gamma$ -irradiations of fresh  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solutions in 0.01 N HCl have shown that the  $\text{IrCl}_6^{3-}$  is oxidised to  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . Electrophoreses carried out with solutions of non-irradiated  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 0.01 N HCl, heated at 100°C in a closed vessel, for 6 days, have indicated the presence of 2 cationic species, very likely  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$  and  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ .*

---

# SULZER

---

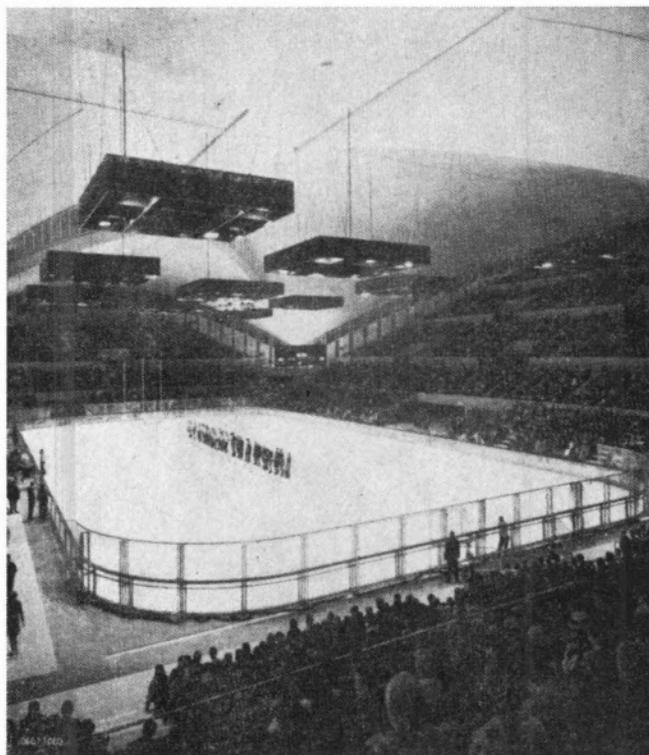
## GRENOBLE

X Jogos Olímpicos de Inverno  
1968

Depois de Innsbruck em 1964, a SULZER executou também as pistas de gelo artificial de GRENOBLE.

---

O novo estádio de gelo com as abóbadas em consola oferece a 12.000 espectadores uma vista ampla sobre a superfície de gelo.



---

O aquecimento e a ventilação do estádio de gelo de GRENOBLE foram também executados pela **SULZER**

---

# “AMONIACO PORTUGUÊS”, S.A.R.L.



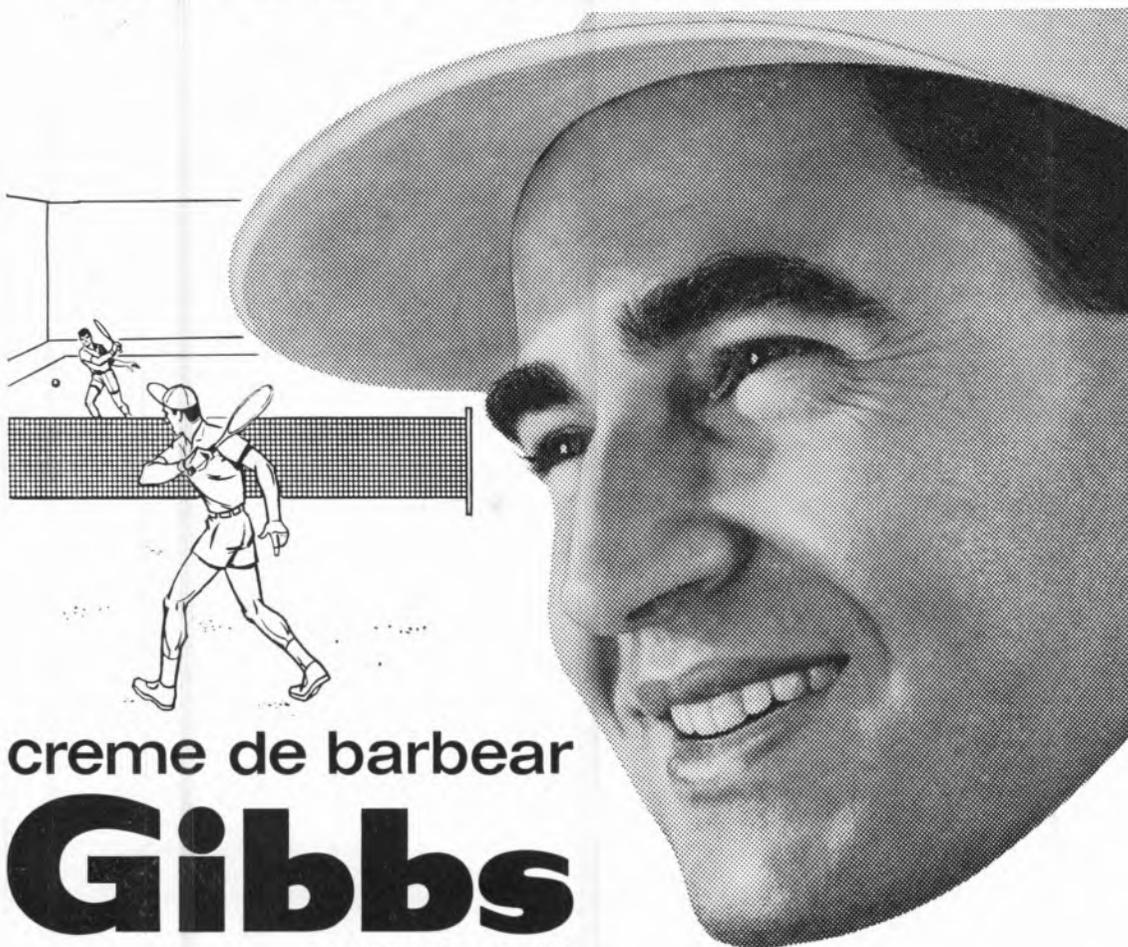
Estas são as Instalações fabris de «AMONIACO PORTUGUÊS», S.A.R.L., em Estarreja, onde desde Fevereiro de 1952 até ao fim de Junho de 1968 se produziram cerca de 1 250 000 toneladas de

## SULFATO DE AMÓNIO

*O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.*

Além do benefício resultante para a Economia Nacional de terem ficado em Portugal divisas que antes eram drenadas para o estrangeiro, acresce que mais de 170 000 toneladas do consagrado fertilizante azotado foram exportadas, nomeadamente para Espanha, Vietnam, Chipre, Inglaterra, Zâmbia, Marrocos, Líbano, Jordânia, Turquia, Iraque, Síria e Irlanda, com a conseqüente entrada dos correspondentes cambiais.

# Especial para a barba dura



creme de barbear

# Gibbs

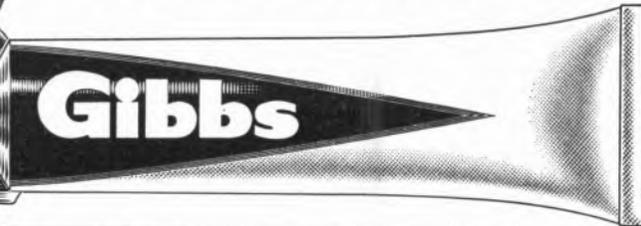
COM G-11



**Gibbs** amacia a barba. Mesmo a barba mais dura cede facilmente com esta espuma abundante e espessa.

**Gibbs** permite-lhe escanhoar perfeitamente. Tão perfeitamente que fica bem barbeado durante todo o dia.

**Gibbs** contém G-11, o anti-séptico que protege a saúde da sua pele.



**Gibbs**

PREÇO 15\$00

LEVER 63-08-04

**EQUIPAMENTO DE VÁCUO**

Bombas rotativas, difusoras, de adsorção e de «getter», Criobombas.  
Instrumentos de medida de vácuo, mecânicos, de mercúrio e electrónicos. Vacuostatos, Do-seadores.  
Válvulas, acessórios de tubagem, recipientes, campânulas, passadores de corrente, buçins, rótulas, juntas, óleos e massas para vácuo. (Deste tipo de equipamento, mantemos um «stock» que nos permite entregas imediatas e assistência técnica).

**APARELHOS**

Recipientes, permuta-  
dores de calor, vál-  
vulas e outra apare-  
lhagem em tântalo,  
titânio e zircónio para  
líquidos agressivos.

**ANÁLISES — CONTROLE**

Aparelhos para análises de gases em metais por processo cromatográfico.  
Diversos tipos de espectrómetros de massa para análises de pressões parciais na investigação e também no controle de reacções por observação contínua de uma zona de espectro. Aparelhos para medida de superfície em corpos porosos.  
Aparelhos para detecção de fugas em sistemas de pressão e vácuo.

**LIOFILIZAÇÃO — SECAGEM**

Alguns exemplos de produtos liofilizados: Preparações de histologia, histoquímicas e de culturas para microscopia electrónica, micro-radiografia e auto-radiografia.

Culturas bacterianas, meios de cultura, vírus, antitoxinas, fermentos, anticorpos, vacinas, hormonas, vitaminas, antibióticos, extractos hepáticos, tecidos de transplantações (artérias, ossos, tecidos nervosos e do sistema visual, pele), plasma sanguíneo, preparações de grupos sanguíneos, leite materno, soros, preparações albuminosas.

Café, chá, laticíneos diversos, culturas para fabricação de Yogurt, sopas em pó e produtos dietéticos e infantis, camarões e outros produtos da pesca, frutas, sumos, aromatizantes, legumes.

Pigmentos de grão muito fino, compostos sensíveis (explosivos), assim como substâncias muito porosas.

Além de instalações de liofilização, a nossa representada fornece, evidentemente, instalações para secagem sob vácuo (ou só os grupos de bombagem), amplamente utilizadas na indústria química, farmacêutica, de produtos alimentares e de plásticos.

**METALURGIA**

Todas as aplicações de técnicas de alto vácuo e de atmosferas inertes na metalurgia, nomeadamente:

Desgasificação de aços segundo diversos processos (na colher, durante o vazamento, em câmara separada).

Fornos de arco de fusão com eléctrodo permanente ou consumível.

Fornos de indução para fusão, sinterização e tratamentos térmicos.

Vazamento sob vácuo para peças de precisão. (Joalheria, Bijuteria, pás de turbinas, etc.). Refinação de metais (cobre, zinco, chumbo, metais raros).

Fornos com aquecimento por resistências para fusão, sinterização, recozimentos brilhantes, soldaduras e para as mais altas temperaturas.

Fornos de bombardeamento electrónico para fusão, refinação em zona, soldadura, etc.

Máquinas para soldadura profunda, sistema Heraeus-Hamilton (sob vácuo, atmosfera inerte ou ambiente) para solução dos mais difíceis problemas de soldadura e grandes séries.

**DESTILAÇÃO — SUBLIMAÇÃO**

Instalações laboratoriais e industriais para destilação de substâncias sensíveis a altas temperaturas, por exemplo para: Produção de concentrados de monoglicerina.

Separação dos ácidos gordos existentes em óleos e ceras vegetais.

Destilação de produtos farmacêuticos finais ou intermédios, como por exemplo vitaminas A, D e E ou amins e amidas, hormonas, óleos de café.

Destilação de alcoóis superiores, ésteres, lanolina, ácidos gordos e seus derivados, Tall-oil.

Produção de óleos essenciais e de sesquiterpenos, assim como de concentrados de piretro.

Destilação de inibidores de oxidações, silicões, hidrocarbonetos halogenados, corantes, óleos secantes, desendurecedores, óleos de impregnação e vernizes.

Desgasificação e destilação de diversos produtos da indústria de plásticos, como sejam, por exemplo ésteres dos ácidos adípico, ftálico e sebáceo. Ésteres do álcool alílico e peróxidos orgânicos.

Instalações de sublimação para purificação de produtos de alto ponto de fusão, como exemplo o ácido salicílico, antroquinona, benzantrona.

**DESGASIFICAÇÃO — DOSAGEM — IMPREGNAÇÃO — VAZAMENTO — METALIZAÇÃO**

Equipamento para enchimento de unidades frigoríficas, sistemas hidráulicos, instrumentos, tubos electrónicos.

Equipamento para fabrico de peças em resinas sintéticas, transformadores, condensadores, semicondutores, vidros reflectores de calor, metalização de peças de óptica, materiais de embalagem e revestimento, circuitos eléctricos de camada fina e circuitos integrados.

Cadmiagem de parafusos e outras peças pequenas. Metalização de acessórios em plástico ou metálicos para a indústria de automóveis, brinquedos, bijuterias, escalas, letreiros para aparelhos electrodomésticos, etc.

**CRIO TÉCNICA — ULTRA VÁCUO**

Investigação no campo das baixas temperaturas.

Válvulas e acessórios de tubagem metálicos gases liquefeitos.

Equipamento para recuperação de hélio.

Postos de bombagem e aparelhagem de medida para ultra vácuo.

Simuladores espaciais.

Instalações para física dos plasmas.

Válvulas e aparelhagem para manuseamento de para desgasificação a altas temperaturas.

**ENERGIA NUCLEAR**

Instalações de preparação, alimentação e regulação de combustíveis para reactores, sistemas de eliminação de materiais radioactivos, aceleradores de partículas, caixas de luvas, manipuladores, câmaras de radiações, câmaras de hidrogénio líquido (ou outros produtos) para estudo de partículas, recipientes e aparelhagem em ligas de Zircónio e outros materiais.

Projectos de Institutos ou Departamentos de Investigação.

ROSSIO, 3, 3.º

L I S B O A - 2

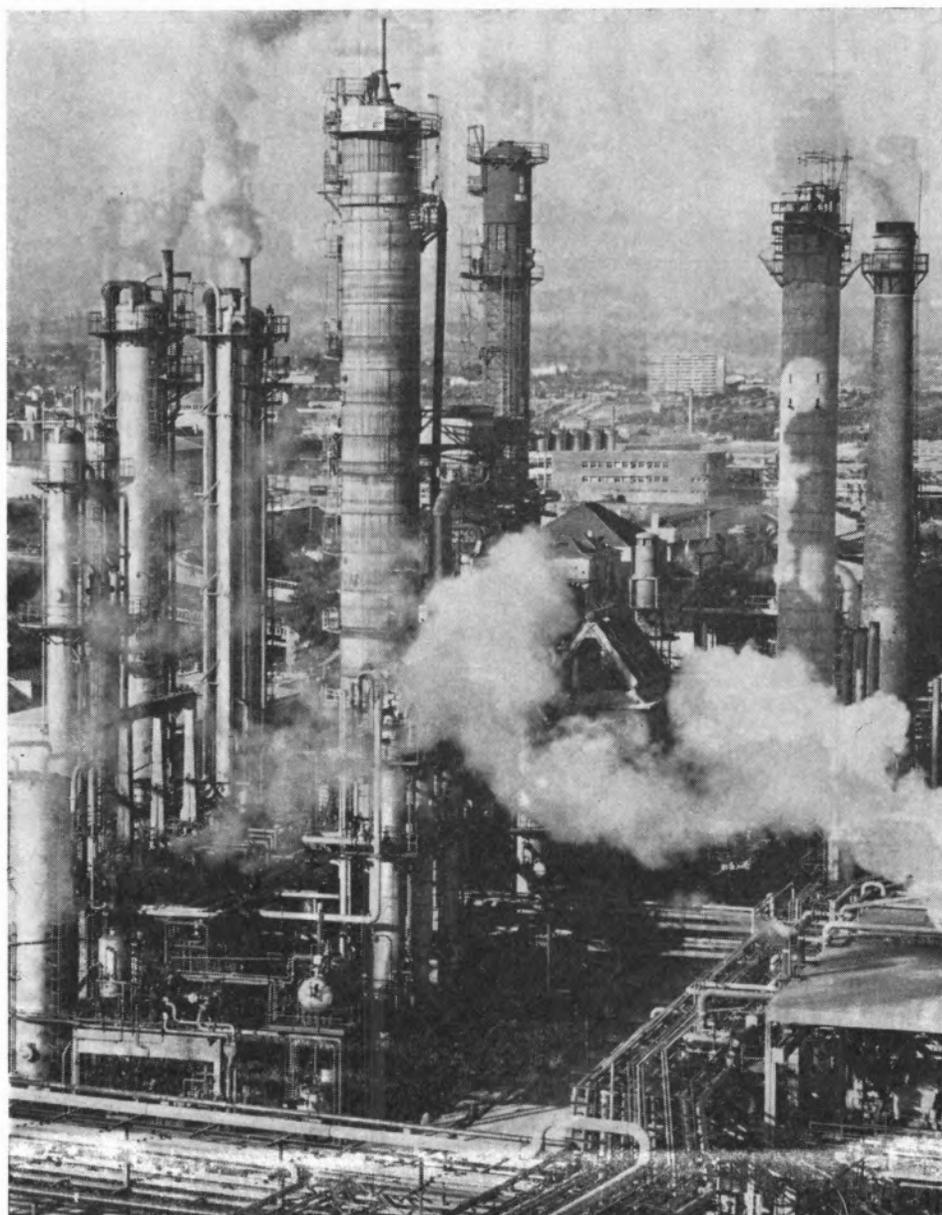
**SOCIEDADE ZICKERMANN**

S. A. R. L.

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista Parcial  
das Unidades  
de Produção  
e Purificação  
de Gás de Síntese*

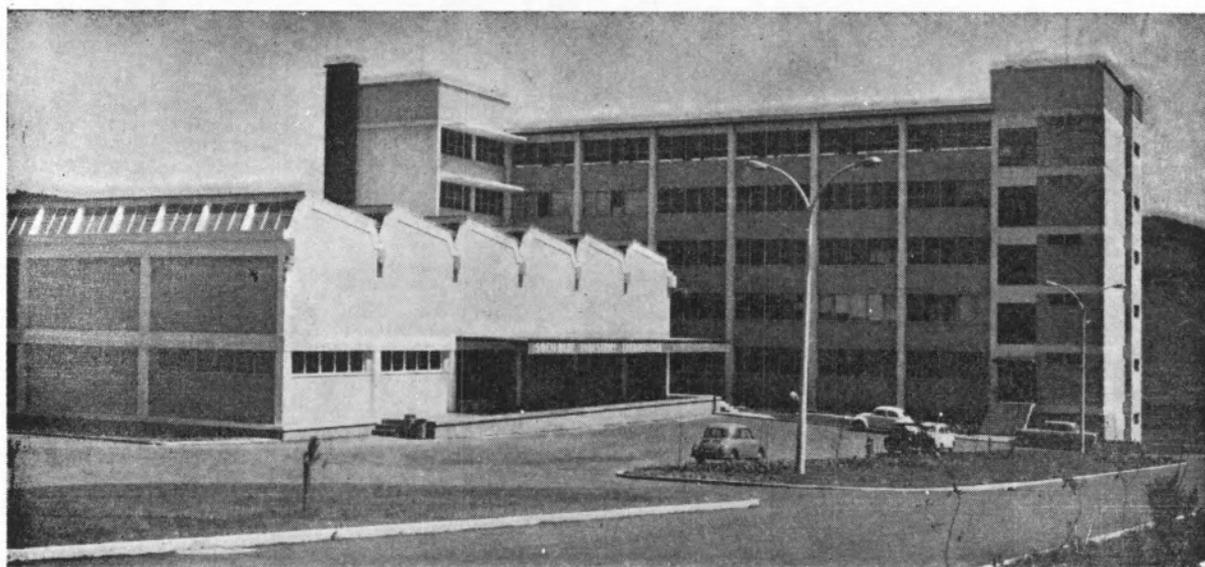
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

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

# 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;

★

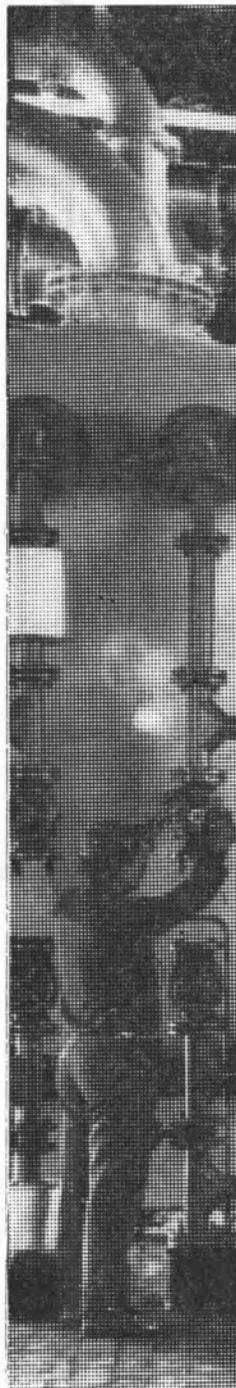
como adjuvante do dodecilbenzeno-sulfonato  
de sódio, para a preparação de detergentes;

★

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

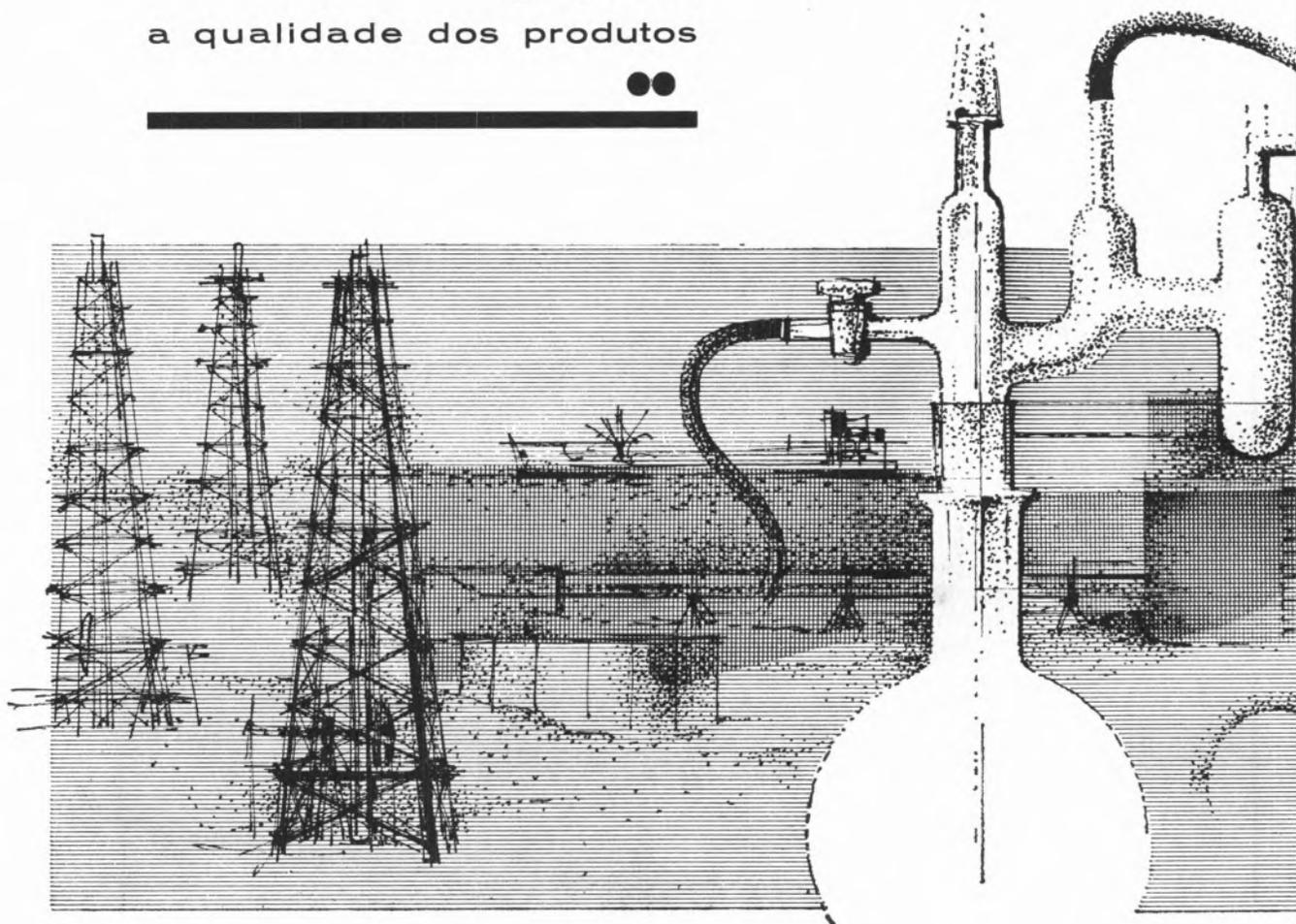
---

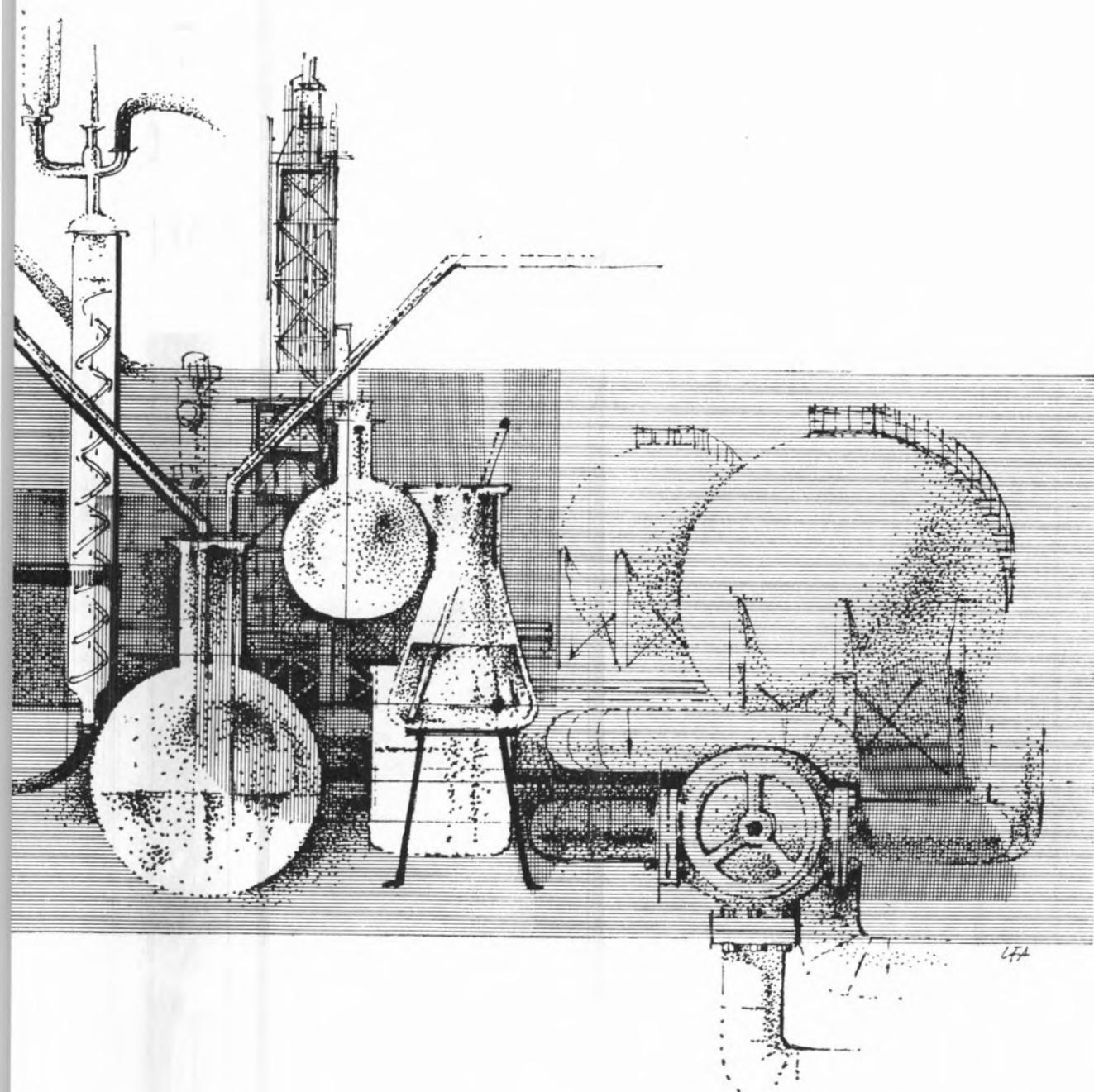
●●

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

●●

---



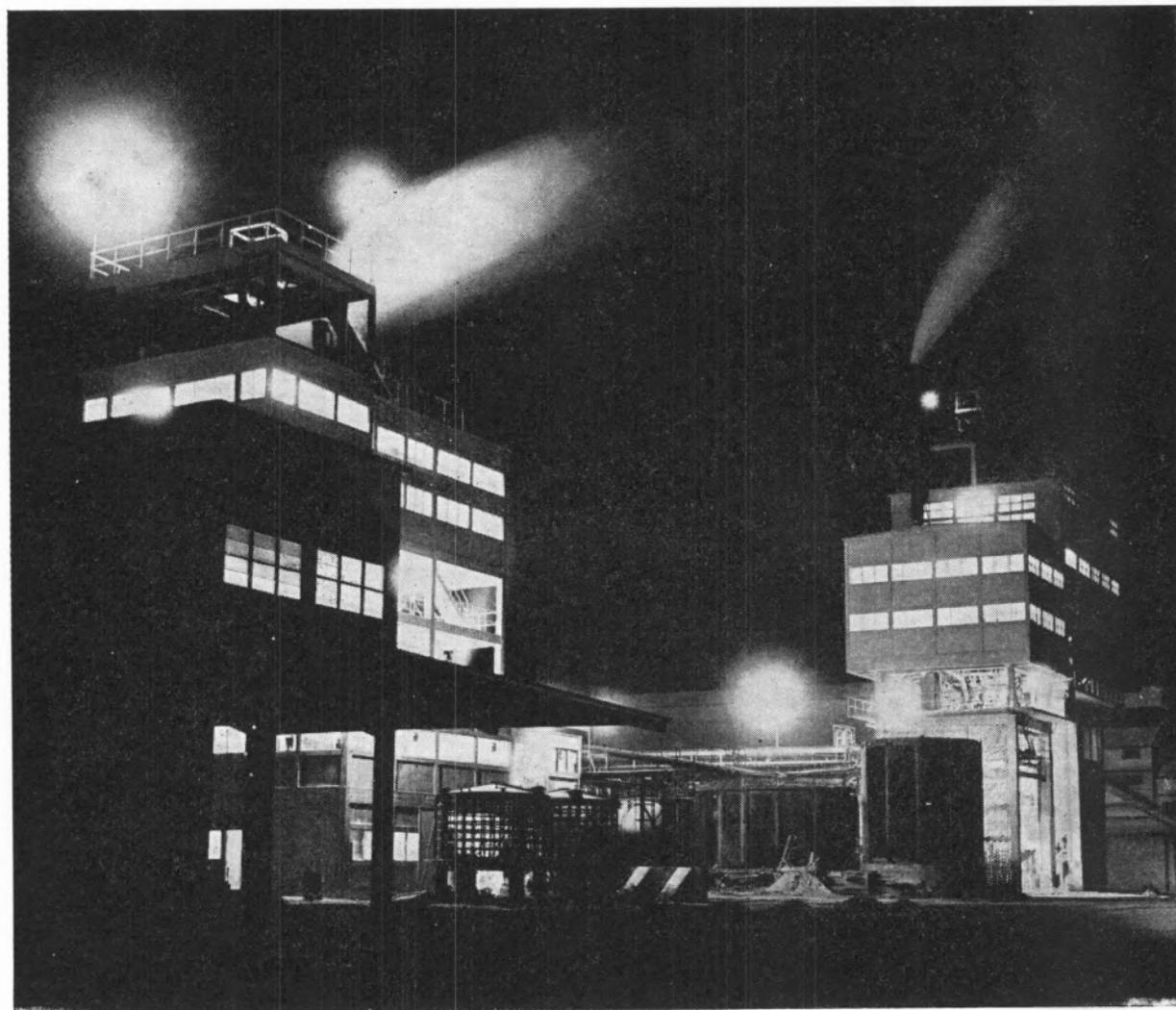


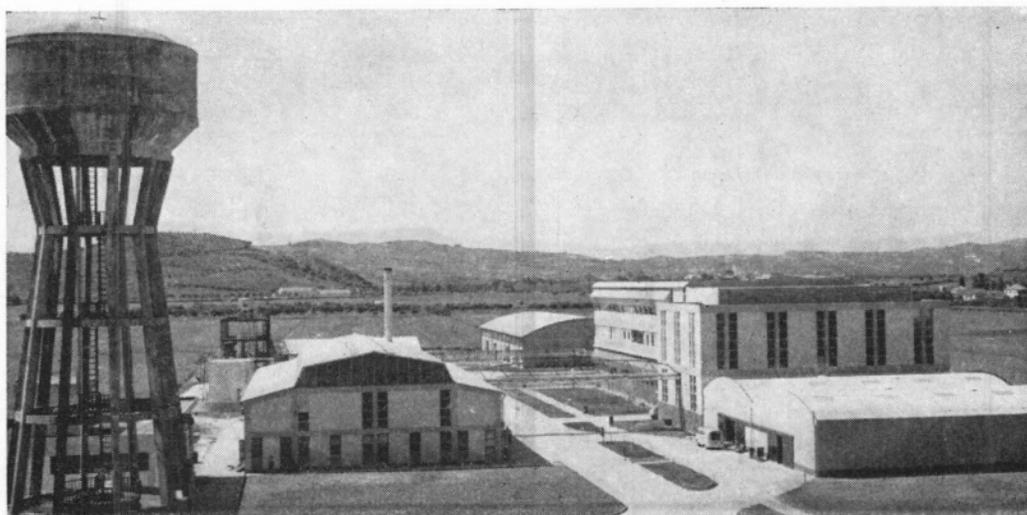
# SACOR



# "SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO  
AO SERVIÇO DA  
LAVOURA NACIONAL





**COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS, S.A.R.L.**

**Fabrico de Antibióticos  
(Matéria-Prima)**

**Produção de Especialidades Farmacêuticas**

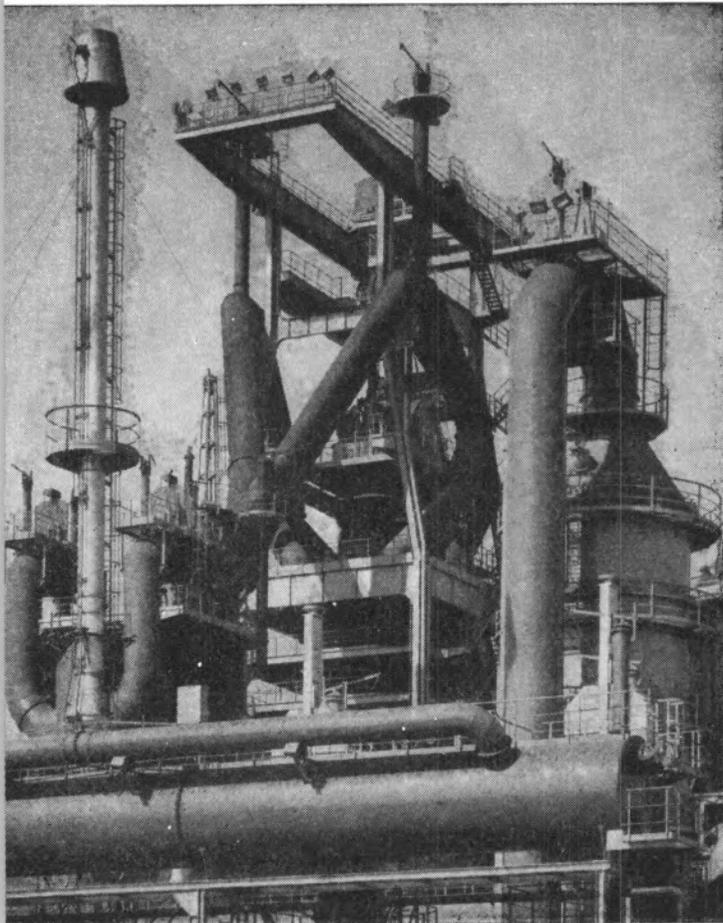
**Fornecimento de Sub-Produtos para  
Alimentação Animal**

**INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO  
ATRAL-CIPAN**

**FÁBRICA** — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 9 11 20/1

**ESCRITÓRIOS** — ESTRADA DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA 4 — TEL. PPC 70 01 81

**END. TELEG. — CIPAN**



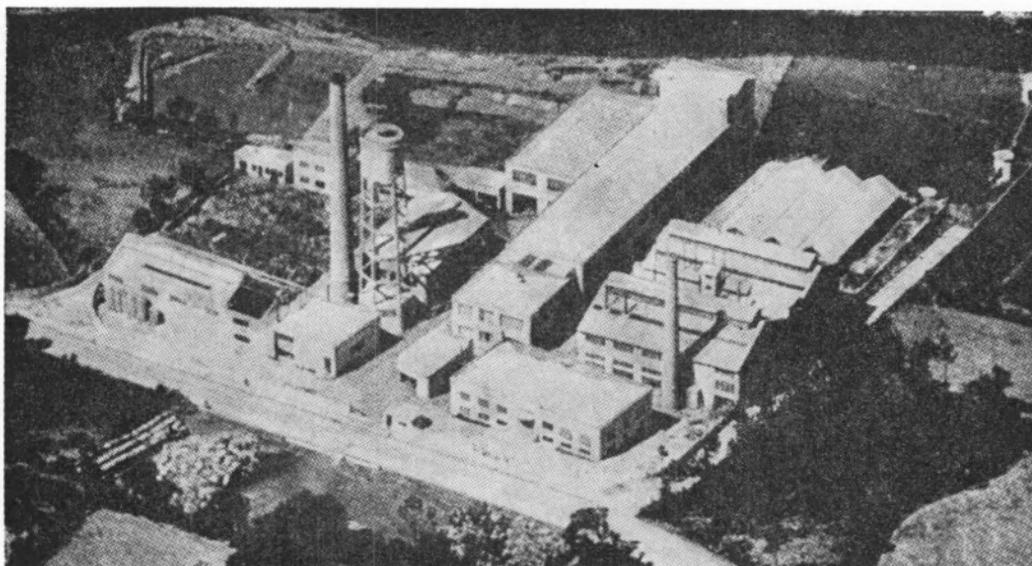
## **aço português produtos siderúrgicos**





**SIDERURGIA  
NACIONAL S. A. R. L.**

**RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA**



## 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

---

# MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

*uma nova indústria nacional*

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

## **CARBONETO DE TUNGSTÊNIO e todas as suas aplicações**

produtos

**palbit**

*um sinónimo de alta qualidade*

---

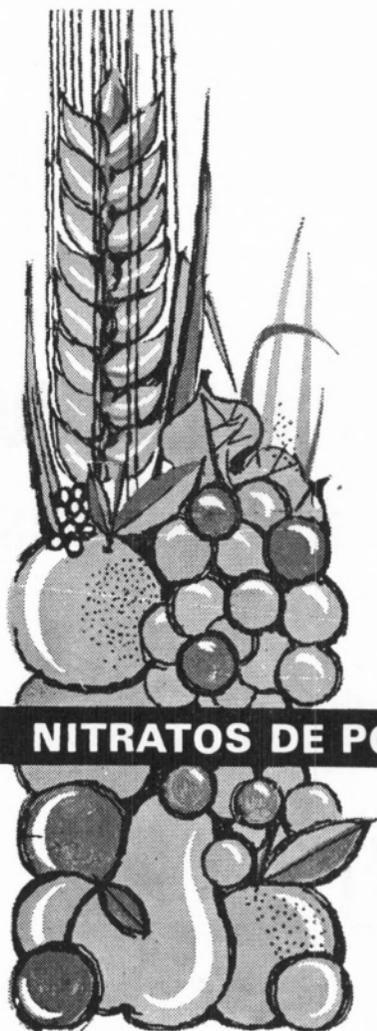
BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO  
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS  
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM  
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÊNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

---

# NITRATOS DE PORTUGAL

S. A. R. L.

**Rua dos Navegantes, 53-2.º**  
**LISBOA**



**NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.**

Fabricam, distribuem e exportam:

NITROLUSAL a 20,5% e 26% de azoto

NITRATO DE CÁLCIO a 15,5% de azoto

NITRATRÊS — Complexo ternário 15.10.12

NITRAPOR — Complexo binário 20.0.18

e

Complexo binário 25.10.0



Os adubos das boas colheitas!

# Firestone

apresenta  
um pneu  
sensacional!

## *SPORT 200*

### NOVO *Radial*

FABRICADO EM ALCOCHETE



- \* MAGNÍFICA "PERFORMANCE" EM ALTAS VELOCIDADES
- \* EXCEPCIONAL DURAÇÃO

**DESCUBRA UM NOVO PRAZER DE CONDUZIR**

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA PÓVOA** S.A.R.L.

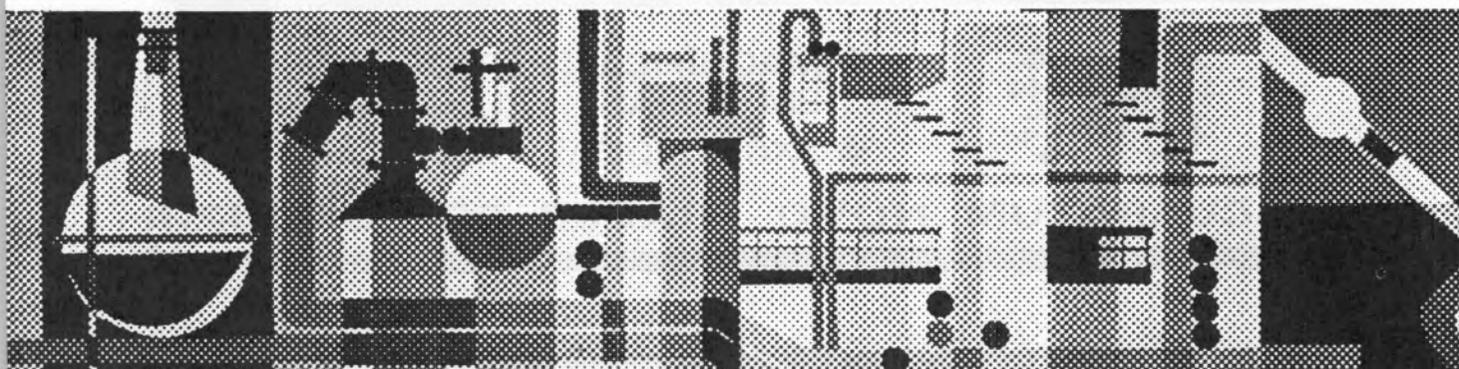
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

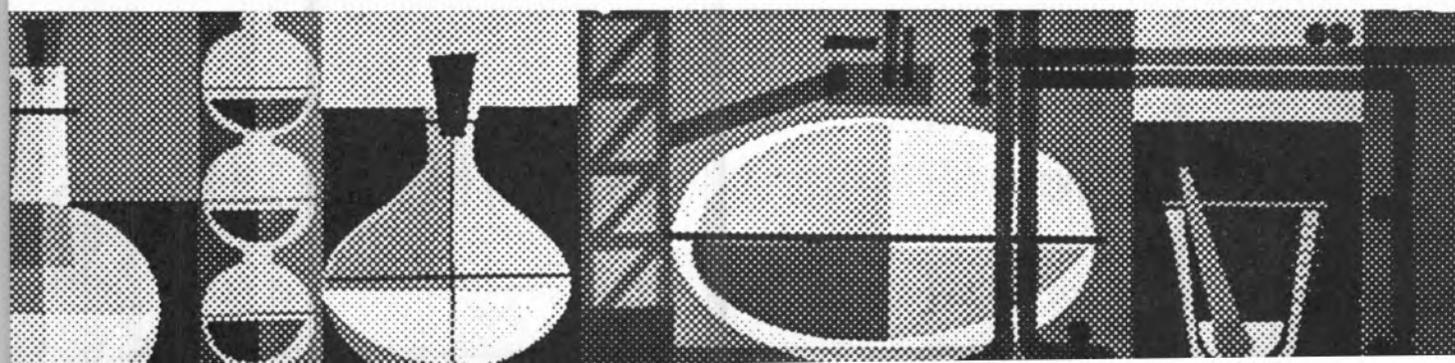
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

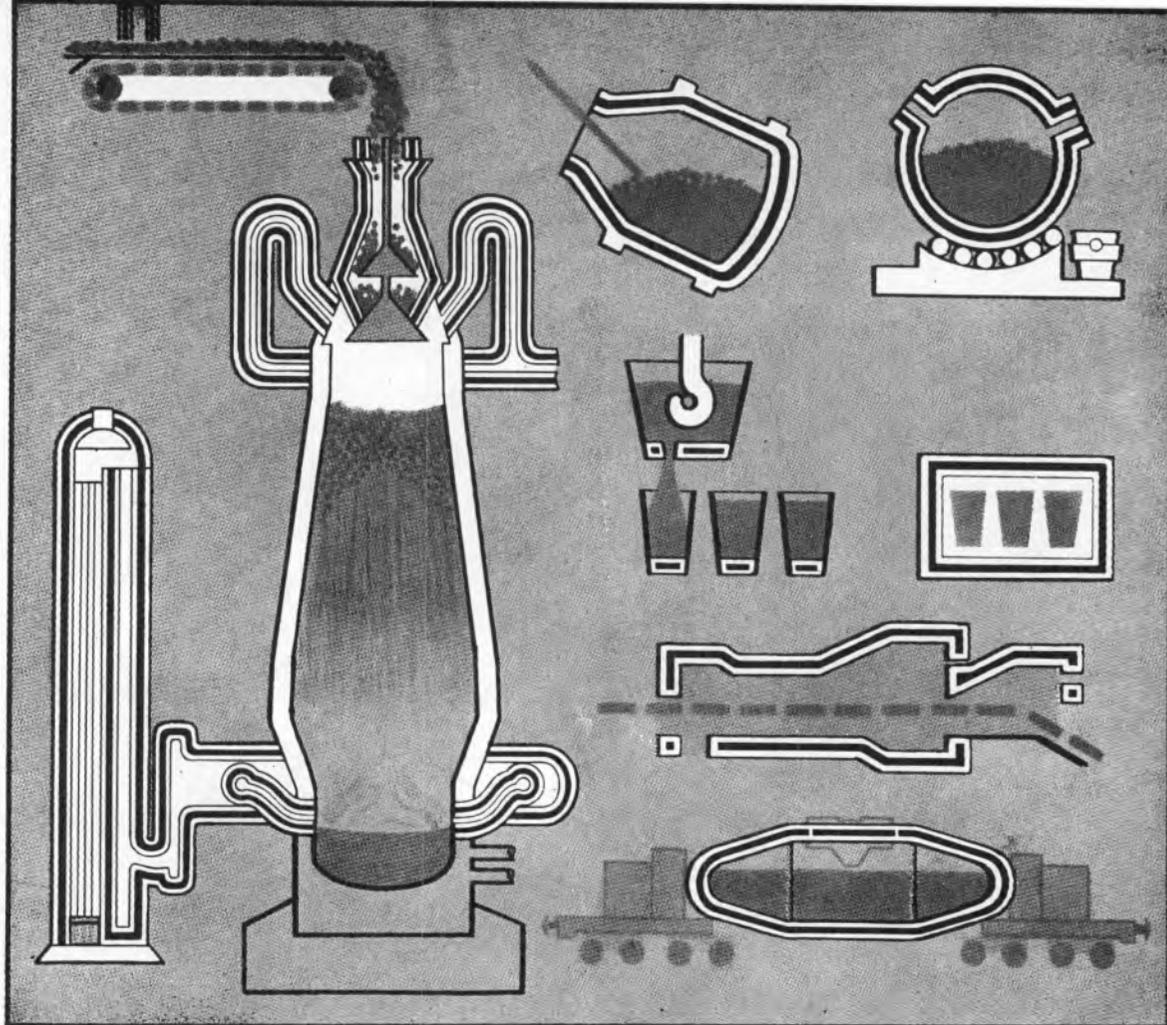
- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS:  
PÓVOA DE SANTA IRIA  
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:  
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA  
TEL. 53 51 31







PROTEJA OS SEUS EQUIPAMENTOS DE FERRO E AÇO, TRABALHANDO A ALTA TEMPERATURA (FORNOS — CALDEIRAS — PERMUTADORES — TUBAGENS — ETC.), COM OS MATERIAIS ISOLANTES

# Caposil & Caposite

Usados como revestimento e protecção de camadas refractárias ou como materiais isolantes para alta temperatura, o «Caposil & Caposite» garantem a preciosa energia calorífica, mantendo as temperaturas críticas e prolongando o período entre duas reparações de revestimento.

- A baixa condutividade térmica traduz-se em menor quantidade de material para o mesmo valor de isolamento — ou torna possível uma maior capacidade no mesmo espaço.
- O baixo peso específico torna as estruturas mais leves.
- As grandes dimensões das placas de revestimento conduzem a mais fácil e rápida execução.
- Muito fácil de cortar com as ferramentas manuais de uso corrente.
- «CAPOSIL» para temperaturas até 1000 °C (1850 °F).
- «CAPOSITE» para temperaturas até 538 °C (1000 °F).



Um produto fabricado pela

**CAPE INSULATION LIMITED**

114, Park Street

London, W1 - ENGLAND

Representado para PORTUGAL E PROV. ULTRAMARINAS, POR

**TERMO-TÉCNICA, LDA.**

Largo S. Julião, 12, 2.º-D

LISBOA

Tel. 32 77 66 - 3 52 50

R. Faria Guimarães, 74-78

PORTO

Tel. 49 04 04





## DOSEAMENTO DE CINEOL EM ÓLEOS ESSENCIAIS

MARGARIDA MARIA MADEIRA COSTA

Laboratório de Microanálise  
Instituto Nacional de Investigação Industrial  
Lisboa-6

*Estuda-se um método espectrofotométrico para doseamento do cineol, pelo interesse da sua determinação na análise de óleos essenciais. Utilizam-se dois reagentes complexantes, escolhendo-se aquele com o qual se obtiveram melhores resultados, e estudam-se as interferências de compostos normalmente presentes nos óleos essenciais.*

## 1 — INTRODUÇÃO

Este estudo foi motivado pelo interesse da determinação de cineol na análise de óleos essenciais. KOUL e NIGAM [1] apresentam um método de doseamento de cineol em óleos essenciais, baseado na sua reacção com o reagente de Shorn. Com esse reagente, obter-se-á um complexo de cor azul, de intensidade proporcional à quantidade de cineol presente na solução empregada.

Não nos foi possível a preparação do reagente tal como indicado, e, não conseguindo outra referência bibliográfica, nem esclarecimento dos autores, experimentámos dois outros reagentes complexantes [2].

Verificámos que a lei de Beer era seguida quando se empregava qualquer desses reagentes, mas que tanto a diferença entre os valores das absorvências do complexo e do respectivo branco, como a constante de proporcionalidade das absorvências às respectivas concentrações, eram maiores quando se empregava um deles. Fez-se então um estudo mais pormenorizado do complexo formado pelo cineol e esse reagente e estudou-se o comportamento, perante ele, de compostos normalmente presentes nos óleos essenciais, com possibilidade de afectar os resultados obtidos.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 — APARELHAGEM E REAGENTES

Espectrofotómetro Spectronic 20. Termóstato Emipos, modelo AC-180, precisão  $\pm 0,01$  a  $\pm 0,03^\circ\text{C}$ . Balões graduados aferidos de 10 centímetros cúbicos de capacidade.

Solução-padrão de cineol: preparou-se uma solução de cineol em álcool etílico absoluto, contendo 125 mg/cm<sup>3</sup>. Utilizámos cineol da fábrica Couraça, que foi analisado quimicamente, obtendo-se um índice de pureza de 95,6%. A solução-padrão utilizada continha pois 119,5 mg de cineol por centímetro cúbico de solução.

Reagente complexante 1 — ( $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) — Dissolvemos 100 g de anidrido molíbdico p. a. numa mistura de 400 cm<sup>3</sup> de água e 80 cm<sup>3</sup> de solução de amónia 14 M. Filtrámos. Adicionámos a solução de molibdato assim obtida lentamente e com agitação constante a uma solução contendo 400 cm<sup>3</sup> de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 600 cm<sup>3</sup> de água. A extremidade do tubo contendo a solução de molibdato deve mergulhar sob a superfície do ácido azótico diluído. Esta mistura deve

ser conservada em lugar aquecido, durante vários dias, ou até que uma porção aquecida a 40-50°C já não deposite mais precipitado amarelo. Retira-se então algum sedimento que se forme na solução e conserva-se em frascos de vidro, de rolha esmerilada. Solução de sulfato de amónio a 5% (p/v). — Preparámos uma solução aquosa dissolvendo 12,5 g do sal para balão graduado de 250 cm<sup>3</sup>.

Reagente complexante 2 — Misturámos partes iguais do reagente complexante 1 e da solução de sulfato de amónio (v/v).

Na preparação das soluções utilizámos água bidestilada em aparelhos de quartzo e reagentes de qualidade para análise.

## 2.2 — TÉCNICA OPERATÓRIA

Os ensaios foram realizados medindo diferentes quantidades de solução-padrão para balões de 10 cm<sup>3</sup>. Adicionámos depois 2,0 cm<sup>3</sup> de reagente complexante e com álcool etílico perfizemos aproximadamente igual volume em todos os balões. Seguidamente levámos ao banho termostático durante um certo intervalo de tempo e depois de arrefecimento completámos o

volume do balão com álcool etílico. Agitámos e lemos no espectrofotómetro. Traçámos assim curvas de absorção, curvas-padrão e curvas relacionando factores influentes na formação do complexo em estudo.

## 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 — ESCOLHA DO REAGENTE COMPLEXANTE E DO COMPRIMENTO DE ONDA

Traçámos as curvas de absorção dos complexos formados (empregando os reagentes complexantes 1 e 2), as respectivas curvas-padrão, para diferentes comprimentos de onda, e fizemos leituras a diferentes intervalos de tempo (compreendidos entre a adição dos reagentes complexantes e a leitura no aparelho). Nas figs. 1 a 7 evidenciamos o estudo que realizámos.

Destas figuras concluímos: que os complexos formados seguem a lei de Beer, para o intervalo de concentrações considerado, que é preferível o emprego do reagente complexante 2 ao emprego do reagente complexante 1 e que deve trabalhar-se em comprimentos de onda compreendidos entre 600 e 690 nm. Escolhemos o valor de 650 nm.

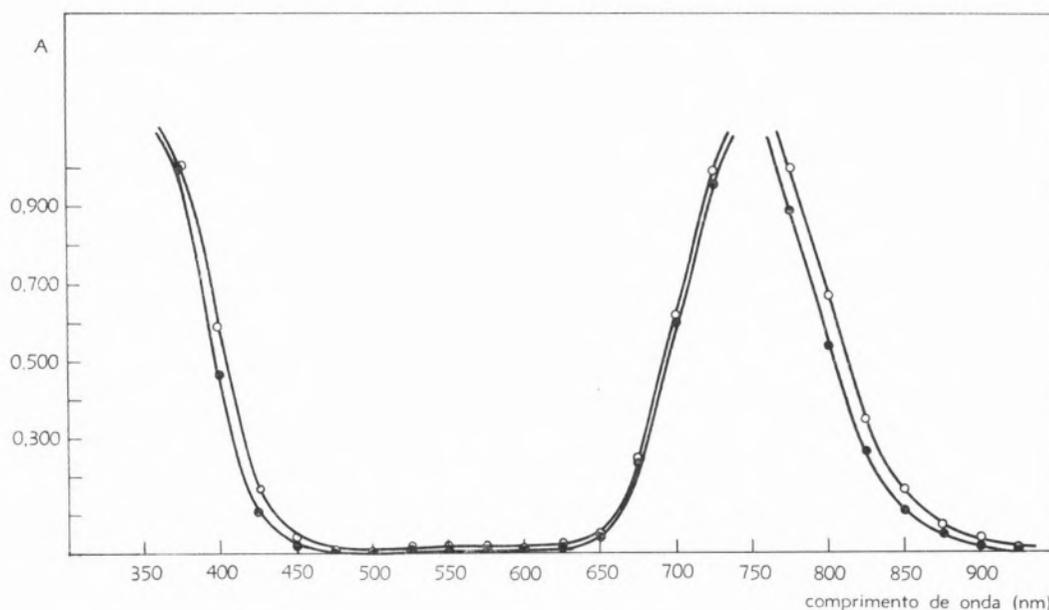


Fig. 1 — Curvas de absorção. Emprego do reagente complexante 1.

Branco: álcool etílico

Aquecimento: nulo

Tempo de desenvolvimento da cor: nulo

Composição: Curva ● Curva ○  
 0 cm<sup>3</sup> s. p. 1,0 cm<sup>3</sup> s. p.  
 2,0 cm<sup>3</sup> r. c. 1 2,0 cm<sup>3</sup> r. c. 1

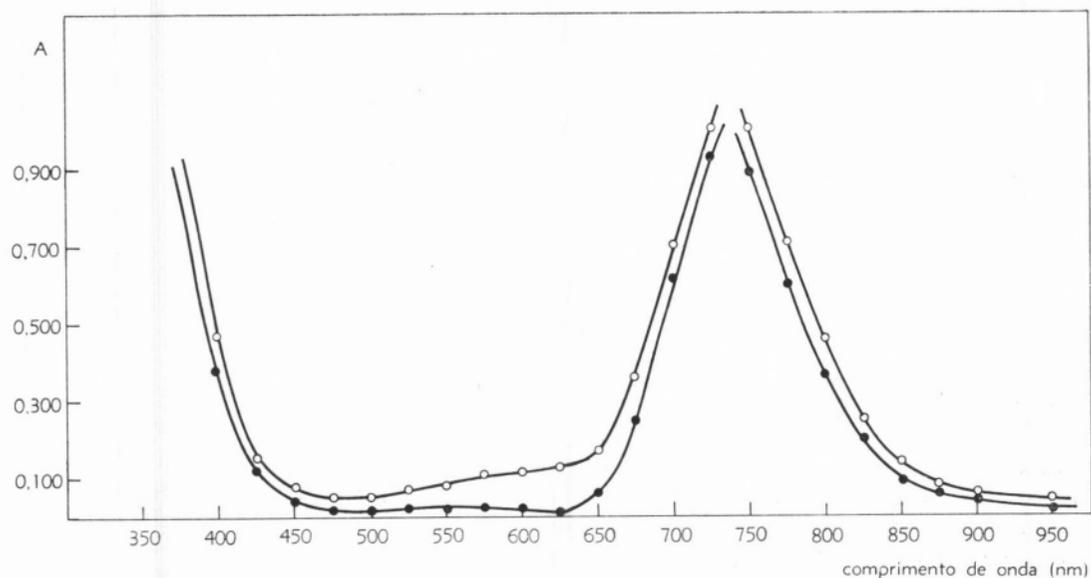


Fig. 2 — Curvas de absorção. Emprego do reagente complexante 2.

Branco: álcool etílico

Aquecimento: nulo

Tempo de desenvolvimento da cor: nulo

Composição: Curva ● 0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 2  
 Curva ○ 1,0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 2

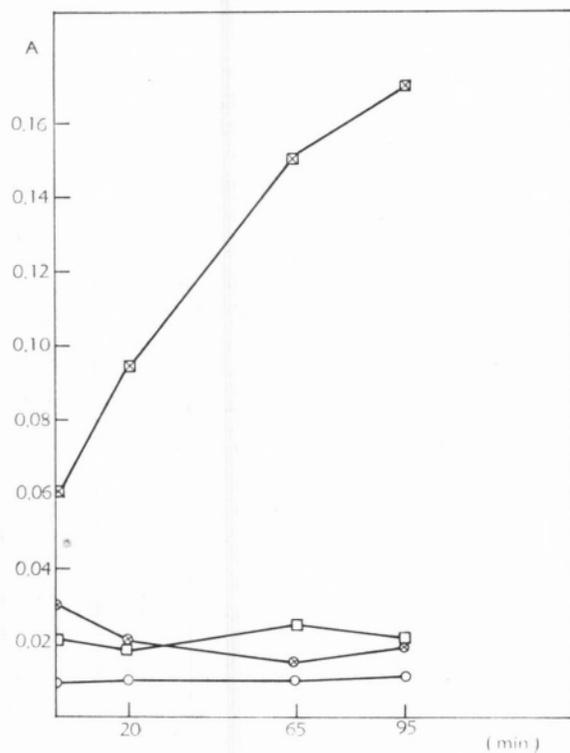


Fig. 3 — Desenvolvimento da cor.

Branco: álcool etílico

Aquecimento: nulo

Comprimento de onda: 625 nm

Composição: Curva ○ 0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 1  
 Curva ⊕ 1,0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 1

Curva □ 0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 2  
 Curva ⊗ 1,0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 2

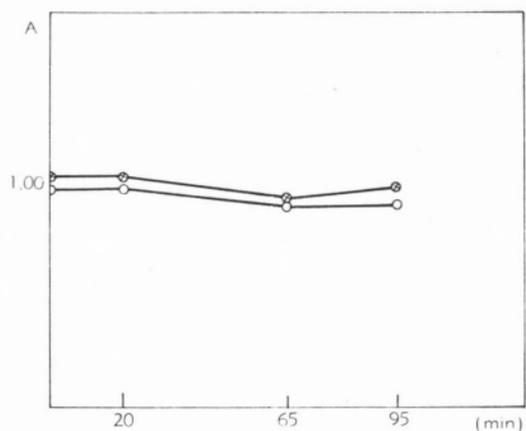


Fig. 4 — Desenvolvimento da cor.

Branco: álcool etílico

Aquecimento: nulo

Comprimento de onda: 725 nm

Composição: Curva ○ 0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 1  
 Curva ⊕ 1,0 cm<sup>3</sup> s.p., 2,0 cm<sup>3</sup> r.c. 1

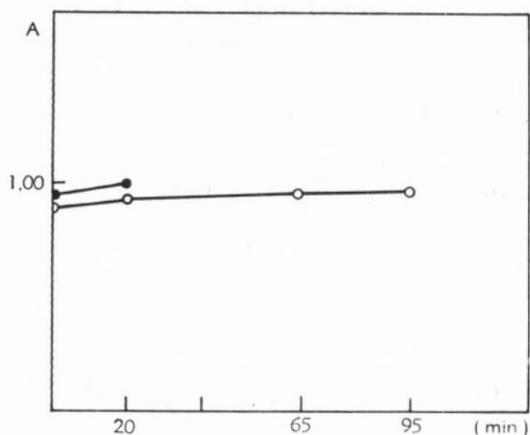


Fig. 5 — Desenvolvimento da cor

Branco: álcool etílico

Aquecimento: nulo

Comprimento de onda: 725 nm

Composição: Curva ○                      Curva ●  
                   0 cm<sup>3</sup> s. p.                      1,0 cm<sup>3</sup> s. p.  
                   2,0 cm<sup>3</sup> r. c. 2                    2,0 cm<sup>3</sup> r. c. 2

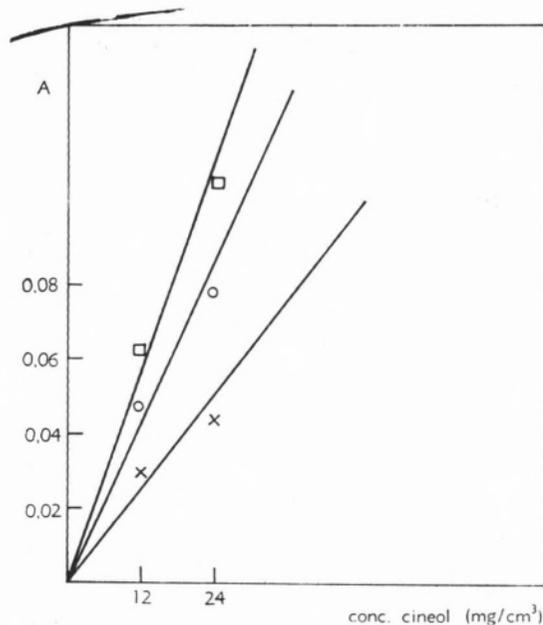


Fig. 7 — Variação da cor com a concentração de cineol para diversos comprimentos de onda

Branco: com base no r. e. 2

Aquecimento: nulo

Tempo de desenvolvimento da cor: nulo

Composição: 1,0 cm<sup>3</sup> s. p. + 2,0 cm<sup>3</sup> r. c. 22,0 cm<sup>3</sup> s. p. + 2,0 cm<sup>3</sup> r. c. 2

Comprimentos de onda:  
 (nm)    Curva ×    Curva ○    Curva □  
           550        600        650, 675, 685 e 690

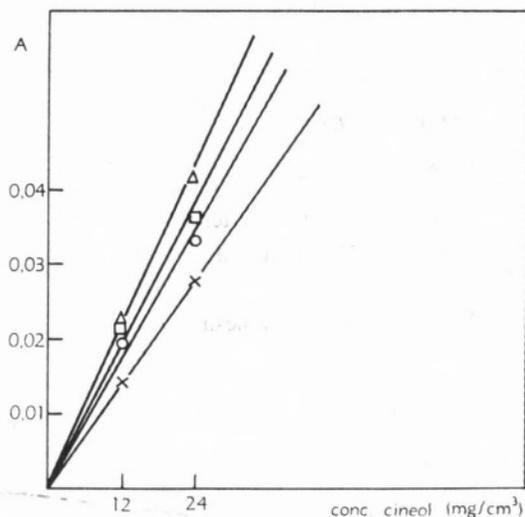


Fig. 6 — Variação da cor com a concentração de cineol para diversos comprimentos de onda

Branco: com base no r. c. 1

Aquecimento: nulo

Tempo de desenvolvimento da cor: nulo

Composição: 1,0 cm<sup>3</sup> s. p. + 2,0 cm<sup>3</sup> r. c.2,0 cm<sup>3</sup> s. p. + 2,0 cm<sup>3</sup> r. c. 1

Comprimentos de onda:

(nm)	Curva ×	Curva ○	Curva □	Curva △
	550	600	650	685

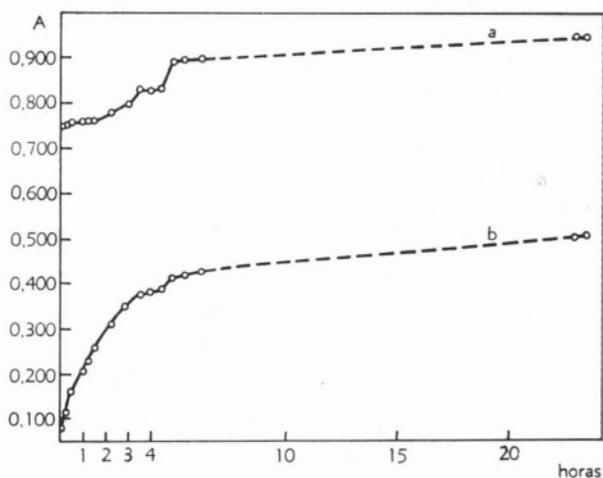


Fig. 8 — Desenvolvimento da cor

Branco: com base no r. c. 2

Comprimento de onda: 650 nm

Composição: 24,0 mg/cm<sup>3</sup> de cineol

Aquecimento:

Curva a	Curva b
75°C — 5 min.	nulo

3.2 — ESTUDO DO EFEITO DE VARIÁVEIS COM POSSIBILIDADE DE AFECTAR O VALOR DA ABSORVÊNCIA DO COMPLEXO DO CINEOL COM O REAGENTE COMPLEXANTE 2

As figs. 8 a 15 evidenciam o estudo realizado sobre os efeitos da temperatura, do tempo de aquecimento, da concentração e do tempo de desenvolvimento da cor, no valor da absorvência do complexo formado, empregando o reagente complexante 2.

complexo, na respectiva absorvência. Verificámos que os valores da absorvência aumentavam com a temperatura até 95°C, seguindo a lei de Beer até essa temperatura, nas condições em que trabalhamos.

Também verificámos que a variação dos valores das absorvências, com o tempo de desenvolvimento da cor do complexo (o intervalo de tempo considerado foi entre os 20 e 60 minutos a seguir à junção do reagente complexante), segue uma lei definida, independente

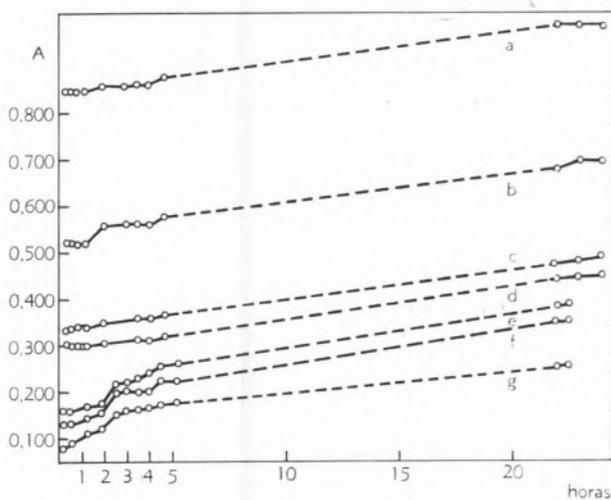


Fig. 9 — Desenvolvimento da cor

Branco: com base no r. c. 2

Comprimento de onda: 650 nm

Composição: 6,0 mg/cm<sup>3</sup> de cineol

Aquecimento:

Curva a	Curva b	Curva c	Curva d	Curva e	Curva f	Curva g
70°C	70°C	70°C	70°C	50°C	50°C	50°C
30 min.	15 min.	7 min.	4 min.	10 min.	6 min.	10 min.

Verificámos que a absorvência do complexo em estudo aumentava com o tempo contado a partir da junção do reagente complexante, tanto quando não se faz aquecimento como quando se aqueceu a temperaturas de 50, 70 e 75°C. Verificámos que a mesma absorvência também aumentava com a temperatura de aquecimento e com o tempo durante o qual se fez o aquecimento e com a quantidade de cineol presente, sendo proporcional à concentração de cineol para um intervalo de concentrações determinado.

As figs. 16 a 18 representam um estudo mais pormenorizado do efeito da temperatura de formação do

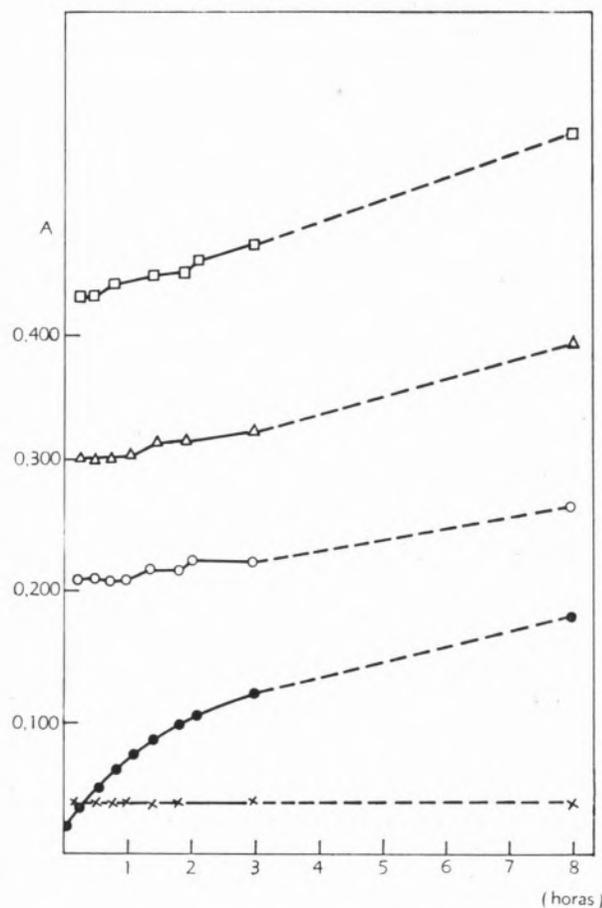


Fig. 10 — Desenvolvimento da cor

Branco: com base no r. c. 2

Comprimento de onda: 650 nm

Aquecimento: Curva ● Todas as outras  
nulo 70°C — 4 min.

Composição:

Curva x	Curva ●	Curva ○	Curva △	Curva □	
(mg/cm <sup>3</sup> de cineol)	0	6,0	4,8	7,2	12,0

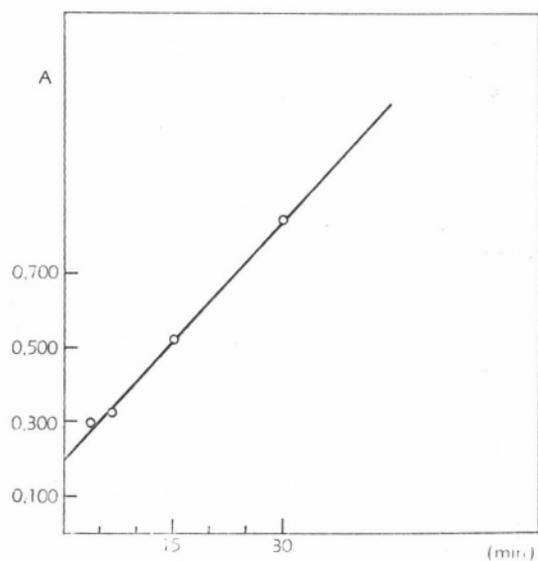
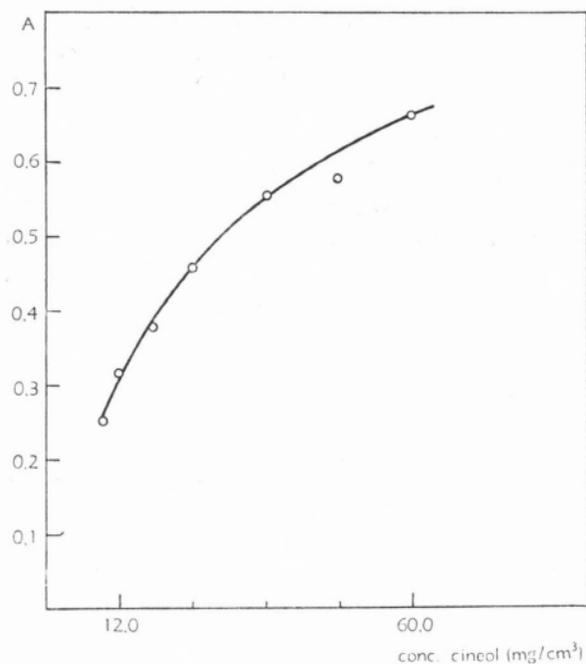
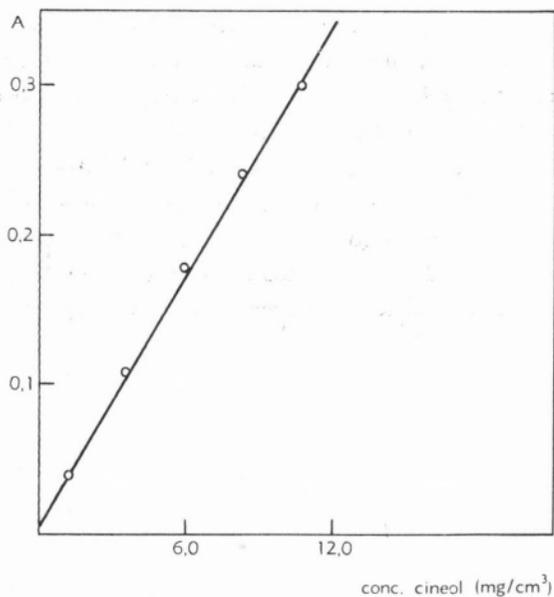


Fig. 13 — Desenvolvimento da cor com o tempo de aquecimento  
 Aquecimento: a 70°C  
 Composição: 6,0 mg/cm<sup>3</sup> de cineol  
 Tempo de desenvolvimento da cor — 35 min.  
 Comprimento de onda: 650 nm

Fig. 14 — Desenvolvimento da cor  
 Aquecimento: 70°C — 4 min.  
 Comprimento de onda: 650 nm  
 Composição:

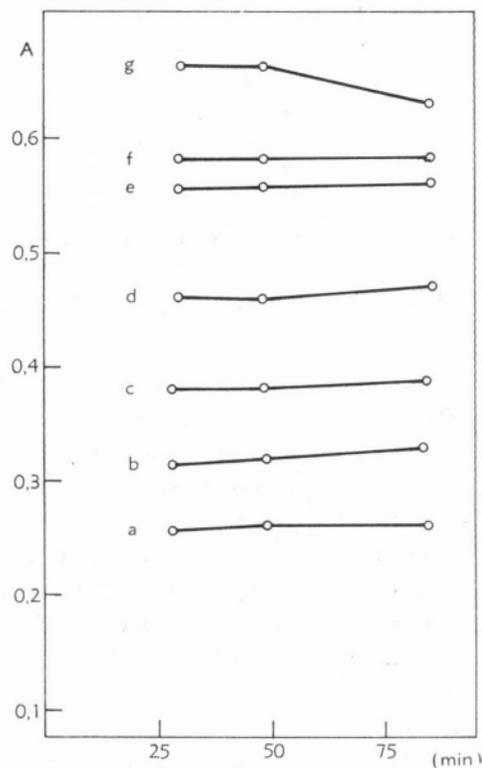
	Curva a	Curva b	Curva c	Curva d
(mg/cm <sup>3</sup> de cineol)	9,6	12,0	18,0	24,0
	Curva e	Curva f	Curva g	
(mg/cm <sup>3</sup> de cineol)	36,0	48,0	60,0	

Figs. 11 e 12 — Curvas-padrão

Aquecimento: 70°C — 4 min.

Tempo de desenvolvimento da cor: 30 min.

Comprimento de onda: 650 nm



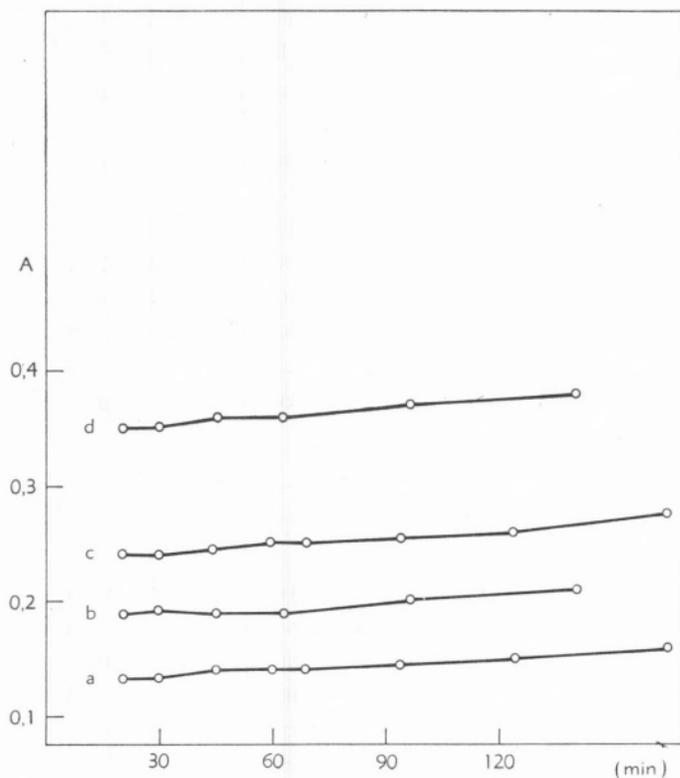


Fig. 15 — Desenvolvimento da cor

Tempo de aquecimento: 4 min.

Comprimento de onda: 650 nm

Composição: Curva a Curva b Curva c Curva d

(mg/cm <sup>3</sup> de cineol)	12,0	12,0	24,0	24,0
Temper. de aquecim. (°C)	70	75	70	75

Fig. 16 — Influência da concentração de cineol

Tempo de desenvolvimento da cor: 20 min.

Tempo de aquecimento: 4 min.

Comprimento de onda: 650 nm

Composição (mg/cm<sup>3</sup> de cineol):

Curva a Curva b Curva c Curva d Curva e Curva f Curva g Curva h

12,0	12,0	24,0	36,0	36,0	12,0	6,0	6,0
					18,0	12,0	9,0

Temp. de aquecimento (°C):

50	60	70	80	85	90	95	100
----	----	----	----	----	----	----	-----

Absortividade (A/mg cm<sup>-3</sup>):

0,003	0,004	0,007	0,013	0,020	0,031	0,039	—
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	---

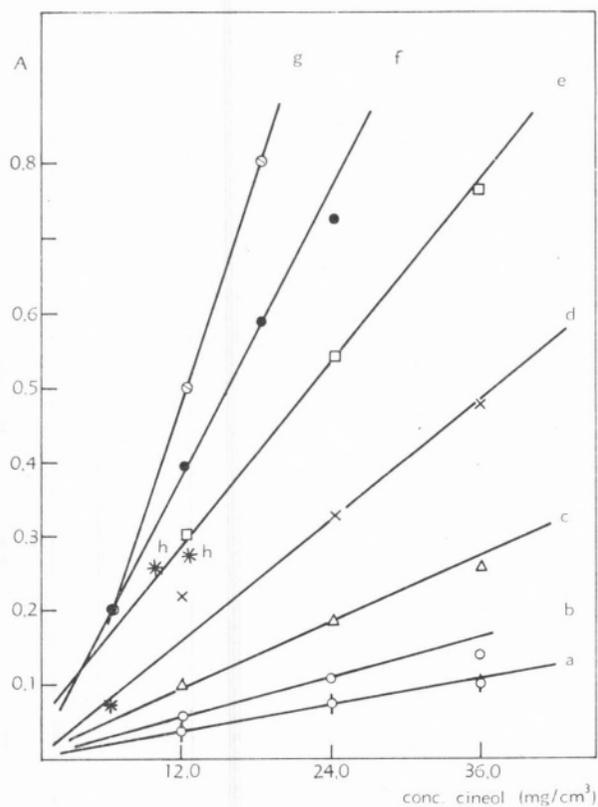
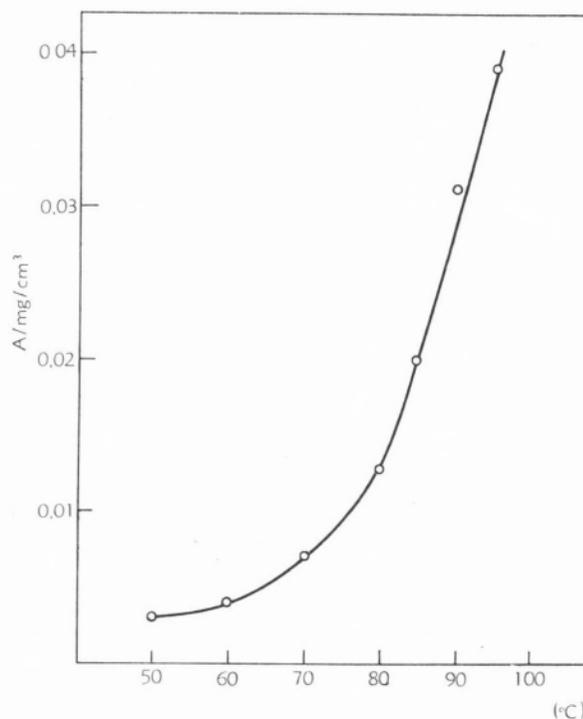


Fig. 17 — Influência da temperatura sobre a absorvidade



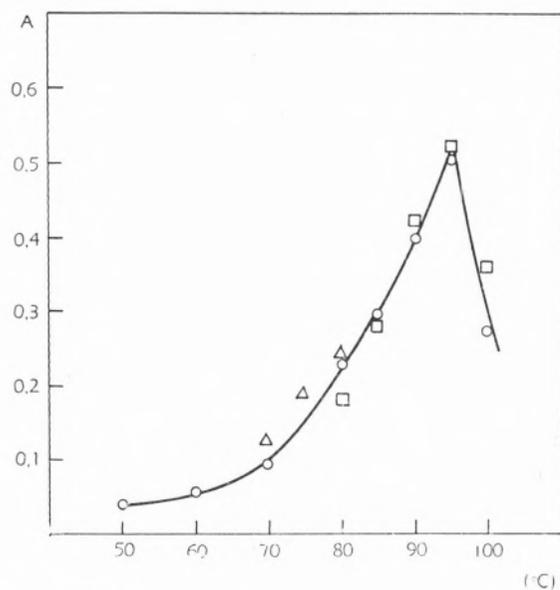


Fig. 18 — Influência da temperatura sobre a absorvência  
Composição: 12,0 mg/cm<sup>3</sup> de cineol  
Tempo de aquecimento: 4 min.  
Tempo de desenvolvimento da cor: 20 min.  
Comprimento de onda: 650 nm

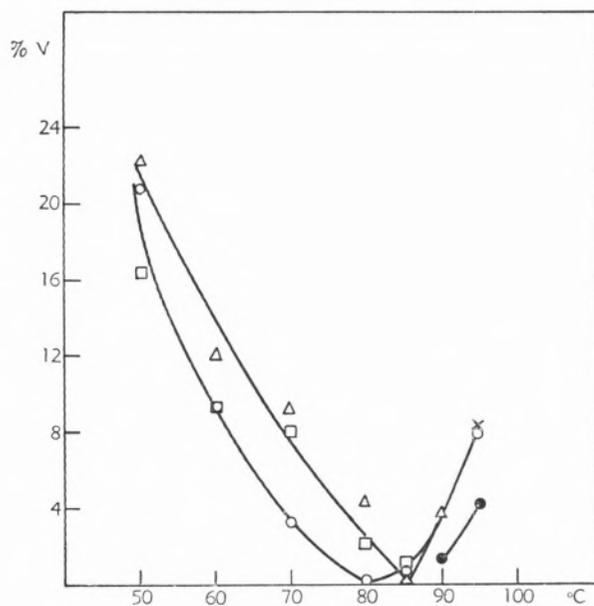


Fig. 19 — Variação dos valores das absorvências com o tempo para diversas temperaturas de aquecimento e diversas concentrações de cineol  
Tempo de aquecimento: 4 min.  
Tempo de desenvolvimento da cor: 20 e 60 min.  
Comprimento de onda: 650 nm  
Ensaio: × ○ ● △ □  
Composição (mg/cm<sup>3</sup> de cineol):  
6,0 12,0 18,0 24,0 36,0  
Aquecimento (°C):  
95 50 a 95 90 e 95 50 a 90 50 a 85

da quantidade de cineol presente (fig. 19), estando os valores mínimos dessa variação localizados entre 80 e 85°C. Notámos ainda uma certa precipitação a partir da temperatura de 90°C.

Pelo exposto, julgamos, como conveniente para valor da temperatura o valor de 85°C.

Nas condições em que trabalhamos verificámos que os valores da absorvência aumentam com o tempo de aquecimento, até um determinado valor, decrescendo depois abruptamente, a partir desse máximo, até atingir um valor mínimo, constante a partir de um dado valor (fig. 20). Esse valor máximo foi de 6,5 minutos para a temperatura de 85°C.

### 3.3 — LEI DE BEER E ERRO DUMA DETERMINAÇÃO

Seguidamente verificámos que para um comprimento de onda de 650 nm, uma temperatura de 85°C e um tempo de aquecimento de 6,5 minutos, a lei de Beer é seguida, no intervalo de concentrações de 3,6 a 13,2 mg/cm<sup>3</sup> (fig. 21), concluindo-se que o método será, nestas condições, aplicável à determinação do cineol.

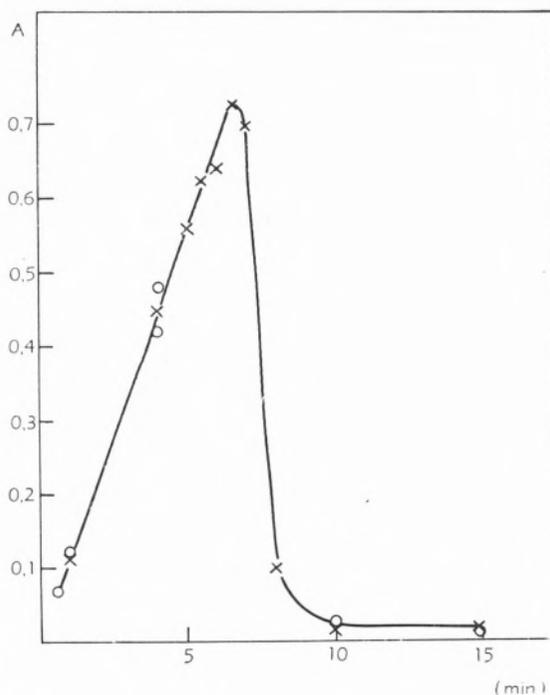


Fig. 20 — Variação de absorvência com o tempo de aquecimento  
Composição: 12,0 mg/cm<sup>3</sup> de cineol  
Temper. de aquecimento: 85°C

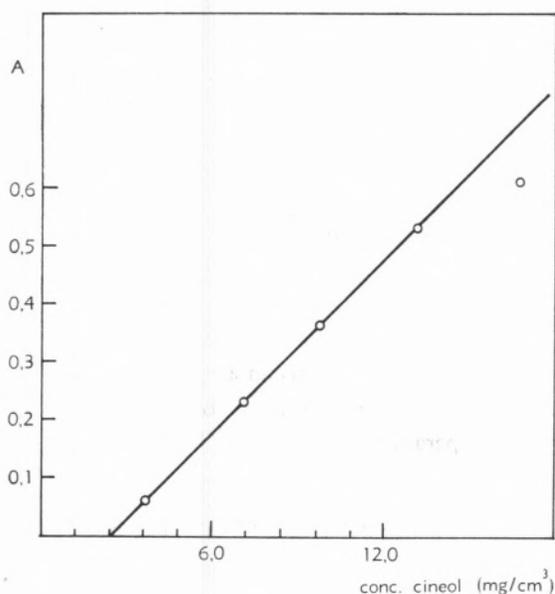


Fig. 21 — Lei de Beer

Aquecimento: 85°C — 6.5 min.

Comprimento de onda: 650 nm

Calculámos seguidamente o grau de precisão da medida dum ponto médio da curva-padrão, encontrando um erro relativo, sobre o valor médio obtido, de  $\pm 1,88\%$ .

### 3.4 — INTERFERÊNCIAS

Estudámos seguidamente o efeito de compostos normalmente presentes nos óleos essenciais que contêm cineol, tais como: o  $\alpha$  pineno, o  $\beta$  pineno, o canfeno, o borneol, o acetato de bornilo, o linalol e o acetato de linalilo.

Para esse estudo, traçámos as curvas de absorção de todos esses compostos (figs. 22 e 23) tendo como referência, respectivamente, o álcool etílico e um branco com base no reagente complexante 2. As condições de temperatura e tempo de aquecimento foram as anteriormente estabelecidas.

Verificámos que neste método de determinação do cineol, dos compostos em estudo, não interferem o borneol e o acetato de bornilo.

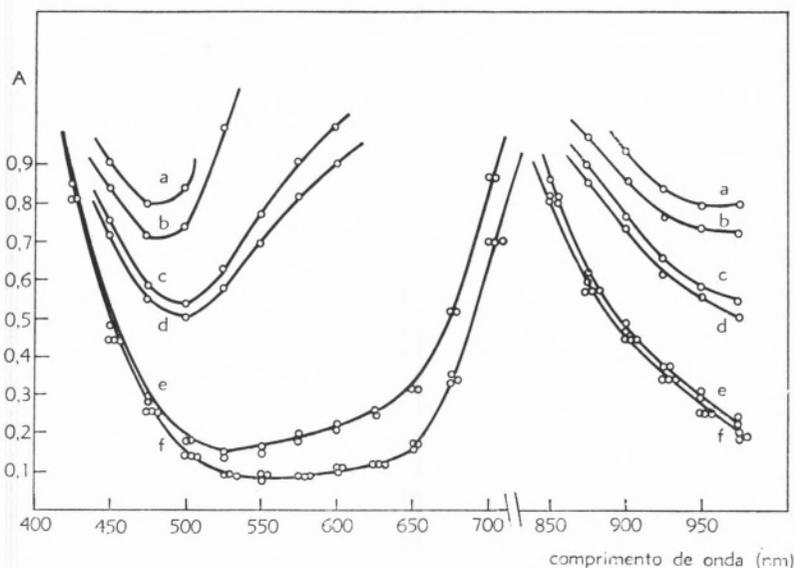


Fig. 22 — Curvas de absorção (brancos: álcool etílico)

a —  $\alpha$  pinenob —  $\beta$  pineno

c — acetato de linalilo

d — linalol

e — cineol, canfeno

f — borneol, acetato de bornilo, reagente complexante 2

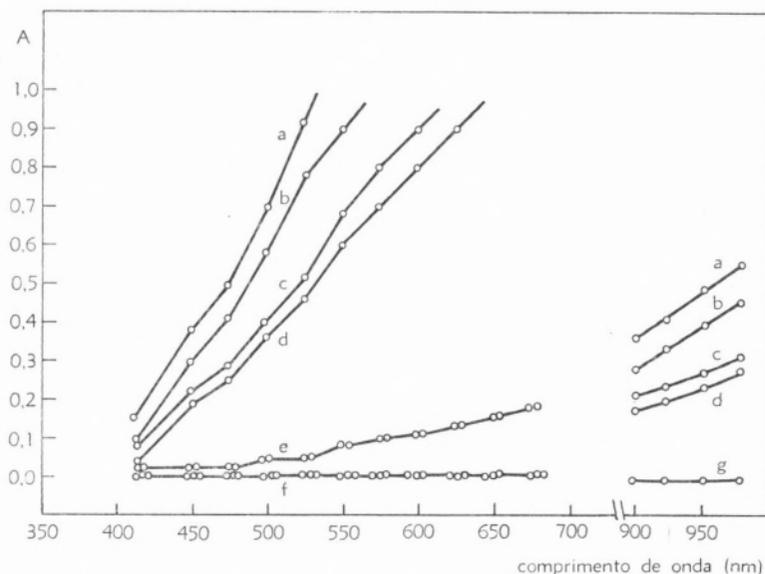


Fig. 23 — Curvas de absorção (branco: com base no reagente complexante 2)

- a —  $\alpha$  pineno  
 b —  $\beta$  pineno  
 c — acetato de linalilo  
 d — linalol  
 e — cineol, canfeno  
 f — borneol, acetato de bornilo, reagente complexante 2  
 g — reagente complexante 2

#### 4 — CONCLUSÕES

Deste estudo, concluímos que o reagente complexante empregado satisfaz plenamente para a determinação do cineol, dentro das condições de temperatura, tempo de aquecimento e comprimento de onda que indicámos.

Existe porém um contratempo importante, pois que compostos tais como o  $\alpha$  pineno, o  $\beta$  pineno, o canfeno, o linalol, o acetato de linalilo, normalmente presentes nos óleos essenciais que contêm cineol, interferem na respectiva determinação. Esse facto obriga a separações prévias por qualquer das técnicas usuais: destilação e cromatografia.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Koul, G. L. e Nigam, S. S., *Perfumery and Essent. Oil Record*, 57(3), 156 (1966).
2. Vogel, A. I., «Quantitative Inorganic Analysis», 2nd. ed., Longmans, London, 1955, p. 381.

#### ABSTRACT

*A spectrophotometric method for cineol determination in essential oils is studied. Two chelating agents are used, the one giving the best results being chosen. The interferences of compounds normally present in the essential oils are studied as well.*



## 1 — INTRODUCTION

The theory of the wire transient method is well known (1). A wire of radius  $a$  and length  $L$  is surrounded by a medium of thermal conductivity  $k$  to be determined. From the instant  $t = 0$  an electric current releases uniformly a constant heat flux  $Q$  per unit length and per unit time. If the medium is homogeneous, isotropic, with uniform initial temperature and provided that heat is transmitted only by conduction, the wire temperature rise  $T(t)$ , as a function of time is given approximately by

$$T(t) \simeq \frac{Q}{4\pi k} (\ln t + S) \quad (1)$$

where  $S = \ln \frac{4\alpha}{a^2} - 0,5772$  is a constant independent

of time. In equation 1, it is assumed that  $\alpha t/a^2 \gg 1$ ,  $L/a = \infty$ , the medium is unbounded in all directions and the wire is a perfect thermal conductor.

If the wire temperature rise  $T(t)$  and the constant heat flux  $Q$  are measured, the thermal conductivity  $k$  can be determined from the angular coefficient of the straight line representing  $T(t)$  plotted against  $\ln t$ .

## A TRANSIENT HOT WIRE NULL-METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF LIQUIDS

ANTÓNIO FRANCO DE OLIVEIRA FALCÃO

Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica (I. A. C.)  
Instituto Superior Técnico — Lisboa

## 2 — THE NULL-METHOD

2.1 — One of the major experimental problems found by most of the previous workers, when applying the transient hot wire method, is to achieve an accurate recording of the wire temperature rise as a function of time.

With the null-method, described below, we can avoid this measurement.

2.2 — Two wires, with electric resistances  $R_a$  and  $R_b$ , are surrounded by the two media A and B, the thermal conductivity  $k_a$  and  $k_b$  of which we want to compare.  $R_a$  and  $R_b$  are branches of a Wheatstone bridge (fig. 1), which is initially in equilibrium, therefore being:

$$(R_{a0} + R_3) R_2 = (R_{b0} + R_4) R_1 \quad (2)$$

where the subscript «0» indicates initial conditions. When, at  $t = 0$ , the switch S closes the circuit, the wires are heated by currents of intensities  $i_a$  and  $i_b$  and their resistances increase, the variation of each being

*The relation between the thermal conductivities of two liquids is determined with a Wheatstone bridge with two cells and a null-galvanometer. This relation is calculated as a function of the electrical resistances of the bridge and the hot wires lengths and temperature resistance coefficients. A relatively good accuracy can be obtained with little and inexpensive equipment. Results obtained with toluene and glycerin are reported.*

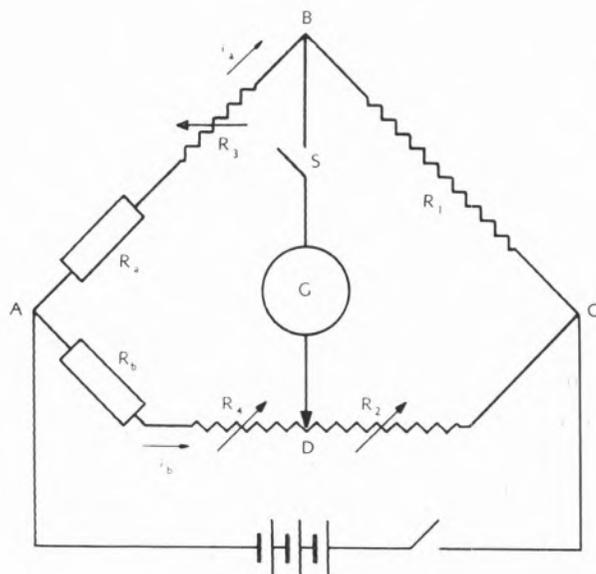


Fig. 1 — Electrical schema

a function of time and of the thermal conductivity of the corresponding medium. As  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  are supposed to remain constant, the bridge equilibrium is displaced and the deflection of the null-galvanometer  $G$  shows an increasing voltage difference between the points  $B$  and  $D$ .

Our null-method consists on the iterative search of the values of  $R_3$  and  $R_4$  such that the bridge remains in equilibrium during the heating period. As we show in the next paragraph, the relation  $k_a/k_b$  can then be obtained as a function of the resistances  $R_{a0}$ ,  $R_{b0}$ ,  $R_3$  and  $R_4$ .

2.3 -- For  $t > 0$ , the voltage difference between the points  $B$  and  $D$  is given by:

$$V(t) = i_b (R_b + R_4) - i_a (R_a + R_3) \quad (3)$$

Using equation 1, we can write:

$$R_a = R_{a0} (1 + \beta_a T_a) = R_{a0} \left[ 1 + \frac{\beta_a Q_a}{4\pi k_a} (\ln t + S_a) \right] \quad (4)$$

where  $\beta_a$  is the temperature resistance coefficient.

If  $(R_a - R_{a0}) \ll R_{a0}$ , we can assume that the heat flux  $Q_a$  per unit length is approximately constant:

$$Q_a = \frac{i_a^2 R_a}{L_a} \approx \frac{i_{a0} R_{a0}}{L_a} \quad (5)$$

This is particularly true if we assume  $E = \text{constant}$  (voltage difference between the points  $A$  and  $C$ ) and if  $R_{a0} = R_1 + R_3$ , because, in this case,  $dQ_a/dR_a = 0$ . The same applies to the other wire, when  $R_{b0} = R_2 + R_4$ .

Substituting, in 3, the equations 4 and 5 and the corresponding ones to the medium  $B$ , we obtain:

$$V(t) = M \ln t + N \quad (6)$$

where

$$M = \frac{E}{4\pi} \frac{R_1 R_{b0} \frac{\beta_b Q_b}{k_b} - R_2 R_{a0} \frac{\beta_a Q_a}{k_b}}{(R_a + R_1 + R_3)(R_b + R_2 + R_4)} \quad (7)$$

$$N = \frac{E}{4\pi} \frac{R_1 R_{b0} \frac{\beta_b Q_b}{k_b} S_b - R_2 R_{a0} \frac{\beta_a Q_a}{k_a} S_a}{(R_a + R_1 + R_3)(R_b + R_2 + R_4)} \quad (8)$$

If we want that  $V$  does not change with time, we must have, in equation 6,  $M = 0$  (neglecting the variation of  $N$  due to the increase of  $R_a$  and  $R_b$ ). It can easily be shown that this condition is satisfied if:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{\beta_a L_b R_{a0}^2 (R_{b0} + R_4)^3}{\beta_b L_a R_{b0}^2 (R_{a0} + R_3)^3} \quad (9)$$

As, in general,  $S_a \neq S_b$ , it is  $N \neq 0$  when  $M = 0$ . Then, if we want that the galvanometer shows no deflection, we must, before closing the switch  $S$ , displace the point  $D$ , separating  $R_2$  and  $R_4$  to one or the other side, in order to obtain a resistance variation  $\Delta R_2 = -\Delta R_3 = N/i_2$  (the same can be done with the point  $B$ ).

### 3 — EXPERIMENTAL PROCEDURE

The desired values of  $R_3$  and  $R_4$  are obtained by the following iterative process:

3.1 — With a pair of values of  $R_3$  and  $R_4$ , we make the initial balance of the bridge by applying, between  $A$  and  $B$ , a voltage several times smaller than the voltage  $E$  to be used later, so that we can neglect the variations of  $R_a$  and  $R_b$  due to heating and avoid disturbing the temperature field. Equation 2 is then satisfied.

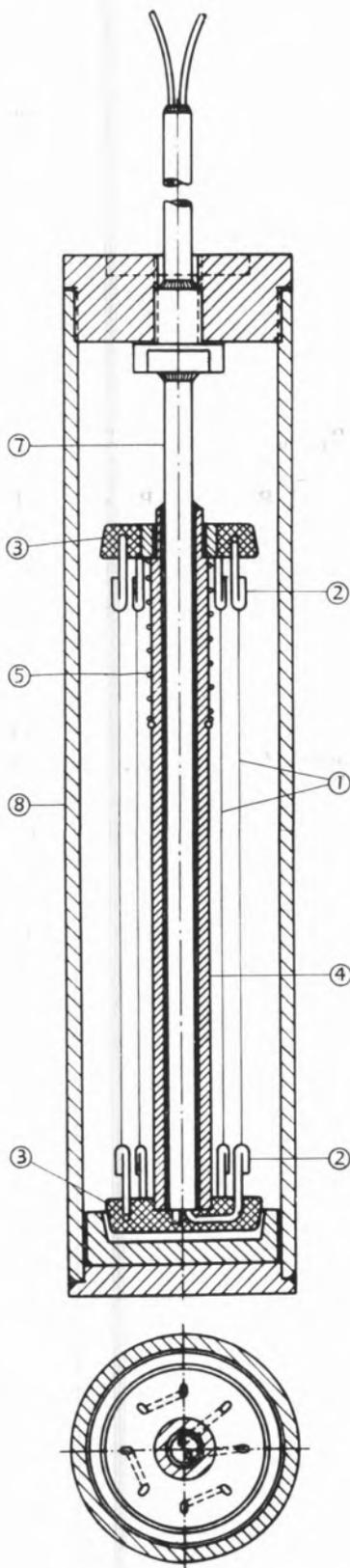


Fig. 2 — Cell

3.2 — After having conveniently displaced the point D (or B), as referred in § 2.3, we apply, between the points A and B, a constant voltage E — heating period — and, looking at the deflection of the null-galvanometer, we conclude that the chosen values of  $R_3$  and  $R_4$  are smaller or greater than the correct ones.

3.3 — The operations described in §§ 3.1 and 3.2 are repeated for other values of  $R_3$  (or  $R_4$  or both), until, by a process of convergent approximations, we obtain the values of  $R_3$  and  $R_4$  such that the deflection of the galvanometer can be considered sufficiently small. The relation  $k_a/k_b$  can then be calculated by equation 9.

#### 4 — APPARATUS

4.1 — CELL — The type of cell used is that represented in fig. 2. The heating wire is an insulated copper wire with a nominal diameter of 0,03 mm (DIN 46435) and is composed by eight vertical segments [1] connected in series by seven copper wires [2] of 1 mm<sup>2</sup> section, U bended, with the bent parts casted in two discs [3] of Araldite SW 417, supported by a chromated brass tube [4], through which the two connecting leads pass. To keep the wires tight, an helical spring [5] is pressed against the upper disc.

The two connecting leads [6] are copper wire with 1 mm<sup>2</sup> section and are insulated by a ceramic pipe [7] with two bores, which also traverses the supporting brass tube.

The container of the testing liquid is a hermetically closed cylindrical stainless steel shell [8], with 38 mm inside diameter.

As oil at ambient pressure and temperature is used as the standard medium, its container is made of plexiglass with approximately the same dimensions.

The cell is surrounded by two coaxial cylindrical baths, thermally insulated from each other by an air layer, the inner container being a Dewar flask. The outer bath is controlled to about  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  by a mercury-in-glass thermostat.

The cell is located vertically in the inner bath and can be raised through the lids of the two coaxial containers.

The temperature of the inner bath is measured with a copper-constantan thermocouple and a PYE potentiometer.

With this arrangement, drifts better than 0,05°C/hr are achieved in the cell.

4,2 — *ELECTRICAL CIRCUIT*—The resistances  $R_1, R_2, R_3$  and  $R_4$ , constituting the branches of the Wheatstone bridge, are made of constantan wire. A precision adjustment of about  $\pm 0,001$  ohm can be made in  $R_2$  and  $R_4$  by introducing its terminals in mercury contained in glass tubes and making the level to vary.

The displacement of point D between  $R_2$  and  $R_4$ , referred to in § 2.3, is achieved by a slider moving along a copper wire connecting the resistances  $R_2$  and  $R_4$ . The electrical current is supplied by a battery of accumulators and its intensity is regulated by a rheostat. The null-galvanometer is a PYE 7901/T double reflection spot light galvanometer with a sensitivity of  $0,6 \mu\text{V}/\text{mm}$ . A PYE four decade Wheatstone bridge is used for the measurements of the resistances.

### 5 — ACCURACY

The accuracy of the experimental results is limited by several factors :

- 1 — Difference between actual and hypothetical conditions<sup>(1)</sup>.
- 2 — Inaccuracy in the measurements of the magnitudes, particularly those included in the right hand side of equation (9).
- 3 — Sensitivity of the null-galvanometer.

5.1.1. — *Effect of wire heat capacity and initial heating-time*—Equation 1 represents the wire temperature rise with a close approximation only for sufficiently large values of  $\tau = \alpha t/a^2$ .

The relative error  $e_1$ , in the slope of  $T(t)$  versus  $\ln t$ , is a function of  $\tau$  and of the relation  $\rho_1 c_1/\rho c$  (where subscript 1 refers to wire material):

$$e_1 \approx \frac{1}{2\tau} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{\rho_1 c_1}{\rho c} \right) \left( \ln \frac{4\tau}{C} - 1 \right) \right] \quad (10)$$

The values of  $e_1$  for toluene and water<sup>(2)</sup> are presented in table 1.

Table 1

t		Toluene		Water	
sec	$\tau$	$e_1 \times 10^3$	$\tau$	$e_1 \times 10^3$	
1	410	-8,5	635	1,7	
2	820	-4,8	1270	0,9	
5	2050	-2,2	3175	0,4	

For toluene and many organic liquids (including the oil used as standard medium), the error  $e_1$  is less than 0,5% after an initial period of about 2 seconds. For this reason, the null-galvanometer is switched on the circuit only after a period of this order of magnitude.

5.1.2 — *Effect of wire thermal conductivity*—The thermal conductivity  $k_1$  of the copper wire is much greater than the value  $k$  for the liquids used in the measurements (approximately 3000 and 640 times, for toluene and water). A constant term  $k/2k_1$  must be added to the brackets of equation 1, therefore with no influence on the derivative  $dT/d(\ln t)$ .

5.1.3 — *Effect of a bounded medium in radial directions*—The temperature field is disturbed, first, by the cell walls and supporting tube and, secondly, by the other wires. The total effect cannot be easily calculated, but its order of magnitude can be evaluated by comparing the temperature rise  $T(R, t)$ , in a point at a distance  $R$  (equal to the distance to the nearest boundary) on the undisturbed temperature field, with the temperature rise  $T(t)$  of the wire. The relation

$$e_2 = \frac{T(R, t)}{T(t)} = \frac{-Ei\left(-\frac{R^2}{4a^2\tau}\right)}{\ln \frac{4\tau}{C}}$$

is a function of  $\tau$  and  $R/a$ . The values of  $e_2$  for toluene and water, with  $R = 7$  mm (distance between neighbouring wires) are given in table 2.

Table 2

$\tau \times 10^4$	$e_2 \times 10^3$	t sec	
		Toluene	Water
1,5	0,54	37	24
2	1,7	49	32
3	5,6	73	47
5	16	122	79

We see that  $e_2$  increases rapidly with  $\tau$  and, for  $\tau > 3 \times 10^4$ , the error becomes important. However, during the measurements,  $\tau$  never reached this value and the error was negligible.

<sup>(1)</sup> The calculations presented in 5.1.1 to 5.1.6 and 5.1.8 are based on a previous paper (1) by the same author.

<sup>(2)</sup> We have chosen two liquids with considerably different physical properties to show its influence on the value of the errors.

5.1.4 — *Effect of finite wire length* — The finite length affects the wire temperature rise in two ways. First, the discontinuity in heating along the wire axis distorts the temperature field near each end, and, secondly, heat is lost by conduction along the wire to the connecting leads. The relative error  $e_3$  introduced by the first effect, in the derivative  $dT/d(\ln t)$  (averaged over all the wire length) is given, approximately by

$$e_3 \approx \frac{\sqrt{4\alpha t}}{L'} \operatorname{ierfc} \frac{L'}{\sqrt{4\alpha t}} \quad (12)$$

and increases with  $\alpha t/L'^2 = \tau (a/L')^2$  (where  $L'$  is the length of each wire segment). For  $\tau < 3 \times 10^5$  (cf § 5.1.3), the value of  $e_3$  is negligible.

The error  $e_4$ , due to axial heat conduction along the wire, is given approximately by

$$e_4 \approx \frac{3a}{2L} \sqrt{\frac{k_1}{k}} \sqrt{\ln \frac{4\tau}{C}} \quad (13)$$

and increases slowly with time, as shown in table 3.

Table 3

t sec	$e_4 \times 10^3$	
	Toluene	Water
2	30,8	14,5
10	33,6	16,0

This error cannot be neglected and a correction must be introduced by multiplying the right hand side of equation 9 by the factor  $(1 - \bar{e}_{4a}) / (1 - \bar{e}_{4b})$ , where  $\bar{e}_4$  is the average value of  $e_4$  during the galvanometer reading.

Although  $e_4$  has a considerable value, its effects in each wire partially cancel each other, so that only a very small correction is needed when liquids with similar physical properties are used.

5.1.5 — *Heat radiation* — In the most unfavorable case — medium with transmissivity equal to unity — the relative error in the derivative  $dT/d(\ln t)$ , due to heat lost by radiation, is given approximately by

$$e_5 \approx \frac{2a \epsilon \sigma \theta_o^3}{k} \ln \frac{4\tau}{C} \quad (14)$$

where  $\epsilon$  is the total emissivity of the wire surface,  $\sigma$  is the Stefan-Boltzmann constant and  $\theta_o$  is the initial absolute temperature. The value of  $e_5$  was negligible for the values of  $\theta_o$  during our experiments.

5.1.6 — *Onset of free convection* — In the measurements, free convection shall be avoided, in order to prevent disturbances in the heat conduction process. Following the criterion proposed by van der Held and van Drunen, the time  $t_c$  of onset of free convection can be approximately evaluated by the equation

$$R_{ac} = \frac{g \beta a^3 Q}{\nu \alpha 4 \pi k} \left( \sqrt{\frac{4 \tau_c}{C}} - 1 \right) \ln \frac{4 \tau_c}{C} \quad (15)$$

where  $R_{ac} \approx 10^3$  is the critical Rayleigh number,  $\tau_c = \alpha t_c / a^2$  and  $\beta$  is the thermal expansion coefficient. The value of  $t_c$  varies greatly with liquids and with the temperature.

5.1.7 — *Non-steady initial temperature*. — Fluctuations in the temperature of the cell introduce a

deviation in the wire temperature rise. If  $\lambda = \frac{dT'}{dt}$  is the value of the time derivative due to initial non-steady wire temperature  $T'$ , the error introduced in  $dT/d(\ln t)$  is given by

$$e_6 = \frac{4 \pi k \lambda t}{Q} \quad (16)$$

During the experiments, fluctuations in the average cell temperature were kept smaller than  $0,05^\circ\text{C hr}^{-1}$ , the corresponding error being  $e_6 < 0,15\%$ , for toluene, with  $t = 8$  sec and  $Q = 0,145$  watt.  $\text{m}^{-1}$ .

An important cause of non-uniform initial temperature field is the disturbance due to previous wire heat releases. The analysis of this effect is particularly important, as we are dealing with an iterative method.

Let us consider that a previous experiment was held for  $-t_1 < t < -t_1 + \Delta t_1$ . The wire temperature for  $-t_1 + \Delta t_1 < t < 0$  is given by

$$T_1 = \frac{Q}{4 \pi k} \left[ \ln(t + t_1) + S \right] - \frac{Q}{4 \pi k} \left[ \ln(t + t_1 - \Delta t_1) + S \right] = \frac{Q}{4 \pi k} \ln \frac{t + t_1}{t + t_1 - \Delta t_1} \quad (17)$$

as we can assume that, when heat dissipation ceases, a negative source of strength  $-Q$  is added, for  $t > -t_1 + \Delta t_1$ .

It follows that, for  $t > 0$ , the wire temperature is given by

$$T' = \frac{Q}{4\pi k} (\ln t + S) + T_1$$

or

$$T' = \frac{Q}{4\pi k} (\ln \theta + S) \quad (18)$$

where

$$\theta = \frac{(t + t_1)t}{t + t_1 - \Delta t_1} \quad (19)$$

In the case of  $n$  experiments, with  $-t_i < t < -t_i + \Delta t_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), equation (18) still applies, with  $\theta$  given by the product

$$\theta = t \prod_{i=1}^n \frac{t + t_i}{t + t_i - \Delta t_i} \quad (20)$$

It follows that equations 1 to 8 and, particularly, 9, are still valid, provided that the time  $t$  is replaced by the variable  $\theta$ .

In this analysis, it was assumed that the heat flux has the same value  $Q$  for all experiments. If this is not the case, a sufficiently long time must elapse between experiments and the analysis can easily be carried out in a similar way.

5.1.8 — *Effect of the insulating layer* — Equation 1 has been derived for a bare wire without thermal resistance between the wire surface and the liquid. As, in our case, an insulated wire is used, the constant  $S$  of equation 1 must be replaced by

$$S' = S + 2 \left( \frac{k'}{k} - 1 \right) \ln \frac{a'}{a} \quad (21)$$

where  $a'$  is the external radius of the layer and  $k'$  its thermal conductivity.

5.1.9 — *Non-uniformity of the wire radius* — If the radius  $a$  and the resistance per unit length  $\rho$  are not uniform along all the wire length, an additional term

must be introduced in equation 4. If we write  $\rho = \frac{R}{L} + \rho'(z)$

where  $z$  is the axial coordinate, assuming that there is no axial conduction, it is easy to prove that the variation of the total resistance due to a current of initial intensity  $i_0$  is given by

$$\Delta R = R - R_0 = \frac{\beta i_0^2}{4\pi k} \ln \frac{4\alpha t}{Ca^2} \left[ \frac{R_0^2}{L} + \int_0^L \rho_0'^2 dz \right] + \frac{\beta i_0^2}{2\pi k} \int_0^L \rho_0^2 \ln \frac{a}{a'} dz \quad (22)$$

where  $a'(z)$  is the wire radius,  $a$  is an average radius and subscript «0» indicates initial conditions.

It can easily be seen that the effect of the non-uniformity of the radius is represented by last term of equation 22 (which is constant and hence has no interest) and by the integral inside the square brackets, which affects the derivative  $dR/d(\ln t)$ . No attempt was made to evaluate this error and it was assumed that the corresponding effects in the two cells cancel each other.

5.2 — *ACCURACY OF THE MEASUREMENTS* — Resistances are measured with an accuracy of  $\pm 0,1\%$  and the wire length with an accuracy of the order of  $0,4\%$ . The thermal resistance coefficient  $\beta$  was determined by measuring the wire resistance at freezing and boiling water temperatures and assuming a linear variation (2).

5.3 — *SENSIBILITY OF THE NULL-GALVANOMETER* — Let us consider the effect on  $V(t)$  of a small variation  $\Delta X$  of  $X = k_a/k_b$ .

Neglecting the constant terms of  $V(t)$ , we have

$$\Delta V(t) = \frac{dM}{dX} \Delta X \ln \frac{t}{t_g}$$

where  $t_g$  represents the instant when the galvanometer is switched on the bridge (cf. § 5.1.1).

If  $\Delta V$  is the minimum voltage difference that can be detected with the galvanometer, the corresponding value of  $\Delta X$  is given by

$$\Delta x = \frac{\Delta V}{\frac{dM}{dX} \ln \frac{t_f}{t_g}}$$

where  $t_f$  is the duration of the experiment.

Assuming for simplicity  $R_{a0} = R_{b0} = R$ ,  $\beta_a = \beta_b = \beta$ ,  $L_a = L_b = L$  and using equations 7 and 9, we obtain:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{4 \pi k_b}{\beta Q_b^{3/2} L^{1/2}} \frac{R + R_1 + R_3}{R^{1/2} R_1} \frac{\Delta V}{\ln \frac{t_f}{t_g}}$$

$$= \frac{4 \pi k_a}{\beta Q_a^{3/2} L^{1/2}} \frac{R + R_2 + R_4}{R^{1/2} R_2} \frac{\Delta V}{\ln \frac{t_f}{t_g}} \quad (23)$$

In the measurements made with toluene and oil, presented in § 6, it was approximately:  $t_f \approx 8$  sec,  $t_g \approx 2$  sec,  $k_a \approx 0,133$  watt.  $m^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$  (toluene at  $25^\circ\text{C}$ ),  $\beta \approx 0,00383$   $^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $Q_a \approx 0,145$  watt.  $m^{-1}$ ,  $L \approx 0,89$  m,  $R \approx 23$  ohm,  $R_2 \approx 50$  ohm,  $R_4 \approx 1$  ohm,  $\Delta V \approx 0,6 \times 10^{-6}$  volt. With these values, equation 23 gives:  $\frac{\Delta X}{X} \approx 0,11\%$ .

6 — EXPERIMENTAL RESULTS

Tables 4 and 5 present the results of the measurements carried out with toluene and glycerin, with «SHELL voluta oil 45» as standard medium.

Table 4

Medium A	Medium B	X =	$10^4 k_b$
Toluene	SHELL voluta oil 45	$k_a / k_b$	cal.cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
25,8	26,6	1,062	3,002
25,8	26,6	1,065	3,991
30,8	26,6	1,044	3,022
25,1	26,6	1,600	3,012
25,1	26,6	1,060	3,013
Average value			3,008

Table 5

Medium A	Medium B	X =	$10^4 k_b$
Glycerin	SHELL voluta oil 45	$k_a / k_b$	cal.cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
26,6	26,6	2,325	6,994
26,6	26,6	2,261	6,801
26,6	26,6	2,287	6,880
26,6	26,6	2,310	6,949
Average value			6,906

Toluene was chosen as calibrating liquid. ZIEBLAND and BURTON (3), using the best existing data, presented the following equation for its thermal conductivity:  $10^4 k = 3,36 - 0,0067 t$  cal. cm<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>. The thermal conductivity  $k_b$  of the oil at  $26,6^\circ\text{C}$  was obtained using this equation and the values of X in table 4.

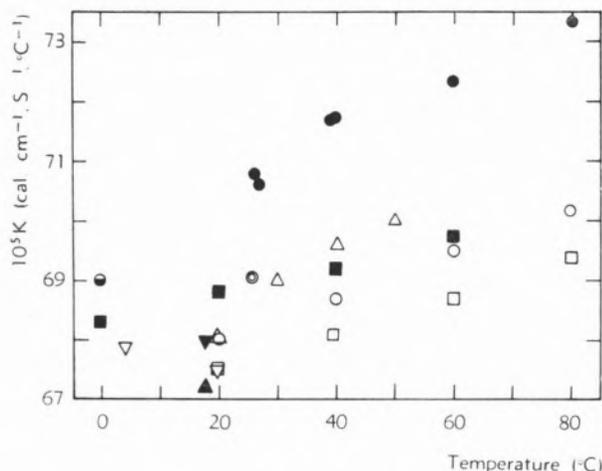


Fig. 3 — Thermal conductivity of glycerin

- — Kaye & Higgins (4)
- ▼ — Bates (5)
- — Eucken & Englert (6)
- ▲ — Hutchinson (7)
- — Riedel (8)
- — Mason (9)
- ▽ — Gillam & Lamm (10)
- — Challoner & Powell (11)
- △ — Straumann (12)
- ⊙ — Our results

Fig. 3 shows a good agreement between our results and those obtained by other authors for the thermal conductivity of glycerin.

7 — CONCLUSIONS

This paper presents a device that is easy to construct and requires relatively little and inexpensive equipment. The analysis shows that systematic errors in the angular coefficient of the wire temperature rise versus  $\ln t$  can be kept smaller than 0,5%, with the exception of the effect due to axial heat conduction along the wires, for which a corrective factor must be introduced. This error can be reduced if wire of a material of lower thermal conductivity than copper — platinum, for example — is used.

These errors are partially compensated, particularly if the two liquids have similar physical properties. Provided that a sufficiently sensitive null-galvanometer is used, heat dissipation can be kept very small, in order to avoid the effects of natural convection.

The measurements of the magnitudes required for the calculation of the thermal conductivities relation — electrical resistances, wire lengths, temperature resistance coefficients — can easily be achieved with good accuracy.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank Professor A. G. Portela and Professor J. J. Delgado Domingos for their valuable discussions and suggestions.

This work was supported by a grant from Instituto de Alta Cultura.

#### NOMENCLATURE

a	wire radius
c	specific heat
$C = 1,7881$	mathematical constant
e	relative error
E	voltage difference between points A and C
i	current intensity
k	thermal conductivity
L	wire length
M	constant defined by equation 7
N	constant defined by equation 8
Q	heat flux per unit of wire length
R	electrical resistances
S	constant appearing in equation 1
t	time
T	temperature rise
V	voltage difference between points B and D
$X = k_a / k_b$	
$\alpha$	thermal diffusivity
$\beta$	temperature resistance coefficient
$\rho$	density
$\tau = \alpha t/a^2$	Fourier number

#### Subscripts

a	medium A
b	medium B
o	initial conditions

#### BIBLIOGRAPHY

1. Falcão, A. F. O., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 65 (1965).
2. «Encyclopedia of Physics», vol. 19, Springer Verlag, Berlin, 1956, p. 138.
3. Ziebland, H. and Burton, J. T. A., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **1**, 242 (1960).
4. Kaye, G. W. C. and Higgins, W. F., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 117**, 459 (1928).
5. Bates, O. K., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 494 (1936).
6. Eucken, A. and Englert, H., *Z. Ges. Kaeltind.*, **45**, 109 (1938).
7. Hutchinson, E., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 87 (1945).
8. Riedel, L., *Chem. Ing. Tech.*, **23**, 465 (1951).
9. Mason, H. L., *Trans. ASME*, **76**, 817 (1954).
10. Gillam, D. G. and Lamm, O., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 657 (1955).
11. Challoner, A. R. and Powell, R. W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 238**, 90 (1956).
12. Straumann, W., *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech.*, **27**, 290 (1961).

#### RESUMO

Calcula-se a relação entre as condutibilidades térmicas de dois líquidos, utilizando um aparelho constituído fundamentalmente por uma ponte de Wheatstone, com duas células e um galvanómetro de zero. A relação entre as condutibilidades é calculada em função das resistências eléctricas da ponte e dos comprimentos e coeficientes de variação da resistência com a temperatura dos fios quentes. Este método permite obter resultados relativamente rigorosos com equipamento simples e pouco dispendioso. Apresentam-se os valores obtidos com tolueno e glicerina.



## DOSEAMENTO DA LISINA DISPONÍVEL EM SARDINHAS FRESCAS, CONGELADAS E FARINADAS

MANUEL CARVALHO MARTINS

Laboratório de Bromatologia  
Instituto Nacional de Investigação Industrial  
Lisboa-6

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química, realizado em Lisboa de 11 a 15 de Setembro de 1967.

### 1 — INTRODUÇÃO

No planeamento de conservação e aproveitamento do material proteico disponível no mercado mundial, destacam-se os derivados da pesca, como fonte de obtenção de produtos ricos em proteínas, de qualidade reconhecida. Os processos drásticos do manuseamento podem, no entanto, reduzir-lhe o valor nutritivo e económico, e daí a pesquisa de vias de circulação afectando um mínimo de qualidade, com garantia de viabilidade sob o ponto de vista prático.

Entre as espécies consideradas de interesse, tem sido destacada a sardinha, muito empregada no fabrico de conservas, ocasionando, pela sua extrema fragilidade, desperdícios de matéria-prima que podem ser aproveitados em farinhas de valor nutritivo elevado e deste modo valorizadas.

Mostra a experiência, na prática das rações, que os factores «lisina» e «cistina+metionina» são considerados mais frequentemente limitantes, estabelecendo uma exigência mínima de qualidade ou um nível de riqueza alcançado por determinado concentrado proteico lançado no mercado. As proteínas vegetais são, na maioria das vezes, deficientes nestes aminoácidos indispensáveis; além disso, estes nutrientes são especialmente afectados pelas temperaturas elevadas em meio ácido e na presença de glicídios, o que prejudica o alimento, quer no aspecto, desenvolvimento de manchas escuras, quer no valor nutritivo, sendo importante que o complemento proteico satisfaça o mais possível como compensador destas deficiências.

A avaliação qualitativa e quantitativa dessa qualidade exige na indústria métodos suficientemente rápidos, de modo a satisfazer previsões em prazo não excessivamente prolongado. O problema complica-se nos laboratórios à medida que os ensaios pretendem ir mais além do doseamento da proteína total de dado produto. À morosidade e elevado preço dos métodos biológicos, em animais, ou cromatográficos, nos ensaios quantitativos, nem sempre ao alcance de todos os laboratórios, sobrepõe-se a rapidez e o menor custo do doseamento da lisina disponível pelo método de CARPENTER (5). Além disso, vários autores verificaram boa correlação entre este índice e os métodos biológicos (*Gross Protein Value*, G. P. V., e *Net Protein Utilization*, N. P. U.), sendo, portanto, considerado útil como auxiliar da avaliação da qualidade proteica. A forma como a lisina se apresenta nos aglomerados proteicos tem importância sob o ponto de vista da sua utilização pelos organismos

vivos. A quantidade de radicais  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub> livres, correspondentes às moléculas de lisina existentes nas cadeias protídicas, depende da natureza do prótido isolado e purificado, ou do aglomerado protídico a considerar. A sua variação dá-nos uma medida da disponibilidade biológica do produto. Assim, a diminuição da disponibilidade da lisina nos produtos fabricados é atribuída à formação de complexos resistentes aos ataques enzimáticos.

No caso particular do pescado, TARR (1953) demonstrou que a ribose livre está presente, após a morte, nos tecidos de certas espécies de peixe e que o desenvolvimento do escurecimento era paralelo à quebra deste açúcar. MILLER (1956) sugeriu que a desvalorização dos produtos derivados do pescado, quando aquecidos, era devida à formação de complexos aminoaçucarados resistentes à digestão. Muitos autores têm verificado diminuição na disponibilidade de lisina, directamente relacionada com tratamentos tecnológicos, salientando-se dentre estes os térmicos; o fenómeno da inflamabilidade espontânea durante o armazenamento das farinhas de peixe pode igualmente ocasionar uma quebra no teor em lisina disponível.

Recentemente, PRITCHARD *et al.* (8) salientaram que a selecção da matéria-prima na origem, incluindo o estado de frescura e o manuseamento antes do fabrico, originando um estado de hidrólise parcial da matéria, bem como uma proporção variável da parte muscular nas farinhas, podem ser factores que contribuem para o decréscimo do teor em lisina disponível nas farinhas de peixe; o formaldeído e os nitritos, empregados como conservantes em quantidade e formas convenientes, causam ligeira baixa no valor inicial do produto; o formaldeído reage com os grupos  $\alpha$ - e  $\epsilon$ -aminados das proteínas para formar as metilolaminas, que, por condensação com outros grupos proteicos, formam pontes metilénicas, justificando a diminuição indicada. Segundo J. OLLEY & H. WATSON (6), o desengorduramento das farinhas pelo éter de petróleo (p. e. — 100° — 120°) em secagem azeotrópica ou lavagens, não produz variação nos resultados.

O nosso trabalho consistiu na apreciação dos valores médios obtidos, fundamentalmente, em relação a um nível de frescura inicial, com o objectivo de obter uma medida do teor em lisina disponível dos preparados alimentares ensaiados, procurando uniformizar os processos laboratoriais de congelação, farinação e desengorduramento das amostras pelo éter de petróleo a frio (p. e. 40°-60°).

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 — PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O estudo recaiu sobre 8 lotes de sardinha (*Sardina pilchardus*), provenientes do mercado da Ribeira, nas épocas de Outono e Primavera. A maioria destes lotes correspondem aos indicados no trabalho *Níveis de peróxidos em sardinhas frescas, congeladas e farinadas*, realizado neste laboratório, assim como os processos de homogeneização, congelação e farinação.

Algumas das farinhas obtidas foram desengorduradas a frio com éter de petróleo (p. e. 40°-60°), filtradas ou centrifugadas, durante vinte minutos, a cerca de 4 000 r.p.m. até eliminação da coloração nos solutos etéreos, e submetidas a trituração em almofariz, após secagem. O desengorduramento processou-se após a fase de ranhificação (nível de peróxidos baixo).

Em conjunto, foram analisadas 38 amostras, procurando-se uma distribuição o mais uniforme possível para comparação dos resultados obtidos experimentalmente.

### 2.2 — REAGENTES

Utilizaram-se reagentes p.a. Merck e B.D.H. (cloreto de metoxicarbonilo e  $\epsilon$ - (2,4 dinitro Phenyl) L-lisina clorídrica, na construção da curva-padrão.

Empregaram-se as soluções de ácido clorídrico N e 8,1 N e de F.D.N.B. (1 flúor-2,4-dinitrobenzol) a 2,5 % (V/V) em etanol (manipular com cuidado este último reagente, devido aos seus efeitos altamente vesiculares). Solução-tampão pH 8,5: Na H CO<sub>3</sub>, 8 % (P/V) + Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, 8 % (P/V) (19 : 1).

Éter dietílico — conservado sobre sódio metálico e recentemente destilado, e distribuído em frascos herméticamente fechados, de capacidade conveniente para a série a ensaiar. Solução-padrão de  $\epsilon$  (2,4-D.N.P.) lisina clorídrica 150 — 160  $\mu$  M. Com esta solução aquosa preparámos uma série de soluções-padrão mais diluídas para a construção da curva-padrão, correspondendo a concentração de lisina de 20 a 45  $\mu$ g/ml, aproximadamente.

### 2.3 — APARELHOS

Agitador de braços — Griffin and George (Grã-Bretanha).

Banho de óleo: na impossibilidade de obter um banho de Wood, semelhante ao empregado por OLLEY & WATSON (6), para efectuar a hidrólise, improvisámos um

banho de óleo com agitação e com regulação de temperatura, a  $120^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , por meio de um termóstato.

Espectrofotómetro — utilizámos o espectrofotómetro Unicam S.P. 600.

#### 2.4 — TÉCNICAS

##### 2.4.1 — Proteína bruta

Foi determinada pelo processo de Kjeldahl, usual neste laboratório [RIBEIRO & col. (12), MACHADO, B. R. & col. (15)], a partir de 0,5 g a 1,0 g de amostra empregando o factor 6,25.

##### 2.4.2 — Lisina disponível

Seguimos a técnica de CARPENTER & col. (5). A base do processo consiste em converter os grupos  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub> da lisina na  $\epsilon$ -DNP lisina amarela por tratamento com F.D.N.B., seguida de hidrólise ácida. Os compostos que interferem, e que são solúveis no éter dietílico, são removidos. Compreende fundamentalmente três fases laboratoriais: 1) extracção e fixação do F.D.N.B.; 2) hidrólise; 3) ensaio espectrofotométrico.

No caso das sardinhas frescas e congeladas, partimos de 1,5 a 1,7 g de pasta homogeneizada. No caso das farinhas, doseava-se previamente o azoto total para acerto da diluição a efectuar no hidrolisado.

O produto foi tamponado por contacto, durante 10 minutos, com solução de bicarbonato de sódio a 8% (P/V) e em seguida submetido à acção da solução alcoólica de F.D.N.B. a 2,5% (V/V), preparada na altura do ensaio. A fixação foi feita com agitação durante 2 horas. Após a remoção do álcool residual, em banho-maria, seguia-se a hidrólise. Embora as nossas condições de hidrólise tivessem sido diferentes das indicadas por CARPENTER & col. (5), nos cálculos empregou-se o factor 1,09, indicado por este autor, para compensação da perda de lisina por hidrólise.

Na hidrólise tivemos o cuidado de nivelar o menisco interno do hidrolisado com o menisco externo do banho de óleo que utilizámos.

Verificámos haver vantagem em não filtrar os hidrolisados imediatamente após refrigeração no banho de gelo; a filtração efectuou-se quando atingiam aproximadamente a temperatura ambiente, o que ocasionava filtrados límpidos.

Os hidrolisados foram completados a 200 ml em balão marcado e as diluições empregadas para os ensaios oscilaram de 1 : 5 a 1 : 8.

No ensaio espectrofotométrico foi medida a extinção da fase aquosa em relação a um branco que contém os compostos interferentes (derivados da arginina e da histidina). Este branco foi obtido por tratamento com cloreto de metoxicarbonilo e eliminação por extracção etérea da coloração amarela correspondente ao derivado da lisina formado.

### 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obtivemos farinhas com cheiro agradável, de consistência fina ao tacto e de cor amarelo-torrado; no entanto, após fervura em água, desenvolvia-se um cheiro desagradável.

A mistura destas farinhas apresentava a seguinte composição:

Humidade .....	8,1 g %
Cinza .....	10,0 g %
Proteína bruta (N × 6,25) .....	74,0 g %
Gordura (extracto etéreo).....	1,4 g %
Gordura (por hidrólise).....	7,4 g %
Indeterminado .....	0,5 g %

Na observação destes resultados destaca-se, a par do enriquecimento proteico, um resíduo lipídico não extractível pelo éter, o que foi observado por hidrólise ácida e extracção pela acetona. (A.O.A.C. — 22 037 — 9.<sup>a</sup> edição — 1960).

Os resultados obtidos referentes à proteína bruta e à lisina disponível encontram-se discriminados nos quadros I a IV.

No quadro I salienta-se a variação do teor em proteína bruta nas diversas fases do ciclo de preparações, a que foram submetidas as amostras, bem como os respectivos valores máximo, médio e mínimo.

O valor médio obtido para os lotes de sardinha fresca foi de 16,9 g por 100 g de pasta homogeneizada. Este resultado é inferior aos citados em (12) e (13), o que pode ser interpretado por diferente processo de preparação da amostra.

O facto de a amostra corresponder ao aproveitamento integral do peixe pode justificar a baixa obtida no teor de proteína bruta.

O valor médio obtido para as sardinhas congeladas, 16,4 g por 100 g de amostra, quadro I, ligeiramente inferior ao indicado para as sardinhas frescas, pode justificar-se pela perda de azoto solubilizado no exsudado do peixe. Os valores médios para as farinhas obti-

das com peixe fresco ou congelado foram, respectivamente, de 64,2 g e 66,6 g por 100 g de farinha.

Estes teores estão dentro dos limites considerados normais para as farinhas de peixe, segundo o Decreto n.º 37 753, de 10 de Fevereiro de 1950, que estipula um mínimo de 40 % ou 55 % conforme se trate do tipo corrente ou extra.

Qualquer dos valores obtidos por nós nos 8 lotes ensaiados são superiores a estes limites.

Segundo o regulamento que condiciona a actividade das indústrias derivadas da pesca na província de Angola — Diploma Legislativo n.º 2 752, de 15 de Fevereiro de 1956 —, é indicado um mínimo de 60 % de proteína bruta para a farinha de peixe do tipo corrente.

J. BUNYAN & S. A. PRICE (7) consideram a zona de 60-70 %, para valor da proteína bruta como normal. No nosso caso, dentro das 15 farinhas preparadas sem desengorduramento, quatro apresentaram um valor inferior a 60 %.

#### Quadro I

TEOR DE PROTEÍNA BRUTA EM SARDINHAS FRESCAS, CONGELADAS, FARINADAS E EM FARINHAS DESENGORDURADAS (g/100 g de amostra)

Amostra Ref. <sup>a</sup>	Fresca	Congelada	Farinhas			
			Normais		Desengorduradas	
			Fresca	Congelada	Fresca	Congelada
A	15.5	14.0	60.5	—	70.0	81.3
B	16.1	15.3	69.8	76.8	76.3	80.8
C	16.8	17.3	66.6	67.0	77.6	73.4
D	18.5	17.9	61.6	59.3	76.8	79.2
E	17.2	15.8	79.5	59.6	—	69.9
F	16.1	16.3	56.3	72.5	77.3	77.3
G	18.1	18.1	60.4	68.4	—	—
H	17.1	16.4	58.8	62.7	—	—
Valor máx.	18.5	18.1	79.5	76.8	77.6	81.3
» médio	16.9	16.4	64.2	66.6	75.6	77.0
» mínimo	15.5	15.8	56.3	59.3	70.0	69.9

O valor médio, ligeiramente superior, obtido no caso das farinhas com origem em peixe congelado, pode justificar-se pela lipólise superior da matéria-prima original, correspondendo a retenção inferior da gordura na fase de prensagem. Quanto às farinhas desengorduradas, como é óbvio, apresentavam um teor em proteína bruta de 75,6 g e 77,0 g por 100 g de farinha, respectivamente em relação ao peixe fresco e congelado, e, portanto, um enriquecimento em proteína bruta.

Verificou-se novamente tendência para a congelação originar farinhas com teor ligeiramente superior.

No quadro II salientam-se os valores obtidos para a lisina disponível em sardinhas frescas e congeladas, bem como os valores máximo, médio e mínimo obtidos.

Os valores foram expressos sempre por 100 g de amostra e por 100 g de proteína, para melhor apreciação de qualquer anomalia verificada, no valor da lisina disponível no aglomerado proteico.

No primeiro caso os valores médios obtidos foram, para o peixe fresco, de 1,4 g % e, para o peixe congelado, de 1,3 g %.

No segundo caso os valores médios indicados foram de 8,1 g % e 7,9 g %, respectivamente para peixe fresco e peixe congelado. As variações verificadas podem atribuir-se à desnaturação própria da congelação.

#### Quadro II

TEOR EM LISINA DISPONÍVEL, EM SARDINHAS FRESCAS E CONGELADAS

Amostra Ref. <sup>a</sup>	g por 100 g de amostra		g por 100 g de proteína	
	Fresca	Congelada	Fresca	Congelada
C	1.5	1.2	9.2	7.2
D	1.4	1.5	7.7	8.5
E	1.4	1.1	7.9	7.2
F	1.2	1.4	7.7	8.7
G	1.5	1.4	8.3	7.7
H	1.4	1.3	7.9	7.9
Valor máx.	1.5	1.5	9.2	8.7
» médio	1.4	1.3	8.1	7.9
» mínimo	1.2	1.1	7.7	7.2

GONÇALVES FERREIRA & col. (13) citam na Tabela de Composição dos Alimentos Portugueses, para valores médios da lisina total na sardinha por 100 g de produto e por 100 g de proteína, respectivamente, 1,89 g % e 8,4 g %.

No quadro III podem observar-se os valores obtidos para a lisina disponível nas farinhas respectivas. Foram igualmente destacados os valores máximo, médio e mínimo. Por 100 g de farinha, os valores médios correspondentes ao peixe fresco e ao peixe congelado foram, respectivamente, de 4,8 g % e 4,8 g %. Por 100 g de proteína os mesmos valores foram, respectivamente, de 7,4 g % e 7,1 g %.

Em qualquer dos casos podemos considerar que obtivemos produtos com elevado teor em lisina disponível. H. PRITCHARD & col. (8) encontraram como valor médio, obtido para farinhas de peixe provenientes da África do Sul, 7,1 g por 100 g de proteína e para valores máximo e mínimo os de 7,7 g % — 5,8 g %, salientando que a maioria parecia proveniente de sardinha e de anchova.

Os valores anómalos encontrados, 5,3 g % para a sardinha fresca F e o de 5,2 g % para a farinha de sardinha congelada E, bem como o valor de 6,3 g % (farinha de sardinha congelada F), inferior em 0,8 g % ao valor médio, podem relacionar-se no caso F, com estado de frescura inferior, pois esta amostra foi a que apresentou no estado fresco piores caracteres organolépticos e no momento da análise apresentava rancificação acentuada.

#### Quadro III

LISINA DISPONÍVEL EM FARINHAS DE SARDINHA FRESCA E CONGELADA

Amostra Ref. <sup>a</sup>	g por 100 g de farinha		g por 100 g de proteína	
	Fresca	Congelada	Fresca	Congelada
A	5.0	—	8.2	—
B	5.7	6.8	8.2	8.8
C	4.7	4.8	7.0	7.2
D	4.4	4.6	7.2	7.7
E	6.1	3.1	7.7	5.2
F	3.0	4.6	5.3	6.3
G	5.0	5.4	8.3	7.8
H	4.4	4.3	7.5	6.8
Valor máx.	6.1	6.8	8.3	8.8
» médio	4.8	4.8	7.4	7.1
» mínimo	3.0	3.1	5.3	5.2

J. OLLEY & H. WATSON (6) verificaram aumento nos ácidos aminados básicos livres, nas farinhas de peixe preparadas com arenque (peixe do grupo da sardinha) em estado putrefacto, em relação a farinhas de arenque obtidas com peixe fresco.

Nas farinhas de peixe fresco, os valores de lisina livre correspondiam a cerca de 0,5 g por 100 g de proteína; os mesmos valores referentes às farinhas de peixe putrefacto eram de cerca de 3,0 g por 100 g de proteína.

Fazemos notar que o método de CARPENTER (5) não doseia a lisina livre; o valor inferior obtido no caso F não está por isso em desacordo com as verificações

feitas por estes autores, pois um desenvolvimento superior de lisina livre poderia ocasionar baixa no teor em lisina disponível.

Em relação à matéria-prima original, verificámos enriquecimento do produto no teor em lisina disponível, paralelamente ao que sucedeu no valor médio da proteína bruta.

O valor obtido nas farinhas foi cerca de 3,5 vezes superior expresso em g por 100 g de produto.

Em relação a 100 g de proteína, observa-se diminuição nas proporções de lisina disponível, justificada pelos tratamentos a que foi submetido o produto. Após desengorduramento, os valores médios obtidos foram, respectivamente, de 5,2 e 5,5 g por 100 g de farinha para o peixe fresco e para o peixe congelado (quadro IV). Em relação a 100 g de proteína os valores médios obtidos foram de 6,9 g % e 7,3 g %, respectivamente

#### Quadro IV

LISINA DISPONÍVEL EM FARINHAS DESENGORDURADAS COM ÉTER DE PETRÓLEO

Amostra Ref. <sup>a</sup>	g por 100 g de farinha		g por 100 g de proteína	
	Fresca	Congelada	Fresca	Congelada
A	5.1	6.7	7.3	8.2
B	5.5	6.4	7.2	8.0
C	5.2	5.2	6.7	7.1
D	5.5	4.9	7.1	7.2
E	—	4.0	—	5.8
F	4.7	5.9	6.1	7.7
Valor máx.	5.5	6.7	7.3	8.2
» médio	5.2	5.5	6.9	7.3
» mínimo	4.7	4.0	6.1	5.8

para peixe fresco e congelado. Em relação à matéria-prima, verificou-se um enriquecimento de cerca de 4 vezes, expresso por 100 g do produto.

Em relação a 100 g de proteína, verificou-se uma tendência para quebra no caso das farinhas frescas, correspondentes ao peixe fresco, o que parece corresponder a ligeira desnaturação pelo éter.

No caso das farinhas desengorduradas, com peixe congelado, algumas amostras apresentavam quebra e outras aumento no teor em lisina disponível.

Por ser difícil atribuir qualquer interpretação a este ligeiro aumento na proporção da lisina disponível, limitamo-nos a evidenciá-lo. Realçamos também que

os aumentos verificados na proporção da lisina disponível correspondem aos casos anómalos apresentados no quadro III.

A farinha de sardinha F com origem em peixe fresco passou de 5,3 g % para 6,1 g % na farinha desengordurada e a farinha congelada correspondente de 6,3 g % para 7,7 g %. Igualmente a farinha de sardinha congelada E passou de 5,2 g % para 5,8 g %, respectivamente, antes e após desengorduramento.

É sabido que os detergentes sintéticos desnaturam as proteínas e há vários exemplos, na literatura, de combinação de ácidos gordos com as proteínas.

Estes dados poderão estar de certo modo relacionados com os resultados por nós obtidos, relativamente a um substrato em que se deu uma lipólise e desenvolvimento de compostos básicos em produtos de pescado ricos em metais alcalinos.

#### 4 — RESUMO E CONCLUSÕES

Foi feito um estudo comparativo do teor em lisina disponível, em sardinhas frescas, congeladas e farinadas, com ou sem desengorduramento, pelo éter de petróleo a frio (P. e. — 40°-60°) como medida de apreciação da qualidade dos produtos obtidos.

Verificámos:

1.º — *Sardinha fresca e congelada*. — Valor elevado na disponibilidade de lisina por 100 g de proteína (8,0 g % para valor médio); ligeira diminuição no valor médio obtido após congelação — 0,2 g %.

2.º — *Farinhas de sardinha fresca e congelada*. — Diminuição das proporções de disponibilidade em relação à matéria-prima original (7,3 g % em valor médio); ligeira diminuição no valor médio obtido após congelação — 0,3 g %; obtenção de um nível normal de disponibilidade em relação aos valores encontrados, por outros autores, para este tipo de farinhas.

3.º — *Farinhas desengorduradas*. — Obtenção de uma disponibilidade semelhante em valor médio (7,1 g %) em relação às farinhas não desengorduradas com tendência para ligeira diminuição (0,4 g %) no caso das farinhas obtidas com peixe fresco, verificação de anomalias relacionadas com o grau de frescura do peixe, ocasionando farinhas com um teor baixo em lisina disponível.

4.º — *Proteína bruta*. — Obtenção de um produto desengordurado com 76,3 g % de proteína bruta, de cheiro agradável e cor amarelo-torrada, a partir da matéria-prima original, com um teor médio em proteína bruta de 16,7 g %, o que corresponde a um enriquecimento 4,6 vezes superior em relação a 100 g de produto inicial.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Carpenter, K. J. e Ellinger, G. M., *Biochem. J.*, 11, 61 (1955).
2. Carpenter, K. J., Ellinger, G. M., Munro, M. I. e Rolpe, E. J., *Brit. J. Nutr.*, 2, 162 (1957).
3. Bruno, D. Carpenter, K. J., *Biochem. J.* 67, 13 (1957).
4. Carpenter, K. J., Jones, W. L. e Mason, E. L., *Biochem. J.*, 73, 11 (1959).
5. Carpenter, K. J., *Biochem. J.*, 77, 604 (1960).
6. Olley, J. e Watson, H., *J. Sci. Food Agr.*, 12, 316 (1961).
7. Bunyan, J. e Price, S. A., *J. Sci. Food Agr.*, 11, 25 (1960).
8. Pritchard, H., Mc Larnon, J. e Mc Gillivray, R., *J. Sci. Food Agr.*, 15 (1964).
9. Dvorak, Z. e Vognarova, I., *J. Sci. Food Agr.*, 16 (1965).
10. Connell, J. J. e Howgate, P. F., *J. Sci. Food Agr.*, 10, 241 (1959).
11. Huges, R. B., *J. Sci. Food Agr.*, 10, 558 (1959).
12. Ribeiro, et al., «Índices de Frescura de Sardinha», Estudos de Biologia, Instituto Nacional de Investigação Industrial, Lisboa, 1963.
13. Ferreira, G. et al., «Tabela da Composição dos Alimentos Portugueses», Direcção-Geral de Saúde, Lisboa, 1961.
14. Olley, J. E. e Duncam, W. R. H., *J. Sci. Food Agr.*, 16, 99 (1965).
15. Machado, B. R. et al., «Aproveitamento das Algas na Costa Portuguesa», Parte I, Estudos de Biologia, Instituto Nacional de Investigação Industrial, Lisboa, 1966.



## O VINHO DO PORTO

### Marca de Origem e sua Defesa

ALBERTO FERREIRA DA SILVA

MANUEL BESSA RIBEIRO

Instituto do Vinho do Porto  
Porto — Portugal

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química, realizado em Lisboa de 11 a 15 de Setembro de 1967.

## INTRODUÇÃO

O convite dirigido ao Instituto do Vinho do Porto, e pessoalmente ao primeiro signatário desta comunicação pelo Senhor Dr. V. Jans, para tomarem parte nos trabalhos do 7.º Congresso da A. I. D. E. C., mereceu a melhor atenção da Direcção daquele Organismo que nomeou para esse fim um dos seus directores-adjuntos e um dos técnicos dos seus Serviços.

Não esquecemos a forma atenciosa como em 1929, nos primeiros anos da nossa vida oficial fomos recebidos em Paris pelo Dr. Eugène Roux, então Director-Geral de Investigações Agronómicas e antigo chefe do Serviço de Repressão de Fraudes, na rua de Bourgogne, e as facilidades que nos foram dadas no Centro de Investigações Agronómicas de Versailles, onde tivemos ocasião de conhecer o Dr. Albert Demolon, o Engenheiro Agrónomo Henri Burgevin já falecidos, os Drs. Georges Barbier, Henri Geslin e outros técnicos que ocupam hoje situações de destaque em França.

Muitos anos depois no período que vai de 1953 a 1960, nas missões que desempenhamos no Bureau Inter-africano dos Solos, como Vice-presidente e Presidente, as atenções que recebemos por parte dos técnicos dos Serviços oficiais franceses do Ministério dos Negócios Estrangeiros, das Colónias e da Agricultura penhoraram-nos profundamente.

Se para nós é agradável recordar esses factos, para o nosso colega que subscreve esta comunicação é também agradável expressar o seu agradecimento e apreço pela compreensão que tem notado por parte da França nas reuniões do O.I.V. a que tem assistido em Paris. Além destas recordações devemos deixar aqui a expressão do nosso agrado pelas actuações dos Serviços de Repressão de Fraudes na defesa da genuinidade do Vinho do Porto.

Feito este pequeno intróito, pensámos que aos participantes deste Congresso e Membros da A. I. D. E. C., cientistas eminentes, que consagram grande parte da sua actividade à fiscalização dos produtos que constituem a base da alimentação humana, poderia interessar conhecer, embora sucintamente, como ela se processa numa das bebidas mais preciosas que o mundo conhece — o VINHO DO PORTO.

Evidentemente que o ideal seria uma visita comentada à Região Demarcada que o produz, ao Entrepósito privativo e às instalações dos armazéns que o preparam para exportação em Vila Nova de Gaia, bem como co-

nhecer o Instituto do Vinho do Porto, organismo coordenador que o estuda e defende.

Nesta conformidade, limitar-nos-emos a expôr em resumo, e certamente com deficiências, o assunto que nos propusemos tratar, o qual podem os estudiosos mais exigentes encontrar descrito nos seguintes trabalhos:

- Na Comemoração do XXI Aniversário do Instituto do Vinho do Porto. Discurso proferido pelo Eng.º agr.º José J. da Costa Lima, em 10 de Abril de 1954.
- O Vinho do Porto. Um valor, uma marca, uma organização. Palestra proferida pelo Eng.º Agr.º Álvaro Moreira da Fonseca, em 8 de Novembro de 1956.

Longe de pretendermos imprimir a esta comunicação qualquer aspecto científico, antes ela se cifra a umas breves notas sobre a actividade de uma Organização que abrange toda a economia respeitante ao Vinho do Porto.

## 1 — O VINHO DO PORTO

Este, é um vinho especial, generoso e bem conhecido no mundo inteiro, a tal ponto que a legislação francesa (Journal Officiel n.º 42 de 19-2-38) lhe reconhece, bem como a outro consagrado vinho português — o Madeira — o direito às vantagens que haviam sido concedidas aos vinhos «à appellation contrôlée» franceses com direito ao «acquit couleur d'orange».

Outras facilidades usufrui nas transacções com vários países, através de acordos bilaterais, convenções internacionais, reuniões de peritos, certificados de origem e análise, etc.

O Vinho do Porto é uma marca de origem porque é produzido numa região legalmente demarcada, com características geográficas especiais e proveniente de castas tradicionais, algumas das quais já eram citadas há mais de 4 séculos. É uma zona climatérica caracterizada por um verão muito quente e seco, assente em terreno xistoso, cercado por montanhas graníticas que a abrigam dos ventos frios do norte e em cujas encostas cascalhentas e à custa de grandes sacrifícios se cultivava a vinha com todo o esmero.

Nem toda a produção regional, infelizmente, pode ser aproveitada para Vinho do Porto, mas somente uma parte alíquota, condicionada às possibilidades de absorção pelos mercados consumidores (externo e interno). As massas vinárias destinadas a Vinho do Porto são

convenientemente seleccionadas entre as de melhor qualidade, por meio dum sistema de classificação baseado num cadastro dos prédios vitícolas da Região, cujo número ascende a mais de 80.000. Cada prédio está registado com a indicação da freguesia, proprietário, natureza do terreno, altitude, produção, localização, castas, exposição, abrigo, inclinação, compasso das cepas, área plantada, armação da vinha, idade, etc.

O I.V.P., através do seu Conselho Geral onde se encontram representantes da Produção e do Comércio Exportador, fixa anualmente a quantidade de vinho a transformar em Vinho do Porto. Por sua vez, a Casa do Douro distribui regionalmente este quantitativo, indicando a cada produtor a quantidade que pode fabricar. Estes produtores são obrigados a manifestar o vinho produzido, que fica sempre sob a fiscalização da Casa do Douro.

Ao sair da Região para o Entreposto de Gaia, onde se conserva à responsabilidade do Comércio, sob a fiscalização do Instituto, o Vinho do Porto é acompanhado dum guia de trânsito e é creditado na conta-corrente da firma compradora.

Antes de exportado é provado por uma Câmara de Provadores, órgão do Instituto, e analisado sempre que os mercados o exigem, sendo emitidos os certificados de origem e análise que acompanham a documentação até à alfândega do país destinatário.

## 2 — DEFESA DA MARCA DE ORIGEM

Para garantia e execução de todas as regras e condições culturais, tecnológicas e fiscais, conducentes à qualidade e pureza do Vinho do Porto, criou o Governo português uma Organização, constituída, nas suas linhas gerais, como se segue:

As duas actividades primordiais da economia do Vinho do Porto — Produção e Comércio —, respectivamente representadas pela Federação dos Vinicultores da Região do Douro (Casa do Douro) e pelo Grémio dos Exportadores de Vinho do Porto, de interesses nem sempre convergentes, são coordenadas superiormente pelo Instituto do Vinho do Porto.

A — Compete ao Organismo da Produção (Casa do Douro), principalmente:

- 1 — Executar o cadastro vitícola da Região;
- 2 — Executar a cubicagem do vasilhame existente na Região;

- 3 — Distribuir entre os seus filiados o mosto que se há-de beneficiar e que é pedido anualmente pelos vinicultores;
- 4 — Escoar o vinho excedente da Produção;
- 5 — Fiscalizar os vinhos produzidos, mantendo uma conta-corrente com cada um dos produtores, etc.

B — Compete ao Organismo do Comércio Exportador (Grémio dos Exportadores de Vinho do Porto), além de outras atribuições:

- 1 — Fixar os preços mínimos para exportação;
- 2 — Promover e regular as exportações de Vinho do Porto;
- 3 — Proceder à distribuição dos contingentes de vinhos ou de divisas, quando superiormente lhe for determinado;
- 4 — Fornecer indicações ao Instituto do Vinho do Porto e cooperar com este em tudo o que diga respeito à propaganda nos mercados.

C — Ao organismo coordenador (Instituto do Vinho do Porto), pela lei orgânica que o criou e rege, competem, entre outras, as seguintes atribuições:

- 1 — Fiscalizar a produção e o comércio;
- 2 — Fixar anualmente os quantitativos de mosto a transformar em Vinho do Porto;
- 3 — Estudar os aperfeiçoamentos a introduzir nos métodos de fabrico e preparação do Vinho do Porto;
- 4 — Defender o bom nome e justo valor do Vinho do Porto nos mercados consumidores, combatendo por todas as formas as fraudes ou transgressões tanto no que se refere a qualidade como no que respeita a designações;
- 5 — Dar parecer sobre todos os assuntos que o Ministério da Economia mande submeter à sua apreciação e estudo.

Resumindo: incumbe à Organização, a par de uma assistência financeira a promover à lavoura e ao comércio, proteger, defender e garantir a marca VINHO DO PORTO desde a sua origem até ao momento da sua exportação. Ora, tal garantia só poderia ser eficiente através duma orgânica como a exposta e dispendo dos meios necessários, tais como cadastro vitícola, contas-correntes com vinicultores e exportadores, fiscalização

organizada, controle da qualidade do produto exportado, etc., obtidos conforme se referiu.

Toda esta Organização é alicerçada no trabalho de um departamento técnico, convenientemente dotado de pessoal especializado, em grande parte, a nível universitário, e equipado com instalações adequadas, assim distribuídas:

- Câmara de Provedores e Junta Consultiva de Provedores;
- Laboratório de Fiscalização e Assistência Técnica;
- Laboratórios de Investigação físico-química, e de Investigação microbiológica dedicada ao Vinho do Porto.

Para bem definir a marca «PORTO» tornava-se necessário estudar ecológicamente a região que o produz, isto é: caracterizá-la pelo seu relevo, pela sua geologia, pela sua climatologia, pela sua fitogeografia e, possivelmente, aperfeiçoar a sua demarcação.

Quadro I

REGIÃO DEMARCADA	— Revisão da sua área
ECOLOGIA	{ Solo Clima Fitogeografia
VITICULTURA	{ Castas Operações culturais
TECNOLOGIA	{ Produção Produção Conservação
MICROBIOLOGIA	{ Leveduras Bactérias
QUÍMICA	{ Substâncias extractivas n/azotadas Substâncias azotadas Substâncias minerais Compostos gasosos Acidez iónica Potencial de oxidação-redução
	Etc.

Para bem a proteger intervêm os Serviços Oficiais na escolha das castas e restringiu-se o seu emprego na constituição dos vinhedos; disciplinaram-se a produção e a preparação do Vinho do Porto e investigaram-se as suas características enológicas para o distinguir das imitações e defender contra as fraudes.

Entre as principais actividades que incumbem ao Instituto, não falando já na propaganda e defesa nos mer-

cados externo e interno, encontra-se a investigação científica, dado que a Ciência é indispensável a todo o progresso económico e social, para defender o Vinho do Porto quer dos seus competidores leais, quer das suas falsificações ou imitações.

«Os estudos a realizar deveriam satisfazer as exigências de duas naturezas: uma, metodológica, procedendo-se a investigações dentro de um plano convenientemente ordenado, em que se partisse do estudo do solo e se acabasse no estudo do vinho e do seu valor na alimentação do homem; outra, de protecção constante, da genuinidade e defesa da marca PORTO».

Assim foi delineado, como lógico ponto de partida, um programa de estudos a realizar e que transcrevemos, nas suas linhas mais genéricas, no quadro I.

Os trabalhos já realizados dentro daquele programa e desde o funcionamento da Organização, há mais de um quarto de século, vêm sendo publicados desde 1940 e sem interrupção, nos Anais do I.V.P., e atingem um número superior a uma centena. Não interessando a sua enumeração total, limiter-nos-emos a citar alguns:

- Composição química de alguns Vinhos do Porto relacionada com a composição química das respectivas terras;
- O ABC da Vinificação pela palavra e pela imagem;
- O Auxiliar do Analista;
- Práticas culturais nos vinhedos durienses;
- O estudo das castas do Douro;
- Estudos fitogeográficos;
- Polarografia. Estudo e aplicação à análise do Vinho do Porto;
- Alguns elementos da composição do Vinho do Porto e sua interpretação fiscal;

- A influência dos terrenos xistosos e graníticos na qualidade do Vinho do Porto;
- Estudo dos fenómenos de oxidação-redução no Vinho do Porto;
- Quelques aspects alimentaires ayant trait au Vin de Porto;
- Doseamento dos álcoois superiores no Vinho do Porto e noutras bebidas;
- Leveduras seleccionadas na clarificação do Vinho do Porto, etc.

Por outro lado, o Instituto do Vinho do Porto tem procurado manter as suas relações científicas internacionais através da permuta de publicações, bolsas de estudo, colaboração com o Office International de la Vigne et du Vin, através dos Congressos internacionais e da Sub-Comissão dos Métodos de Análise e Apreciação de Vinhos, Conselho da Europa, Estação Agronómica e Enológica de Bordéus, etc.

Para finalizar, insistimos no valor da Organização que abrange as actividades ligadas ao Vinho do Porto — a Produção e o Comércio — coordenadas pelo I.V.P., como já referimos.

Sem tal Organização (Casa do Douro, Grémio dos Exportadores e Instituto do Vinho do Porto) seriam impossíveis as actividades desenvolvidas e os trabalhos realizados.

A sua política gira em torno da sua «marca» de origem, uma das mais antigas e afamadas designações de origem mundiais. Defini-la, protegê-la, garanti-la, e propagá-la, aperfeiçoando-a naquilo que representa a sua tecnologia, é a sua finalidade, a sua alta missão.



## O ÁLCOOL INDUSTRIAL EM PORTUGAL

MANUEL RASQUILHO RAPOSO

Laboratório da Junta Nacional do Vinho  
LISBOA

O álcool etílico é hoje um produto largamente utilizado numa vasta e variada gama de aplicações. Obtém-se industrialmente por fermentação ou hidrólise, seguida de destilação, de produtos vegetais ricos em açúcares ou noutras substâncias neles convertíveis, como o amido e a celulose, ou ainda por síntese, mediante a hidratação do etileno ou hidrogenação catalítica do óxido de carbono.

A estes álcoois de síntese e aos provenientes de lixívia celulósicas, têm sido feitas certas reservas no que respeita à sua utilização na alimentação, perfumaria, farmácias, etc., verificando-se, no entanto, ultimamente, nalguns países, tendência para o levantamento da interdição posta, sendo pois de prever, no futuro, a sua séria concorrência aos álcoois de origem vegetal. Procura-se normalmente produzir o álcool a partir de subprodutos de outras indústrias, nomeadamente da indústria açucareira, com a dupla finalidade de conseguir baixos custos de produção e valorizar determinados resíduos industriais.

Por razões de vária ordem, em Portugal continental, a produção de álcool é feita quase exclusivamente a partir do figo, matéria-prima cara, mas a sua expansão e os interesses económicos envolvidos não permitem encarar a possibilidade da sua extinção a curto prazo. Nas Províncias Ultramarinas e na Madeira, as matérias-primas utilizadas são os melaços de cana residuais da indústria do açúcar e nos Açores os melaços de beterraba sacarina.

Em Portugal existem apenas dois tipos de álcool, os denominados puro e desnaturado, enquanto noutros países o álcool puro se encontra subdividido em vários tipos ou subtipos, de acordo com as utilizações a que se destinam.

Entre nós não existem, até ao momento, quaisquer bases legais de apreciação para os álcoois, que se definem apenas pela percentagem mínima de álcool etílico que apresentam.

Verificam-se, já hoje, algumas exigências no que respeita a certas características para o álcool a empregar nas indústrias de licores e perfumes, que justificam a necessidade de uma imediata legislação para os álcoois produzidos.

Está, neste momento, em preparação uma séria tentativa para a proposta da legislação que agora, mais que nunca, se impõe e que se baseia num estudo que recentemente realizámos sobre a composição dos álcoois portugueses.

Não previmos, para já, a criação de vários tipos de

álcool, pois entendemos que tal deverá ser objecto de cuidadoso estudo apropriado, no qual deverão ser encaradas, em destaque, as exigências das indústrias utilizadas.

O estabelecimento de normas para a apreciação da qualidade mínima para este caso, como aliás para qualquer outro produto, é sempre um problema delicado. No caso especial dos álcoois, dada a matéria-prima muito especial de que provêm, não pode copiar-se ou adaptar-se a legislação de qualquer outro país e daí a necessidade do perfeito conhecimento da sua composição.

Na bibliografia que, a este propósito, consultámos, verificámos, por exemplo, que em França se segue o critério de fixar um limite máximo para o chamado «não álcool», que não é mais que um coeficiente de impurezas constituído pela soma da acidez, ésteres, aldeídos, álcoois superiores e furfural.

Sabendo-se, no entanto, que o álcool metílico é um constituinte normal dos álcoois industriais e em teores bem superiores às outras impurezas, verificamos que ele jamais é considerado na legislação francesa, nomeadamente nos álcoois destinados ao fabrico de bebidas, dadas as suas características tóxicas.

A legislação americana é diferente da de qualquer outro país e por tal de resultados não comparáveis, pois se baseia totalmente em testes padronizados. Recentemente constatámos que as amostras de álcoois portugueses observados satisfazem as exigências americanas.

Para o caso português afigura-se-nos como mais aceitável a fixação de limites para o extracto seco, álcool metílico e coeficiente de impurezas, limitando ainda dentro deste, apenas, a acidez e os álcoois superiores, no sentido de conseguir uma mais perfeita neutralidade do produto e uma eliminação quase total dos chamados óleos de fusel.

Teríamos, no entanto, o maior interesse em ver debatido nesta nossa reunião o problema dos álcoois, nomeadamente no que respeita:

- Apreciação da qualidade dos álcoois
- Necessidade da criação de tipos de álcool e sua distinção
- Exigências de qualidade para os álcoois desnaturados
- Processo de desnaturação

# NOTA

## DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM VISCOSÍMETROS CAPILARES

F. GONÇALVES

F. BARREIRA

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

Os viscosímetros capilares de nível suspenso, devidos a UBBELOHDE (1), apresentam vantagens que os têm levado a um uso cada vez mais generalizado. Num instrumento deste tipo, com um capilar de 40 cm de comprimento e raio 0,023 cm, tendo um depósito superior de 20 cm<sup>3</sup>, obtêm-se para líquidos de viscosidade cinemática da ordem de 1 cS, tempos de escoamento de cerca de  $2 \times 10^3$  s, com uma dispersão não superior a 0,2 s. A reprodutibilidade é pois da ordem de 0,01%.

Observámos, porém, que o quociente dos tempos de escoamento de dois líquidos bastante diferenciados dependia do instrumento utilizado. No quadro I registam-se resultados típicos de experiências realizadas com água e nitrobenzeno a 25,00°C. Para cada viscosímetro a reprodutibilidade foi melhor que 0,01%. Como os viscosímetros 2 e 4 apresentam resultados concordantes, dentro da precisão que se pode exigir, repetimos os ensaios a 35,00°C. No quadro II registam-se os resultados desta experiência, que revela uma discrepância que não seria de prever em face dos resultados a 25°C. Estes factos levam a admitir que se trata de um efeito da tensão superficial, associado a factores geométricos dos viscosímetros, impossível de controlar inteiramente. Esta dificuldade foi observada recentemente por outros autores (2).

As discrepâncias apontadas não se notaram, pelo menos a este nível de precisão, quando se estuda a viscosidade de soluções diluídas (até  $10^{-2}$  mol. dm<sup>-3</sup>) e se utiliza o dissolvente puro como líquido-padrão. Neste caso as diferenças de tensão superficial são pequenas.

Em virtude da dificuldade apontada e por ser difícil, em geral, obter líquidos-padrões com tensões superficiais próximas das dos líquidos puros cuja viscosidade se pretende determinar, decidimos verificar se os viscosímetros de Ostwald apresentavam as mesmas anomalias. Os inconvenientes da sua utilização residem no facto de ser trabalhoso definir rigorosamente o volume de líquido no viscosímetro. Esta dificuldade foi obviada pela introdução de uma pipeta longa cuja posição em relação ao viscosímetro era constante e com a qual se retirava o excesso do líquido, deixando-o a um nível bem definido.

Foram construídos dois viscosímetros deste tipo, com os depósitos superior e inferior tão iguais quanto possível.

Com estes dois viscosímetros fizeram-se determinações dos tempos de escoamento para a água e nitrobenzeno, a 25,00 e 35,00°C.

Resultados típicos destas experiências estão registados nos quadros III e IV.

A reprodutibilidade dos resultados melhora cerca de 20 vezes, atingindo um valor que é aceitável e que parece ser muito mais independente dos factores geométricos e de tensão superficial associados.

Recorrendo à equação (3)

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \left( \frac{1 - K/t^2}{1 - K/t_0^2} \right)$$

$$\text{com } K = \frac{m V^2}{\pi^2 R^4 h g}$$

$\eta$  — viscosidade dinâmica a determinar  
 $\eta_0$  — viscosidade dinâmica do líquido-padrão  
 $\rho$  — densidade do líquido a estudar  
 $\rho_0$  — densidade do líquido-padrão  
 $t$  — tempo de escoamento do líquido a estudar  
 $t_0$  — tempo de escoamento do líquido-padrão  
 $m$  — constante de valor 1,12  
 $V$  — volume do depósito superior do viscosímetro  
 $R$  — raio do capilar  
 $h$  — desnível médio do líquido nos dois depósitos  
 $g$  — aceleração da gravidade

calculámos a viscosidade dinâmica do nitrobenzeno a 25,00 e a 35,00°C.

As densidades do nitrobenzeno a 25,00 e 35,00°C foram determinadas com um picnómetro de nível variável, tendo-se obtido os seguintes resultados

$$\rho_{25} = 1,19809; \rho_{35} = 1,18835 \text{ g cm}^{-3}$$

Para a água tomam-se os seguintes valores para a densidade e viscosidade:

	25,00°C	35,00°C	Ref
Densidade (g. cm <sup>-3</sup> )	0,99704	0,99403	(4)
Viscosidade (cP)	0,8903	0,7194	(5)

Quadro I

TEMPOS DE ESCOAMENTO (EM SEGUNDOS) E SEU QUOCIENTE, OBTIDOS COM OS VISCOSÍMETROS DE NÍVEL SUSPENSO — TEMPERATURA 25,00°C

	Visc 1	Visc 2	Visc 3	Visc 4
$\phi$ NO <sub>2</sub>	2712,8	3398,1	3252,7	2566,3
H <sub>2</sub> O	1576,3	1967,2	1875,5	1485,2
Quociente dos tempos de escoamento dos dois líquidos	1,7210	1,7274	1,7343	1,7279

Quadro II

TEMPOS DE ESCOAMENTO (EM SEGUNDOS) E SEU QUOCIENTE, OBTIDOS COM DOIS VISCOSÍMETROS DE NÍVEL SUSPENSO — TEMPERATURA 35,00°C

	Visc 2	Visc 4
$\phi$ NO <sub>2</sub>	2908,7	2196,1
H <sub>2</sub> O	1603,5	1208,6
Quociente dos tempos de escoamento dos dois líquidos	1,8139	1,8171

Quadro III

TEMPOS DE ESCOAMENTO (EM SEGUNDOS) E SEU QUOCIENTE, OBTIDOS COM DOIS VISCOSÍMETROS DE OSTWALD — TEMPERATURA 25,00°C.

	Visc 1	Visc 2
$\phi$ NO <sub>2</sub>	3008,7	2806,6
H <sub>2</sub> O	1747,4	1629,5
Quociente dos tempos de escoamento dos dois líquidos	1,7218	1,7224

Quadro IV

TEMPOS DE ESCOAMENTO (EM SEGUNDOS) E SEU QUOCIENTE, OBTIDOS COM DOIS VISCOSÍMETROS DE OSTWALD — TEMPERATURA 35,00°C.

	Visc 1	Visc 2
$\phi$ NO <sub>2</sub>	2575,8	2402,3
H <sub>2</sub> O	1423,4	1327,9
Quociente dos tempos de escoamento dos dois líquidos	1,8096	1,8091

Quadro V

VALORES ENCONTRADOS PARA A VISCOSIDADE (cP) DO NITROBENZENO A 25 E 35°C COM DIFERENTES VISCOSÍMETROS

	Viscosímetros de nível suspenso				Viscosímetros de Ostwald	
	1	2	3	4	1	2
25,00°C	1,8432	1,8500	1,8574	1,8505	1,8437	1,8442
35,00°C		1,5628		1,5655	1,5586	1,5581

Os resultados para a viscosidade do nitrobenzeno, utilizando como padrão a água, obtidos com os tempos de escoamento figurados nos quadros I, II, III e IV, são indicados no quadro V.

A dispersão dos resultados, em termos de viscosidade é apreciável para os valores obtidos com os viscosímetros de nível suspenso, ultrapassando os 0,3 % em relação à média a 25,00°C, ao passo que com os viscosímetros de Ostwald é cerca de vinte vezes menor.

Evidentemente que uma dispersão de 0,3 %, em relação ao valor médio, é aceitável para muitos efeitos mas é excessivamente grande quando se estuda o efeito da concentração de electrólitos, visto as diferenças observadas nas soluções serem muito pequenas e, portanto, absorvidas por incertezas desta ordem e, por isso, deverão os solventes puros ser usados, como padrão, quando se utilizem os viscosímetros de nível suspenso. Os líquidos empregados neste estudo foram purificados por processos bem estabelecidos, que se encontram descritos noutros trabalhos (6,7).

BIBLIOGRAFIA

1. Ubbelohde, L., *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 85 (1937).
2. Kay, R. L., Hales, B. J. e Cunningham, G. P., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3925 (1967).
3. Kaminski, M., *Z. Physik. Chem.*, **5**, 171 (1955).
4. «Handbook of Chemistry and Physics», Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1954-1955.
5. Stokes, R. H. e Mills, R., «Viscosity of Electrolyte Solutions», Pergamon Press, Oxford, 1965.
6. Santos, M. C. e Barreira, F., Trabalho em publicação.
7. Santos, M. C., Gonçalves, F. e Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, em publicação.



Por conveniência de paginação este Trabalho não vai publicado integralmente neste número, continuando no próximo número da Revista Portuguesa de Química. Publica-se a lista completa de Bibliografia na pág. 181.

## ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO ( $n, \gamma$ ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV)

J. M. PEIXOTO CABRAL

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR  
LABORATÓRIO DE FÍSICA E ENGENHARIA NUCLEARES

Sacavém - Portugal

*Faz-se a revisão dos resultados obtidos pelo autor no estudo dos efeitos químicos da reacção ( $n, \gamma$ ) em cristais de  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{IrCl}_6$  e  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ . Além dos resultados já relatados numa série de artigos referidos na bibliografia, incluem-se outros ainda não publicados. Ensaio de irradiação de soluções aquosas de  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , com raios  $\gamma$  duma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , provaram que o anião  $\text{IrCl}_6^{3-}$  é oxidado durante a irradiação, dando lugar ao anião  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . Ensaio de electroforese efectuado com soluções de  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  não irradiado, em  $\text{HCl}$  0,01 N, aquecidas a  $100^\circ\text{C}$ , em vaso fechado, durante 6 dias, revelaram a presença de 2 complexos catiónicos, muito provavelmente as espécies  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$  e  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ .*

## 1 — INTRODUÇÃO

O estudo dos efeitos químicos de transformações nucleares, domínio a que costuma dar-se também o nome de química de átomos quentes, tem visado principalmente a resolução de dois objectivos:

- Um de natureza prática, relativo à produção de radionúclidos com actividade específica elevada e à síntese de moléculas marcadas com núclidos radioactivos;
- Outro de índole teórica, respeitante à interpretação das propriedades físico-químicas dos átomos que tenham sofrido transformações nucleares.

É óbvio que tais objectivos não são independentes e que a resolução conveniente do primeiro está subordinada ao conhecimento das propriedades que interessam ao segundo.

Neste trabalho discutir-se-ão apenas certas questões relacionadas com o último objectivo, em particular as associadas ao estudo dos efeitos químicos da reacção ( $n, \gamma$ ).

Embora se soubesse já que o recuo dos átomos ao emitir partículas  $\alpha$  produzia efeitos químicos em solução (1), o estudo da química de átomos quentes só começou a despertar verdadeiro interesse a partir de 1934, quando SZILARD e CHALMERS (2) verificaram que era possível separar, mediante extracção com água, a maior parte do  $^{128}\text{I}$  obtido irradiando iodeto de etilo com neutrões. Atribuíram o efeito à quebra da ligação carbono-iodo e supuseram, erradamente, que essa quebra era devida ao recuo do núcleo de iodo radioactivo, provocado pelo choque do neutrão incidente.

A interpretação correcta do fenómeno veio a ser dada, pouco depois, por FERMI e colaboradores (3), os quais aplicaram o método de SZILARD e CHALMERS ao bromofórmio, clorofórmio, tetracloreto de carbono e outros compostos orgânicos semelhantes, bem como a alguns compostos inorgânicos (clorato, bromato e iodato de sódio, e permanganato de potássio), com idêntico sucesso. De facto, estes investigadores mostraram que a energia de recuo fornecida aos núcleos, que capturavam neutrões térmicos, pela emissão de raios  $\gamma$  libertados a seguir à captura (4), era suficiente para quebrar a ligação química entre os átomos reagentes e o resto da molécula. Essa energia

poderia atingir, admitindo que se dava a emissão de um único fóton, valores da ordem de dezenas a centenas de eV, muito superiores, portanto, aos valores das energias das ligações químicas, que não ultrapassam alguns eV.

Nenhuma explicação foi dada, porém, para a existência, em todos os sistemas estudados, de uma percentagem por vezes apreciável de átomos radioactivos apresentando a mesma forma química que a das moléculas irradiadas. A esta percentagem chama-se usualmente «retenção». A energia de recuo parecia ser insuficiente, nalguns casos, para romper as ligações de tais átomos, ou então certos fenómenos deviam ocorrer posteriormente à captura radiativa e conduzir à reconstituição dessas ligações.

Pode dizer-se que, desde aí, quase todos os trabalhos realizados neste domínio tiveram como finalidade examinar as causas responsáveis pela reconstituição das ligações químicas quebradas por efeito das transformações nucleares, bem como a origem das diferenças apreciáveis entre os valores da retenção, observados para compostos de estrutura semelhante.

Algumas dessas causas foram já identificadas. Assim, por exemplo, WILLIAMS (5) verificou que a actividade específica do antimónio radioactivo produzido irradiando pentafluoreto de antimónio ou hexafluoroantimonato(V) de amónio, num reactor nuclear, diminui com o aumento do tempo de irradiação, isto é, com o aumento da dose de radiação ionizante recebida pelos sólidos. GREEN e MADDOCK (6) demonstraram, por outro lado, que o aquecimento de cristais de cromato de potássio, irradiados com neutrões térmicos, provoca o aumento da retenção do  $^{51}\text{Cr}$  produzido na reacção  $(n, \gamma)$ . A este fenómeno deu-se o nome de «*thermal annealing*», que traduziremos por «recozido térmico». Ao fenómeno descoberto por WILLIAMS (5) e analisado mais pormenorizadamente por BOYD e colaboradores (7, 8) e por MADDOCK e colaboradores (9) chamou-se «*radiation annealing*», que traduziremos por «recozido sob radiação».

HERR (10) e MADDOCK e colaboradores (11, 12) provaram ainda que a luz ultravioleta, tal como os raios  $\gamma$ , os raios X e os electrões, podem ocasionar o aumento da retenção. MADDOCK e colaboradores (13 a 15) mostraram, além disso, que a presença de defeitos nos sólidos irradiados, introduzidos antes, durante e depois da irradiação com neutrões, exerce grande influência na retenção. ANDERSEN e MADDOCK (16) verificaram também que a compressão dos sólidos

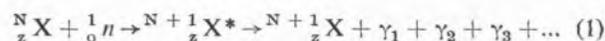
pode provocar a recombinação dos fragmentos provenientes do recuo.

Nas alíneas que se seguem procurar-se-á resumir alguns dos resultados mais importantes obtidos no estudo dos efeitos químicos da reacção  $(n, \gamma)$ , particularmente em sólidos inorgânicos, e as teorias apresentadas para explicar a reconstituição das ligações químicas, quer imediatamente a seguir à captura radiativa, quer pela acção de diversos tratamentos efectuados depois da irradiação com neutrões.

O assunto tem sido considerado por diversos investigadores, devendo destacar-se os trabalhos de HARBOTTLE e SUTIN (17), HARBOTTLE (18, 19, 22), VARGAS (20) e MURIN e colaboradores (21).

### 1.1 — ROTURA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS, EM CONSEQUÊNCIA DA REACÇÃO $(n, \gamma)$

A reacção de captura radiativa de neutrões térmicos realiza-se, segundo a teoria de BOHR (23, 24), em duas fases: primeiramente o neutrão reage com o núcleo do átomo, produzindo um núcleo composto excitado, cujo tempo de vida é da ordem de  $10^{-15}$  seg.; em seguida a energia de excitação deste núcleo é libertada pela emissão de raios  $\gamma$ . Tal reacção poderá representar-se como segue:



Mantém-se, pois, o número atómico, o que significa que o produto da reacção é um isótopo do átomo reagente.

Como a energia de excitação do núcleo composto é, neste caso, apenas ligeiramente maior do que a energia de ligação do neutrão capturado, ela pode ser calculada pela expressão  $(M' + M_n - M)$ , onde  $M'$  é a massa do átomo reagente,  $M$  a massa do seu isótopo, produzido na reacção, e  $M_n$  a massa do neutrão. É, por exemplo, igual a 6,0 MeV para o núcleo composto do  $^{192}\text{Ir}$  e igual a 6,3 MeV para o núcleo composto do  $^{194}\text{Ir}$ . Em geral, a sua ordem de grandeza oscila entre 6 e 10 MeV.

Se a energia de excitação fosse dissipada pela emissão de um único fóton, a energia de recuo do átomo resultante da captura poderia determinar-se, facilmente, com base no princípio da conservação da quantidade de movimento. O átomo recuará, então, com uma quantidade de movimento igual à quantidade de mo-

vimento do fóton emitido. Esta igualdade conduz-nos à seguinte fórmula da energia de recuo:

$$E_r \text{ (eV)} = \frac{537 E_\gamma^2}{M} \quad (2)$$

onde  $M$  é a massa do átomo, em unidades de massa atômica, e  $E_\gamma$  a energia do fóton expressa em MeV. Para o  $^{192}\text{Ir}$  a energia de recuo seria igual a cerca de 100 eV, valor que é muito superior à energia das ligações químicas.

Infelizmente, pouco se conhece ainda sobre o processo de desexcitação destes núcleos compostos. No entanto, sabe-se que, a não ser para certos núcleos leves, tal processo não se realiza pela emissão de um único fóton, mas sim pela emissão de uma série de fótons em cascata (25 a 27). O cálculo das energias de recuo apresenta-se, por isso, cheio de dificuldades, visto ser necessário considerar não só o número de fótons emitidos e a sua energia, mas também a sua correlação angular e a sua correlação temporal.

O facto de a desexcitação dos núcleos compostos se efectuar pela emissão de mais do que um fóton suscita imediatamente a ideia de que poderá verificar-se a anulação da quantidade de movimento do átomo excitado, ou de que a energia de recuo poderá ser, por vezes, insuficiente para quebrar as ligações químicas. Alguns cálculos abreviados, feitos por diversos investigadores (8, 28, 29), mostraram, porém, que a contribuição desse fenómeno para a retenção deve ser muito pequena. Esta conclusão foi confirmada em cálculos mais completos, embora ainda simplificados, para duas reacções ( $n, \gamma$ ),  $^{35}\text{Cl} (n, \gamma) ^{36}\text{Cl}$  (30) e  $^{31}\text{P} (n, \gamma) ^{32}\text{P}$  (31). Verificou-se, por exemplo, que a probabilidade de a energia de recuo do  $^{32}\text{P}$  ser inferior a 50 eV é apenas de 1%.

Há que mencionar, por outro lado, que a desexcitação dos núcleos compostos produzidos pela captura radiativa pode realizar-se mediante conversão interna, conforme já foi demonstrado experimentalmente (26, 27), e dar origem a efeitos químicos adicionais.

É sabido que, em alguns casos, a conversão interna acompanha, ou mesmo substitui, a emissão de radiação electromagnética nos processos de desexcitação. O núcleo excitado, em vez de emitir raios  $\gamma$ , transfere directamente a sua energia de excitação a um electrão dos níveis K, L, etc., o qual é expulso do átomo com uma energia cinética igual à diferença entre a energia da transição nuclear e a energia de ligação do electrão ao átomo. A lacuna criada pela saída desse

electrão tende a ser preenchida por electrões das camadas exteriores, fenómeno que é acompanhado pela emissão de radiação X, a qual pode dar lugar, por sua vez, à expulsão de outros electrões (efeito Auger) e conduzir à ionização intensa do átomo.

As informações acumuladas sobre a ocorrência do fenómeno da conversão interna, após a captura radiativa, são por enquanto escassas e insuficientes para se avaliar convenientemente qual a importância dos efeitos resultantes dessa conversão. Nem sequer foi provado ainda, por métodos químicos, que tais efeitos tenham lugar em sólidos irradiados (32). É indubitável, todavia, que o fenómeno deve verificar-se com muitos elementos (26, 27). Além disso, os resultados obtidos em estudos sobre a separação química de isómeros nucleares (10, 33 a 42) e a demonstração efectuada para os átomos de  $^{131\text{m}}\text{Xe}$  (43) de que a produção de uma lacuna no nível K desses átomos, em consequência do fenómeno da conversão interna, provoca a sua ionização ao ponto de se atingirem cargas eléctricas +23 para esses átomos, levam-nos a crer que a eficiência do efeito Auger e, por conseguinte, da conversão interna, para quebrar ligações químicas, seja consideravelmente elevada.

Conclui-se, portanto, que a captura radiativa de neutrões térmicos deve conduzir, em quaisquer circunstâncias, à rotura da maior parte das ligações químicas dos átomos que sofreram a transformação nuclear ou, por outras palavras, que a contribuição dos fenómenos de natureza nuclear para a retenção deve ser muito pequena.

#### 1.2 — RECONSTITUIÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS, QUEBRADAS EM CONSEQUÊNCIA DA CAPTURA RADIATIVA DE NEUTRÕES TÉRMICOS

Conforme já foi dito anteriormente, em nenhum composto irradiado, até agora investigado, se observou um valor nulo para a retenção. Acabámos de ver, também, que a probabilidade da ocorrência de roturas de ligações químicas, em resultado da captura radiativa de neutrões térmicos, deve ser bastante grande. Não há dúvida, portanto, de que certas reacções químicas devem realizar-se posteriormente à captura, as quais conduzem à recombinação dos fragmentos de recuo.

Mencionou-se já que esta recombinação pode ser induzida quer pelo aquecimento dos sólidos, depois de irradiados, quer pela irradiação subsequente desses sólidos com radiação ionizante. Dado que os reactores nucleares, além de serem fontes de neutrões, são também fontes de radiação  $\gamma$  e funcionam a temperaturas

relativamente elevadas, difícil se torna estabelecer uma diferenciação nítida entre os efeitos do aquecimento e os da radiação ionizante, durante a irradiação com neutrões, ou entre esses efeitos e quaisquer outros que possam produzir-se logo a seguir à captura radiativa, isto é, em tempos da ordem de  $10^{-15}$  seg.

Contudo, para facilidade de exposição, seguiremos a marcha da evolução histórica dos estudos efectuados neste domínio, desprezando os efeitos do aquecimento e da radiação ionizante durante a irradiação no reactor. Assim, começaremos por apontar as teorias desenvolvidas para explicar a retenção observada. Em seguida, faremos uma breve apreciação dos fenómenos da recombinação dos fragmentos de recuo, provocada pela acção da temperatura e da radiação ionizante, ou seja, dos fenómenos de recozido térmico e de recozido sob radiação.

### 1.2.1 — Modelo das colisões elásticas e inelásticas

A primeira teoria para explicar a retenção foi apresentada por LIBBY (44), em 1947, e desenvolvida poucos anos depois por FRIEDMAN e LIBBY (45) e por MILLER, GRyder e DODSON (46).

Nesta teoria, que se baseia em resultados obtidos com halogenetos de alquilo, admite-se que o halogénio radioactivo, produzido pela captura de neutrões, dissipa a sua energia de recuo sobretudo em choques elásticos, do tipo bola de bilhar, com átomos das moléculas circunvizinhas e que a retenção resulta essencialmente do choque desse átomo radioactivo com um átomo de halogénio inactivo. Supõe-se que só a colisão com um átomo de halogénio da molécula do halogeneto permite a transferência de toda, ou quase toda, a quantidade de movimento do átomo de recuo <sup>(1)</sup> para o átomo inactivo. O átomo de recuo ficará assim com uma energia relativamente pequena junto do radical alquilo produzido pela saída do átomo inactivo e poderá reagir com esse radical, reconstituindo a molécula mãe, se a sua energia residual for menor do que a energia da barreira constituída pelas moléculas circunvizinhas <sup>(2)</sup>. Pelo contrário, os choques com átomos de hidrogénio e de carbono deixarão os átomos radioactivos com energia suficiente para se escaparem da vizinhança dos radicais produzidos nos choques, de modo que a probabilidade de eles se recombinarem com esses radicais deve ser praticamente nula.

Como a energia daquela barreira é maior nos sólidos do que nos líquidos, e maior nestes do que nos gases, esta teoria está de acordo com vários resultados experi-

mentais, os quais indicam que a retenção, para um dado composto, cresce ao passar-se do estado gasoso para o líquido e deste para o sólido (48 a 51). A teoria não permitiu interpretar, porém, a formação de produtos radioactivos resultantes da substituição de átomos de hidrogénio e da rotura da ligação carbono-carbono, as quais ocorrem por vezes com rendimentos elevados. A fim de explicar as reacções de substituição de átomos de hidrogénio e a síntese de novos compostos, FRIEDMAN e LIBBY (45) admitiram que os átomos de recuo, depois de perderem a maior parte da sua energia em choques elásticos com átomos de carbono e de hidrogénio, isto é, quando a sua energia atinge valores da ordem de 10 eV, passam a transferir a energia residual às moléculas de halogeneto em choques inelásticos com estas moléculas, provocando a sua excitação e dissociação. Supõe-se que este processo dá lugar à quebra de ligações carbono-hidrogénio e carbono-carbono e que os radicais assim produzidos podem reagir com os átomos de recuo, responsáveis pelas dissociações, e formar novos produtos. A estas reacções deu-se o nome de «epitérmicas» e às reacções de substituição de átomos de halogénio por átomos de recuo, resultantes de colisões elásticas, chamou-se «reacções quentes», visto ocorrerem quando o átomo se move com uma energia cinética da ordem de 100 eV. Apesar da modificação introduzida, o modelo de LIBBY mostrou-se ainda insuficiente para interpretar a distribuição dos produtos radioactivos resultantes de reacções dos átomos de halogénio de recuo em soluções líquidas de hidrocarbonetos (52). Efectivamente, neste caso verificou-se que as reacções que conduzem ao aparecimento de uma certa percentagem de actividade sob a forma do composto original ocorrem numa zona de energias inferiores àquelas para as quais se observa a realização de reacções de substituição de átomos de hidrogénio.

Este modelo também não permitiu interpretar muitos outros resultados experimentais, como, por exemplo, a ausência de efeitos de mudança de estado em iodetos de etilo e iodetos de metilo irradiados (53 a 55) e a influência apreciável exercida na retenção pela presença de pequenas quantidades de iodo e bromo, que reagem prontamente com átomos de halogénio termalizados (53, 54).

<sup>(1)</sup> Aos átomos produzidos pela reacção  $(n, \gamma)$  dar-se-á por vezes o nome de «átomos de recuo», em analogia com o termo inglês «recoil atoms».

<sup>(2)</sup> Conceito de *molecular cage*, introduzido por FRANCK e RABINOWITSCH (47).

## 1.2.2 — Modelo das reacções epitérmicas

Para explicar o comportamento químico dos átomos de cloro radioactivos, produzidos na reacção ( $n, \gamma$ ) em soluções líquidas de hidrocarbonetos, MILLER e DODSON (52) sugeriram que os átomos que sofrem o recuo devem formar com o solvente compostos intermediários, excitados, que, ao decomporem-se, darão lugar a uma grande variedade de produtos radioactivos. Notaram, além disso, que a teoria dos choques elásticos poderia ser inteiramente abandonada na interpretação desses resultados e substituída por um modelo químico, segundo o qual a formação dos diversos produtos radioactivos é determinada pelas reacções químicas que ocorrem dentro da região das energias epitérmicas.

## 1.2.3 — Modelo da fragmentação aleatória

Segundo WILLARD (56), os átomos de recuo em halogenetos de alquila devem perder a sua energia mediante choques inelásticos com as moléculas circunvizinhas, provocando a quebra de ligações químicas de maneira absolutamente indiscriminada. Logo que a sua energia seja insuficiente para partir mais ligações, os átomos de recuo poderão combinar-se com os radicais na sua vizinhança imediata, ou com os radicais que vão encontrando no decurso da sua difusão em equilíbrio térmico com o meio.

Admite-se, portanto, que as reacções quentes só começam a realizar-se depois de os átomos de recuo terem dissipado uma grande parte da sua energia e que existe uma certa probabilidade de esses átomos participarem também em reacções térmicas, quer com radicais existentes no meio, quer com impurezas ou átomos de iodo e de bromo, previamente adicionados.

O número e o tipo de fragmentos orgânicos e inorgânicos produzidos pelo átomo de recuo dependerão da natureza química, densidade e estrutura cristalina do meio, bem como da massa e, possivelmente, da energia de recuo do átomo.

O modelo de WILLARD está de acordo com os resultados experimentais que indicam que a retenção orgânica resulta não só da ocorrência de reacções quentes mas também de reacções térmicas (57 a 60). Tem, porém, o defeito de ser demasiado genérico e de impedir, por isso, quaisquer previsões quanto à distribuição dos produtos radioactivos que se devem obter em condições estabelecidas *a priori*.

## 1.2.4 — Modelo da zona quente

Este modelo foi proposto por HARBOTTLE e SUTIN (61), em 1958, e baseia-se na teoria de SEITZ e KOEHLER (62) relativa aos fenómenos de interacção de partículas com sólidos cristalinos. Contrariamente ao modelo de LIBBY (44), onde se admite que as interacções do átomo de recuo com os átomos do meio se resumem a choques elásticos do tipo bola de bilhar, no modelo da zona quente supõe-se que a natureza da interacção vai variando durante a trajectória do átomo de recuo, uma vez que é dependente da sua energia cinética.

Neste último modelo consideram-se dois tipos de choques elásticos: os que são descritos pela teoria da dispersão de Rutherford e os que obedecem às leis que regem os choques entre esferas rígidas. A sua diferença reside essencialmente nos graus de blindagem das cargas eléctricas dos núcleos dos átomos, pelas nuvens electrónicas desses átomos. Nos choques do tipo Rutherford, correspondentes a uma maior energia cinética do átomo de recuo, verifica-se uma interpenetração das nuvens electrónicas, isto é, uma menor blindagem das cargas positivas dos núcleos. Nos choques do tipo bola de bilhar, esta blindagem é completa, ou seja, não há interpenetração de tais nuvens. É evidente que a transição do primeiro tipo de choques para o segundo, à medida que o átomo de recuo vai perdendo a sua energia, deve realizar-se de forma gradual, o que significa que deverá existir uma região de energias, razoavelmente vasta, dentro da qual é de esperar a ocorrência de ambos os tipos de choques.

Se a energia fornecida pelo átomo de recuo a um átomo estacionário da rede cristalina for superior a cerca de 25 eV, o choque fará deslocar este átomo da sua posição normal para uma posição intersticial (62). Demonstra-se que para choques do tipo Rutherford a secção eficaz de deslocamento é menor que a secção geométrica dos átomos e que o percurso livre médio do átomo de recuo, entre choques capazes de deslocar átomos estacionários, é bastante grande, da ordem de grandeza de 100 Å. A secção eficaz de deslocamento vai aumentando com a diminuição da energia do átomo e alcança um máximo quando os choques passam a ser exclusivamente do tipo bola de bilhar. O percurso livre médio do átomo de recuo diminui então para valores da ordem das distâncias interatómicas.

É aqui que reside a diferença fundamental entre o modelo derivado da teoria de Seitz e Koehler e o

modelo de Libby. Assim, por exemplo, para energias de 1000 eV, o percurso livre médio dos átomos de recuo calculado com base no modelo da zona quente é cerca de dez vezes maior do que o obtido a partir do outro (61). Estes modelos aproximam-se, contudo, nos casos em que a energia de recuo é baixa.

Segundo o modelo da zona quente, o átomo de recuo dissipa, portanto, a sua energia em deslocar alguns átomos das suas posições normais na rede cristalina e em aquecer uma pequena região do cristal, denominada «*displacement spike*». Se as energias de recuo forem da ordem de 300 eV, por exemplo, o número de átomos deslocados é aproximadamente seis em cristais iónicos, e cerca de dezasseis em cristais moleculares. A zona quente abrange cerca de 1000 átomos e permanece a temperaturas acima do ponto de fusão do cristal durante um tempo da ordem de  $10^{-11}$  seg. Este tempo deve ser suficiente para permitir a realização de diversas reacções químicas nessa zona, mas talvez demasiado pequeno para que elas se completem. É de esperar, pois, que o aquecimento subsequente dos cristais possa conduzir ao prosseguimento dessas reacções.

### 1.2.5 — Outras teorias

Deve notar-se que, depois do modelo da zona quente, novas teorias têm sido apresentadas para interpretar os mecanismos das reacções dos átomos de recuo, as quais se baseiam, sobretudo, em resultados obtidos com substâncias orgânicas no estado gasoso (63 a 66) e no estado líquido (67 a 70). A título informativo, indicam-se na bibliografia alguns artigos de revisão sobre o assunto (71 a 74).

Certos investigadores procuraram, por outro lado, aperfeiçoar o modelo das colisões elásticas, aplicado aos sólidos (75). Não restam dúvidas, todavia, de que, neste caso, qualquer interpretação definitiva das reacções dos fragmentos de recuo terá de aguardar a resolução dos vários problemas levantados nos estudos das reacções de recozido, de que nos ocuparemos seguidamente.

### 1.2.6 — Recozido térmico

O fenómeno da recombinação dos fragmentos de recuo, em consequência do aquecimento de cristais irradiados com neutrões térmicos, foi descoberto por GREEN e MADDOCK (6), em 1949. Desde então, este fenómeno tem sido estudado por numerosos investigadores, os quais

mostraram que, salvo raras excepções (76, 77), se trata de um fenómeno geral com as seguintes características:

- Numa primeira fase, a retenção aumenta rapidamente com o tempo de aquecimento, para uma dada temperatura, atingindo um patamar que é característico dessa temperatura. A partir daí, a retenção cresce muito lentamente, ou de uma maneira quase imperceptível;
- O crescimento inicial é tanto mais rápido, e o patamar tanto mais elevado, quanto maior for a temperatura de aquecimento;
- O efeito é cumulativo. Se aquecermos os cristais a uma certa temperatura  $T_1$ , até que a retenção atinja o patamar correspondente a esta temperatura, e se os aquecermos depois a uma temperatura  $T_2 > T_1$ , verifica-se que a retenção aumenta outra vez rapidamente até alcançar o patamar característico da temperatura  $T_2$ ;
- O fenómeno parece ser estereoespecífico, isto é, parece conduzir à reconstituição da configuração original do composto irradiado (78 a 83).

Numerosas tentativas têm sido efectuadas com o fim de criar uma teoria capaz de traduzir as características cinéticas do recozido térmico. Elas poderão classificar-se em duas categorias principais. Na primeira, introduzida por MADDOCK e colaboradores (84, 85), considera-se que a reacção de recozido térmico envolve apenas a combinação de um fragmento radioactivo com os fragmentos inactivos produzidos no mesmo acontecimento nuclear. Esta teoria é estruturalmente semelhante à teoria de MOTT (86) e CABRERA e MOTT (87), proposta para explicar o mecanismo da oxidação de superfícies metálicas. Na segunda, iniciada por HARBOTTLE e SUTIN (17), adopta-se um tratamento fenomenológico dos resultados experimentais, análogo ao sugerido por alguns investigadores no estudo dos fenómenos de interacção de radiações com metais e semicondutores (88 a 97).

Não faremos aqui a análise destas teorias, por não estarem directamente associadas ao objectivo imediato deste trabalho. Faz-se notar, todavia, que não foi encontrada ainda uma solução inteiramente satisfatória para interpretar o referido fenómeno. Nem sequer existem também muitos resultados experimentais dignos de serem analisados teoricamente, porquanto, na maior

parte dos casos, não se tem levado em conta a estabilidade térmica dos cristais, nem a sua susceptibilidade à radiação ionizante, nem a influência de defeitos nesses cristais, cuja presença exerce, por vezes, acção muito acentuada sobre a cinética do recozido.

Este último facto foi salientado em diversos ensaios realizados por MADDOCK e colaboradores. Assim, por exemplo, verificou-se que a retenção observada para cristais únicos de cromato de potássio, irradiados com electrões de 1,8 MeV de energia, ou esmagados, antes da irradiação com neutrões, era menor do que a observada para cristais únicos que não tinham sido sujeitos a qualquer tratamento prévio (13).

Verificou-se, além disso, quando esses cristais foram aquecidos a uma dada temperatura, que a retenção aumentava mais rapidamente e atingia um patamar mais elevado no caso dos cristais submetidos à radiação ionizante, ou ao esmagamento, do que no restante caso (15).

Constatou-se, por outro lado, depois de se aquecerem cristais de cromato de potássio, irradiados com neutrões, até se atingir o patamar característico da temperatura de aquecimento, que o esmagamento dos cristais recozidos, ou o seu tratamento com radiação ionizante, seguidos de um novo aquecimento àquela temperatura, provocava um aumento rápido da retenção até se alcançar um novo patamar (14, 16).

Observou-se, ainda, utilizando cristais irradiados de cromato de potássio, contendo diferentes percentagens de iões cálcio, introduzidos antes da irradiação com neutrões, que a retenção aumentava tanto mais rapidamente, e atingia um patamar tanto mais elevado, quanto maior era a percentagem de cálcio nesses cristais (98).

### 1.2.7 — *Recozido sob radiação*

Foi WILLIAMS (5) quem, em 1948, verificou pela primeira vez que a radiação ionizante pode provocar a recombinação dos fragmentos de recuo durante a irradiação no reactor. Poucos anos mais tarde, COBBLE e BOYD (8) mostraram que esta recombinação também pode ser induzida pela radiação  $\gamma$  do  $^{60}\text{Co}$ , já depois da irradiação com neutrões. A partir daí, o fenómeno de recozido sob radiação tem despertado o interesse de vários investigadores, existindo hoje um número razoável de resultados experimentais, obtidos quer utilizando fontes de radiação  $\gamma$ , quer fontes de radiação X ou de electrões.

Alguns ensaios recentes provaram, ainda, que tal recombinação pode ser provocada pela radiação ultravioleta (11, 12), pela luz solar (99) e pela luz do sódio (100). As características cinéticas deste fenómeno são, resumidamente, as seguintes:

- As reacções de recozido sob radiação parecem obedecer a uma lei de primeira ordem, durante a fase inicial do processo, acabando por atingir um equilíbrio para doses de radiação mais elevadas;
- São inibidas pela presença de impurezas, ou defeitos, introduzidas antes da irradiação com neutrões;
- As suas energias de activação parecem ser muito pequenas.

Tal como no caso do recozido térmico, diversas tentativas foram já efectuadas no sentido de se explicarem os resultados obtidos neste domínio. COBBLE e BOYD (8) propuseram, primeiramente, que as reacções de recozido sob radiação deveriam envolver uma troca entre o átomo radioactivo de recuo e um radical circunvizinho, excitado ou ionizado pela radiação. Esta hipótese está, todavia, em contradição com certos resultados obtidos por MADDOCK e colaboradores (15, 16) em estudos realizados com o cromato de potássio. Por outro lado, HARBOTTLE e SUTIN (17) tentaram elucidar o mecanismo destas reacções de recozido, com base nos processos de dissipação da energia das radiações ionizantes, na sua interacção com os sólidos. MADDOCK, VARGAS e colaboradores (15, 16, 19) procuraram, dentro da mesma ordem de ideias, interpretar tal mecanismo com base numa teoria, proposta por SEITZ (101), sobre a produção de defeitos em sólidos iónicos.

As teorias até agora apresentadas têm-se limitado, porém, à interpretação de resultados referentes a estudos particulares de determinadas substâncias, não havendo por enquanto uma teoria geral capaz de conciliar todos os resultados conhecidos. Esta insuficiência deve-se, sobretudo, à falta de estudos minuciosos sobre a radiólise dos sólidos.

### 1.3. — *INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA E DA NATUREZA QUÍMICA DOS SÓLIDOS IRRADIADOS NA RETENÇÃO*

Acabámos de ver, na alínea anterior, que a retenção observada em sólidos irradiados depende apreciavelmente da temperatura, da dose de radiação recebida pelos sólidos e dos defeitos presentes nesses sólidos,

antes e depois da irradiação. Indicaram-se já as características mais importantes das alterações provocadas pela acção destas variáveis.

É óbvio que a retenção deve depender também da energia de recuo dos átomos produzidos na transformação nuclear e, conseqüentemente, da natureza química dos átomos reagentes, assim como da estrutura e composição das substâncias irradiadas.

Não faremos aqui a análise pormenorizada destas questões, o que alongaria demasiado a introdução. O assunto tem sido, aliás, revisto frequentemente por diversos investigadores (17 a 22). Apresentaremos, no entanto, alguns comentários sobre a influência do catião e da água de cristalização nos efeitos químicos da captura radiativa em cristais iónicos, aspectos que não têm sido considerados com o devido pormenor nessas revisões e que constituíram um dos objectivos deste trabalho.

Parece-nos vantajoso acrescentar, ainda, algumas considerações relativas às técnicas analíticas empregadas nestes estudos, muitas das quais introduzem um elevado grau de incerteza quanto ao conhecimento da natureza original dos fragmentos de recuo.

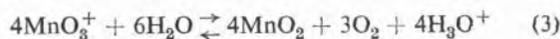
### 1.3.1 — Técnicas analíticas

Uma das maiores limitações à realização conveniente dos estudos dos efeitos químicos de transformações nucleares, em substâncias sólidas, reside na insuficiência das técnicas analíticas para identificar as espécies radioactivas de recuo que se formam nos sólidos irradiados. Na verdade, a concentração dessas espécies é quase sempre muito pequena para permitir o uso de métodos físicos directos, como, por exemplo, de métodos ópticos, eléctricos ou magnéticos, tornando-se indispensável recorrer a métodos químicos, que exigem a dissolução dos cristais em meios apropriados. Resulta daqui que, na prática, não são as espécies de recuo que se observam, mas sim os produtos das reacções entre essas espécies e o solvente utilizado, o qual é geralmente a água.

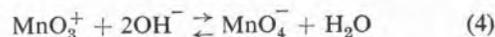
Note-se que mesmo a separação destes produtos é, já por si, bastante complicada, visto a sua concentração ser, em regra, da ordem de  $10^{-10}$ M. Há, pois, que lançar mão de técnicas especiais da microanálise, as quais se associam a processos de medição da actividade dos átomos radioactivos que fazem parte dos produtos de recuo. Como as técnicas de análise actualmente conhecidas nem sempre permitem efectuar a separação de uma

grande variedade de produtos, sobretudo se eles existem em quantidades muito pequenas, não deve estranhar-se que os resultados obtidos variem, por vezes, com a técnica empregada. As técnicas mais eficazes nestes casos e que fornecem informações mais rigorosas são, em geral, as que não obrigam à adição de arrastadores, como, por exemplo, a electroforese e a cromatografia. Por outro lado, uma vez que se observam os produtos das reacções entre as espécies de recuo existentes na fase sólida e o solvente usado para dissolver os cristais irradiados, não deve estranhar-se também que os resultados possam ser alterados ao modificar-se a natureza do solvente, ou a sua composição.

Foi LIBBY (102), ao estudar os efeitos da reacção ( $n, \gamma$ ) em cristais de permanganato de potássio, quem verificou pela primeira vez que a retenção observada pode variar com o pH do meio em que se dissolvem os cristais. De facto, os seus resultados mostraram que a retenção determinada para o permanganato de potássio aumentava consideravelmente quando, em vez de uma solução ácida, se utilizava uma solução básica para dissolver o sal irradiado. A fim de interpretar estes resultados, LIBBY admitiu que os átomos de  $^{56}\text{Mn}$ , ao recuarem, deviam desligar-se de um ou mais iões oxigénio pertencentes à sua esfera de coordenação, dando lugar a espécies de manganês (VII) com diferentes cargas eléctricas, designadamente  $\text{MnO}_3^+$ ,  $\text{MnO}_2^{3+}$  ..., as quais reagiriam diferentemente com a água, consoante o pH do meio. Assim, em meio ácido, essas espécies seriam reduzidas pela água e não contribuiriam, por isso, para a retenção:



Em meio básico, tais espécies seriam hidrolisadas, o que explicaria o aumento da retenção:



Esta hipótese, que teve grandes repercussões no desenvolvimento dos estudos dos efeitos químicos de transformações nucleares em sólidos inorgânicos, particularmente em cristais de oxianiões, foi ampliada mais tarde por GREEN, HARBOTTLE e MADDOCK (9). Estes investigadores admitiram, ainda, que a probabilidade de se obter uma espécie iónica de recuo (pela perda sucessiva de iões óxido), capaz de oxidar a água, deve ser tanto maior quanto maior for o potencial de oxidação da espécie-mãe irradiada. Será de esperar, por consequência, que a retenção observada para os sais

de oxianíons diminua quando aumente o seu potencial de oxidação. Tal previsão foi efectivamente confirmada por alguns resultados experimentais (17).

Outros resultados mostraram, contudo, que a hipótese de Libby não deve ser inteiramente correcta. De facto, McCALLUM e MADDOCK (28) verificaram que a variação da retenção com o pH, observada para o permanganato de potássio, pode ser consideravelmente afectada pela presença de íons bário na solução, o que sugere a ocorrência de reacções de permuta isotópica entre as espécies de  $^{56}\text{Mn}$  e o ião permanganato. Notaram, além disso, que as retenções medidas em soluções alcalinas de permanganato, a  $5^\circ\text{C}$ , eram iguais às determinadas em soluções idênticas a  $45^\circ\text{C}$ . Como as reacções de hidratação e de redução devem ter energias de activação diferentes, estes resultados põem em dúvida a explicação anterior de se atribuírem as variações de retenção à competição entre as reacções de hidratação e as reacções de redução que podem sofrer os fragmentos de recuo. Por outro lado, a circunstância de não se terem verificado diferenças apreciáveis na retenção quando o permanganato irradiado foi dissolvido em água e em acetona (103) sugere também que aquelas reacções de competição devem ter uma importância reduzida. APPERS e HARBOTTLE (104) verificaram, ainda, que a maior parte dos átomos de  $^{56}\text{Mn}$ , presentes em soluções de permanganato de potássio irradiado, num estado químico diferente do estado permanganato, se encontra sob a forma catiónica, qualquer que seja o pH, e não sob a forma de dióxido de manganês, como se pensava inicialmente.

É provável que outras espécies de  $^{56}\text{Mn}$  venham a ser encontradas nestas soluções, à medida que se forem aperfeiçoando as técnicas analíticas, a identificação das quais contribuirá para um melhor esclarecimento dos efeitos químicos da reacção ( $n, \gamma$ ) em cristais de permanganato. Com efeito, estudos da química de soluções do manganês forneceram já determinadas provas sobre a existência das espécies  $\text{MnO}_4^{2-}$  e  $\text{MnO}_4^{3-}$ , de certas espécies polinucleares de manganês(III), do catião  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e, possivelmente, de  $\text{MnO}_3^+$  (105). Conhecem-se também alguns resultados que demonstram a existência de  $\text{MnO}_2^-$  (106, 107). A separação de todas estas espécies, caso existam nas soluções de cristais irradiados, levantará, por certo, sérias dificuldades, devendo notar-se que a interpretação correcta dos resultados obtidos poderá ser dificultada ainda pela realização de reacções de permuta isotópica entre algumas dessas espécies, como, por exemplo, entre os

aniões  $\text{MnO}_4^-$  e  $\text{MnO}_4^{2-}$  (108) e entre os catiões  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (109).

Os métodos químicos de análise, mesmo os mais aperfeiçoados, nunca permitirão, todavia, que se exclua a necessidade de se efectuar a identificação dos fragmentos de recuo originais por via indirecta, com base nas informações recolhidas sobre a identificação dos produtos derivados das reacções entre esses fragmentos e o solvente utilizado.

### 1.3.2 — Influência do catião, em cristais iónicos

Alguns dos primeiros trabalhos efectuados com iodatos (110), permanganatos (28) e cromatos (9, 111) mostraram que o catião, sobretudo o catião amónio, pode exercer influência muito apreciável na retenção. De facto, enquanto para os iodatos e cromatos de lítio, sódio e potássio a retenção era da ordem de 61% a 73%, os sais de amónio correspondentes apresentavam uma retenção compreendida entre 18% e 22%. Não foi encontrada, porém, qualquer correlação entre as retenções observadas e a densidade dos sólidos investigados, nem entre as retenções e a concentração do ião complexo na fase sólida (28).

Para interpretar os valores baixos da retenção observada no iodato e no cromato de amónio, HARBOTTLE (111, 17) sugeriu que o ião amónio devia actuar como agente redutor dos átomos de recuo, em reacções realizadas nas zonas quentes que se formam nos cristais em consequência do recuo desses átomos.

O estudo da influência do catião na retenção foi retomado mais tarde por MADDOCK e colaboradores (112, 113).

Por um lado, ANDERSEN e MADDOCK (112) averiguaram que as retenções iniciais em cristais de cromato de magnésio e bromato de zinco, preparados com  $^{24}\text{Mg}$  ou  $^{26}\text{Mg}$  e  $^{64}\text{Zn}$  ou  $^{68}\text{Zn}$ , respectivamente, dependiam da massa do catião presente, sendo maiores, em cada caso, para os compostos que continham o isótopo mais leve. Os autores não apresentaram, todavia, qualquer justificação aceitável para interpretar estes resultados. Por outro lado, GETOFF e MADDOCK (113), servindo-se de cristais de dicromato de potássio e dicromato de amónio, verificaram não só que as retenções iniciais observadas para estes dois compostos eram muito diferentes, mas também que os processos de recozido térmico e de recozido sob radiação apresentavam características distintas em ambos os casos. O recozido térmico nos cristais de dicromato de potássio realizava-se

de forma análoga à geralmente observada, qualquer que fosse o tratamento a que se sujeitassem os cristais antes do aquecimento. Pelo contrário, as curvas de recozido térmico do dicromato de amónio apresentavam um máximo quando os cristais eram irradiados com electrões, raios  $\gamma$  ou radiação ultravioleta, antes de serem aquecidos. GETOFF e MADDOCK admitiram que estas anomalias deveriam resultar da ocorrência de reacções fotolíticas de redução entre os fragmentos de recuo e o ião amónio, ou um produto derivado da decomposição fotolítica deste ião, como, por exemplo, a hidrazina. ANDERSEN e MADDOCK (114) verificaram, ainda, em contraste com o observado para o dicromato de amónio, que a retenção em cristais de dicromato de tetrametil-amónio não diminuía sob a acção da radiação ultravioleta e que a diminuição encontrada no dicromato de amónio não parecia ser reversível, tèrmicamente. Estes resultados permitem concluir, portanto, que a reacção responsável por aquela diminuição é específica do ião amónio.

GETOFF e colaboradores (115, 116) obtiveram resultados semelhantes ao estudarem o recozido térmico do sulfato de potássio e do sulfato de amónio. Na verdade, embora as características cinéticas deste recozido sejam idênticas para os dois sais à temperatura de 100°C, as isotérmicas do recozido do sulfato de amónio apresentam um máximo acentuado para temperaturas superiores a 150°C. Na interpretação destes resultados os autores supuseram, como anteriormente, que as anomalias observadas seriam devidas a reacções de redução entre os fragmentos de recuo e radicais livres formados nos cristais pela acção da radiação  $\gamma$  no reactor, ou entre esses fragmentos e produtos da decomposição do ião amónio, obtidos quer durante a irradiação no reactor, quer na altura do aquecimento dos cristais. GETOFF (117), ao estudar o recozido sob radiação do sulfato de potássio e do sulfato de amónio, usando radiação ultravioleta, notou, ainda, que as características cinéticas deste recozido eram diferentes para ambos os sais irradiados. No caso do sulfato de potássio o processo realizava-se conforme os preceitos habituais. Para o sulfato de amónio observava-se uma diminuição progressiva da retenção, a qual foi atribuída sobretudo à acção redutora da hidrazina, que se obtém durante a irradiação com luz ultravioleta.

GETOFF (118, 119) encontrou, além disso, diferenças de comportamento entre o sulfato de potássio e o sulfato de amónio, ao submeter estes sais irradiados à acção de ondas ultra-sónicas. Verificou, também, que o efeito

dos ultra-sons no sulfato de amónio variava com o tamanho dos cristais, sendo tanto mais acentuado quanto menores eram os cristais. Para explicar estas anomalias, GETOFF baseou-se igualmente nas propriedades redutoras da hidrazina, cuja percentagem nos cristais parece aumentar sob a influência dos ultra-sons, sendo o aumento mais pronunciado em cristais pequenos do que nos maiores.

Resultados recentes mostraram, por fim, que o ião amónio desempenha também um papel importante nos processos de recozido térmico, recozido sob radiação e recozido ultra-sónico dos fosfatos de amónio irradiados, e que o seu efeito é mais acentuado no ortofosfato do que no mono-hidrogenofosfato e maior neste do que no di-hidrogenofosfato (120). Embora esses processos não tivessem sido interpretados, devido à sua grande complexidade, as diferenças observadas são atribuídas principalmente à hidrazina produzida a partir do ião amónio, uma vez que a percentagem de hidrazina nos cristais irradiados aumenta com a percentagem de amónio nos fosfatos.

Deve notar-se que o ião lítio pode exercer também uma influência apreciável sobre a retenção de sólidos iónicos, como, por exemplo, bromatos (121) e cromatos (13). Nestes casos, as diferenças observadas são devidas, porém, à produção de um maior número de defeitos nos cristais, em consequência da fissão do  $^6\text{Li}$  durante a irradiação no reactor. Efectivamente, tanto num caso (13) como noutro (122), a variação da composição isotópica do lítio provoca alterações sensíveis da retenção, de tal modo que os resultados obtidos com o bromato de lítio, enriquecido em  $^7\text{Li}$ , são aproximadamente iguais aos obtidos com o bromato de potássio (122).

### 1.3.3 — *Influência da água de cristalização*

O reconhecimento de que a água de cristalização pode exercer influência na retenção deve-se a MCCALLUM e MADDOCK (28), ao investigarem os efeitos químicos da captura radiativa de neutrões térmicos em permanganatos. Na verdade, este estudo mostrou que o permanganato de lítio e o permanganato de sódio, hidratados, apresentavam retenções mais baixas (cerca de 55% e 24%, respectivamente) do que a dos compostos anidros correspondentes. Embora os autores não tivessem observado nenhuma diminuição da retenção no permanganato de cálcio hidratado, eles atribuíram esse abaixamento à redução dos fragmentos de recuo, na fase sólida, provocada pela água presente nos cristais.

Esta hipótese, além de não explicar os resultados obtidos com o permanganato de cálcio, está em desacordo com os resultados que se obtiveram mais tarde num estudo semelhante dos cromatos. De facto, HARBOTTLE (111) verificou que o cromato de sódio tetra-hidratado apresentava uma retenção 19% mais elevada que a do respectivo sal anidro. Contrariamente, a retenção do dicromato de sódio di-hidratado era 9% mais baixa do que a do dicromato de sódio anidro (111). Parecia, por isso, que a água de cristalização tanto podia diminuir como aumentar a retenção.

O problema foi retomado poucos anos depois por BOLTON e McCALLUM (123), empregando permanganatos. Neste segundo estudo averiguou-se que a hidratação de cristais irradiados de permanganato de sódio e de permanganato de lítio, anidros, não provocava variações da retenção se os cristais eram dissolvidos em água, mas produzia uma diminuição da retenção caso se dissolvessem os cristais numa solução básica. Estes resultados indicavam que o processo de hidratação devia provocar a diminuição do número de fragmentos de recuo que reagem com o ião hidroxilo para formar permanganato e sugeriam, portanto, que alguns desses fragmentos deviam ser reduzidos pela água ao estado de dióxido de manganês, durante a hidratação. Verificou-se, por outro lado, que a desidratação de cristais irradiados de permanganato de lítio e de permanganato de sódio, hidratados, exercia efeitos insignificantes na retenção, qualquer que fosse o pH do meio, a não ser para o caso do permanganato de lítio e só quando se utilizava um meio básico. Este exemplo não é, porém, adequado para se fazer um estudo pormenorizado destes efeitos, porquanto o lítio pode originar efeitos adicionais, em consequência da fissão do  $^6\text{Li}$  no decurso da irradiação no reactor, conforme foi referido na alínea precedente.

Estudos semelhantes foram efectuados por LINDNER (124), utilizando vários compostos de enxofre e de cloro. As reacções nucleares de que se serviu foram as reacções  $^{32}\text{S} (n, p) ^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{Cl} (n, \alpha) ^{32}\text{P}$  (ambas com neutrões rápidos) e  $^{33}\text{S} (n, p) ^{33}\text{P}$  (com neutrões térmicos), cujos produtos não são isótopos dos átomos reagentes. Estes estudos consistiram, pois, na análise da influência da água de cristalização sobre a distribuição das espécies de fósforo radioactivo produzidas nesses compostos, e não, como anteriormente, sobre a retenção. Os resultados obtidos com os sulfatos mostraram que a presença de água de cristalização nos sais irradiados provocava em regra a diminuição da percentagem de fósforo

radioactivo sob a forma de ortofosfato. Observou-se, todavia, que os sulfatos com um grande número de moléculas de água de cristalização (seis, sete ou dez), e mesmo certos sulfatos isomorfos, como os de níquel, de zinco e de magnésio, hepta-hidratados, conduziam a resultados bastante divergentes. Verificou-se, ainda, que a percentagem de fósforo radioactivo sob a forma de ortofosfato parecia diminuir também com a presença de água de cristalização em sulfitos, cloretos e percloratos. Para explicar as anomalias encontradas no estudo dos sulfatos, LINDNER sugeriu que as diferenças entre as percentagens de ortofosfato, produzido nos cristais irradiados em consequência daquelas transformações nucleares, deviam resultar de diferenças entre as estruturas cristalinas dos sulfatos e, provávelmente, de diferenças entre as ligações de hidrogénio nos compostos hidratados. LINDNER e HARBOTTLE (125) averiguaram, por outro lado, que a percentagem de  $^{32}\text{P}$ , sob a forma de ortofosfato, em cristais de mono-hidrogenofosfato e de di-hidrogenofosfato de sódio, irradiados com neutrões térmicos, aumentava com o número de moléculas de água nos cristais. Estes resultados foram confirmados por YOSHIHARA e YOKOSHIMA (126), os quais observaram ainda que essa percentagem era maior em cristais irradiados de ortofosfato de sódio e de pirofosfato de sódio, hidratados, do que nos sais anidros correspondentes. Concluiu-se, por isso, que a água de cristalização devia actuar nestes casos como agente oxidante (126). Deve notar-se, no entanto, que os resultados obtidos por YOSHIHARA não estão de acordo com os resultados de LINDNER, no que respeita à percentagem de fósforo radioactivo sob as formas de fosfito e hipofosfito. Efectivamente, enquanto YOSHIHARA obteve com o mono-hidrogenofosfato e di-hidrogenofosfato, hidratados, uma percentagem de  $^{32}\text{P}$ , sob as formas de fosfito e hipofosfito, menor do que a obtida com os respectivos sais anidros, LINDNER verificou que esta percentagem cresce com o número de moléculas de água de cristalização. O crescimento da fracção de fosfito+hipofosfito com a quantidade de água nos cristais foi também observado por YOSHIHARA ao estudar o ortofosfato de sódio. Estas observações são, por conseguinte, incompatíveis com a conclusão antecedente de que a água de cristalização devia exercer uma acção oxidante sobre os fragmentos de recuo. Outros resultados discordantes com observações anteriores foram obtidos por MADDOCK e MÜLLER (127) ao estudarem os efeitos químicos da captura radiativa

de neutrões térmicos no bromato de cálcio. Com efeito, estes investigadores encontraram o mesmo valor da retenção (18%) tanto para o bromato de cálcio mono-hidratado como para o bromato de cálcio anidro. Observaram, além disso, que o aquecimento dos cristais hidratados a 160°, 196° ou 210°C, temperaturas muito superiores à temperatura de desidratação, fazia elevar a retenção para valores compreendidos entre 70% e 75%, em contraste com o que acontecia ao aquecer-se o sal anidro, para o qual se obtinha um valor diferente em cada caso, que era característico da temperatura de aquecimento. Os autores sugeriram, por isso, que o recozido térmico do bromato deveria deixar de poder realizar-se depois da desidratação, quer pela circunstância de o  $^{82}\text{Br}$  ter sido reduzido completamente ao estado de brometo, quer em virtude de as espécies de  $^{82}\text{Br}$ , sob formas químicas diferentes da forma bromato, terem ficado impedidas de reagir com os iões ou os átomos de oxigénio resultantes do recuo, em consequência da desidratação.

Estudos posteriores realizados por MÜLLER (128) mostraram, contudo, que esta sugestão era incorrecta. De facto, MÜLLER observou que a hidratação, à temperatura ambiente, de cristais irradiados de bromato de cálcio anidro, provocava apenas um aumento da retenção de 15% para 20% e que o aquecimento posterior destes cristais, a 163°C, ocasionava um novo aumento da retenção para 44%. Provou-se, assim, que os fragmentos de recuo, susceptíveis de sofrerem reacções de recozido térmico, podiam sobreviver à mudança de fase operada nos cristais pelo processo de hidratação. Alguns resultados interessantes sobre a diferença entre os efeitos da água de cristalização e da água de coordenação foram obtidos por COSTEA e DEMA (129), num estudo que efectuaram com cristais de complexos de cobalto. Estes investigadores averiguaram que a retenção em cristais irradiados de cloreto de diclorotetraminocobalto (III) mono-hidratado era muito menor do que a retenção em cristais irradiados de dicloreto de cloro-tetraminoaquocobalto(III) anidro. Parece, portanto, que a água de cristalização exerce aqui uma acção redutora, que não se verifica com a água de coordenação. COSTEA e DEMA não apresentaram, porém, qualquer explicação para esta anomalia.

Os mesmos investigadores (130) observaram, ainda, uma diminuição da retenção com o aumento da quantidade de água de cristalização, ao estudarem os efeitos químicos da reacção ( $n$ ,  $\gamma$ ) em cristais de mono-hidrogenofosfato de hexaminocobalto(III).

SHANKAR e colaboradores (131) utilizaram também complexos de cobalto, nomeadamente o perclorato de tris(dipiridilo)cobalto(III) tri-hidratado, para investigar o papel desempenhado pela água de cristalização nas reacções de recozido térmico desses cristais. Neste estudo verificou-se que a velocidade do recozido térmico, a 35°C, era muito maior para os cristais tri-hidratados do que para o sal anidro correspondente. Observou-se, além disso, empregando cristais hidratados obtidos por hidratação do composto previamente desidratado, que a velocidade do recozido térmico destes cristais era maior do que a determinada para os cristais tri-hidratados. SHANKAR procurou explicar estes resultados com base na sua teoria do recozido térmico e no conhecimento de que os processos de hidratação e desidratação andam associados à emissão de exoelectrões. Note-se, todavia, que as reacções de recozido térmico não foram ainda devidamente interpretadas, razão por que os seus comentários devem ser encarados com reservas. Recentemente, RUSI e CALUSARU (132) estudaram também o efeito da água de cristalização sobre o recozido térmico do trioxalatoferrato(III) de potássio, irradiado com neutrões térmicos. Estes investigadores verificaram que, enquanto para os cristais hidratados o recozido térmico começa a realizar-se à temperatura de 110°C, para os cristais anidros só é iniciado a partir de 150°C. Mostraram, por outro lado, que a velocidade do recozido térmico é ligeiramente maior para o produto cristalizado com água pesada do que para o sal cristalizado com água ordinária. Observou-se, ainda, que o quociente entre as quantidades de ferro(III) e de ferro(II) no composto irradiado é menor em cristais hidratados do que em cristais anidros e que o aquecimento dos cristais produz a oxidação total do ferro(II) a ferro(III), mesmo para temperaturas inferiores àquela para a qual se inicia o recozido térmico. Comprovou-se, deste modo, que só o ferro(III) deve participar nas reacções deste recozido. Averiguou-se, por fim, que os espectros de distribuição das energias de activação dos processos de recozido térmico dos átomos de recuo apresentam uma distribuição mais larga no caso dos cristais hidratados do que no caso dos cristais anidros, o que indica que esses processos devem ser mais simples nos cristais anidros do que nos outros.

#### 1.4. — ÂMBITO DO PRESENTE TRABALHO

Este trabalho constitui a primeira parte de um programa de investigação que visa sobretudo o estudo das rela-

ções entre os processos de recozido dos fragmentos de recuo, produzidos em cristais pela captura radiativa de neutrões térmicos, e os processos de recozido das espécies formadas nesses mesmos cristais, quando submetidos à acção de grandes doses de radiação ionizante. Para a realização deste programa tornava-se necessário, portanto, escolher um composto que fosse estável do ponto de vista térmico, dentro de uma região de temperaturas razoavelmente vasta, e contivesse um elemento com elevada secção eficaz de activação, capaz de dar lugar a um isótopo radioactivo com um período de semidesintegração suficientemente longo. Era indispensável, ainda, que tal composto não se decompusesse sob a acção das doses de radiação  $\gamma$  recebidas durante a sua irradiação no reactor, mas que pudesse sofrer transformações apreciáveis para doses de radiação mais elevadas.

A escolha recaiu nos sais de hexacloroiridato(IV), por satisfazerem à maior parte destes requisitos. Com efeito: a) qualquer dos isótopos naturais de irídio tem uma secção eficaz de activação elevada (700 barn para o  $^{191}\text{Ir}$  e 130 barn para o  $^{193}\text{Ir}$ ); b) ambos dão lugar a isótopos radioactivos com períodos de semidesintegração suficientes para permitir a medição da sua actividade, sem quaisquer dificuldades, após a separação analítica dos produtos de recuo (74 d para o  $^{192}\text{Ir}$  e 19 h para o  $^{194}\text{Ir}$ ); c) é de esperar que os cristais de hexacloroiridato(IV) possam sofrer modificações de estrutura e até transformações químicas consideráveis, sob a acção de grandes doses de radiação ionizante, em analogia com o que foi observado em cristais semelhantes de hexacloroplatinato(IV) (133).

O primeiro estudo sobre os efeitos químicos da captura radiativa de neutrões térmicos em cristais de hexacloroiridato(IV) foi efectuado por MADDOCK e colaboradores (134). Estes investigadores mostraram, servindo-se de cristais irradiados de hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado, que era possível separar das soluções destes cristais, mediante arrastamento com hidróxido de ferro, 34% da actividade do  $^{194}\text{Ir}$  sob uma forma química diferente da forma do composto original. Provaram, além disso, utilizando técnicas de electroforese, cromatografia em papel e permuta de iões, que as soluções aquosas desses cristais irradiados continham, pelo menos, dois produtos de recuo. Pode dizer-se que foi este o principal mérito do trabalho, pois veio chamar a atenção para o enorme interesse que poderiam ter as referidas técnicas na realização de estudos no

domínio dos efeitos químicos de transformações nucleares em sólidos inorgânicos.

Os mesmos investigadores (135) encontraram, ainda, um efeito isotópico considerável num trabalho subsequente que efectuaram com cristais irradiados de hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado. De facto, enquanto para o  $^{192}\text{Ir}$  a retenção observada era de 46% a 47%, para o  $^{194}\text{Ir}$  ela variava entre 37% e 40%. O estudo dos efeitos químicos da reacção ( $n, \gamma$ ) em cristais de hexacloroiridato(IV) foi retomado uns anos depois por HERR e colaboradores (136 a 138), que, além do sal de sódio hexa-hidratado, utilizaram sais de amónio, potássio, rubídio e céσιο, todos eles anidros. Estes investigadores verificaram, empregando a técnica de electroforese, que as soluções aquosas destes sais irradiados continham uma grande variedade de produtos de recuo, seis na solução do sal de sódio hidratado, três nas soluções dos sais de amónio, rubídio e céσιο e dois na solução do sal de potássio. Averiguaram, além disso, que a retenção determinada nestes cristais iónicos dependia grandemente do catião, variando desde 7% para o sal de sódio até 26% para o sal de potássio. Não encontraram, todavia, nenhuma relação entre as retenções observadas e a densidade dos sólidos irradiados, ou qualquer parâmetro da rede cristalina desses sólidos. Em contraste com as observações de MADDOCK e colaboradores, não encontraram também nenhum efeito isotópico acentuado em estudos realizados com cristais de hexacloroiridato(IV) de potássio e de hexacloroiridato(IV) de amónio. Deve notar-se, no entanto, que os resultados de HERR e colaboradores foram obtidos com um grau de irreproduzibilidade muito elevado, o que põe em dúvida a maior parte das suas conclusões. Estes últimos investigadores estudaram, por fim, o recozido térmico do hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado, mas desprezaram neste estudo o efeito da desidratação dos cristais durante o seu aquecimento. A maior limitação à interpretação conveniente destes resultados reside, porém, na circunstância de não terem conseguido identificar os produtos radioactivos de recuo.

O presente trabalho tem, pois, por objectivo fundamental fazer a identificação dos produtos de recuo em soluções de cristais de hexacloroiridato(IV), irradiados com neutrões térmicos, bem como tentar explicar as diferenças observadas na distribuição da actividade do  $^{192}\text{Ir}$  por esses produtos, quando se varia a natureza química do catião na rede cristalina. Especial atenção

é dada, também, à influência do catião amónio e da água de cristalização sobre a retenção.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

Tal como nos estudos anteriormente realizados sobre os efeitos químicos da reacção ( $n, \gamma$ ) em cristais de hexacloroiridato(IV) (134, 136 a 138), a separação dos produtos de recuo, presentes nas soluções dos sais de hexacloroiridato(IV) utilizadas neste trabalho, foi efectuada empregando a técnica de electroforese em papel. A identificação desses produtos fez-se comparando as suas razões de migração com as razões de migração de complexos de irídio(III) e de irídio(IV), cuja composição se conhecia.

Houve, portanto, que executar dois tipos de ensaios analíticos: *a*) electroforeses das soluções de cristais irradiados de hexacloroiridato(IV), as quais eram radioactivas; *b*) electroforeses das soluções de complexos de irídio(III) e de irídio(IV), que eram inactivas. No primeiro caso, a detecção e a determinação das percentagens dos produtos de irídio radioactivo foram feitas usando técnicas convencionais de medição da actividade. No segundo caso, a revelação dos complexos de irídio(III) e de irídio(IV) nos electroforegramas<sup>(1)</sup>, e a determinação das suas percentagens, realizaram-se recorrendo à técnica de análise por activação, isto é, irradiando os electroforegramas com neutrões térmicos e medindo a actividade do irídio radioactivo produzido nestas irradiações.

### 2.1. — PREPARAÇÕES

#### 2.1.1. — Cristais

Usaram-se cristais de hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado, espectrograficamente puro, da firma Johnson Matthey and Co., sem qualquer tratamento adicional.

Os cristais de hexacloroiridato(IV) de amónio foram obtidos a partir de uma solução saturada deste sal, em ácido clorídrico 1 N, a 30°C, diminuindo continuamente a temperatura da solução até 0°C, ao ritmo de cerca de 0,5°C por hora. Achou-se conveniente efectuar, neste caso, a recristalização do sal, porquanto os cristais adquiridos à firma Johnson Matthey and Co., que eram também espectrograficamente puros, tinham dimensões muito inferiores às dos cristais de hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado.

Todas as cristalizações foram realizadas em cristalizadores de Pyrex, previamente desengordurados com mistura cromo-sulfúrica e lavados cuidadosamente com água tetradestilada. Os cristalizadores eram introduzidos num termóstato, cujo fluido circulava por uma serpentina mergulhada numa mistura frigorífica. A temperatura do fluido, no interior do termóstato, era regulada por meio de uma resistência eléctrica, associada a um termómetro de contacto, que estava por sua vez acoplado a um pequeno motor eléctrico, por intermédio de um sistema de roda dentada e parafuso sem-fim.

O hexacloroiridato(IV) de potássio foi preparado a partir de soluções recentes de hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado, em ácido clorídrico 1 N, mediante precipitação com uma solução saturada de cloreto de potássio no mesmo ácido. O precipitado obtido foi depois separado numa placa filtrante, lavado várias vezes com água tetradestilada e dissolvido em ácido clorídrico 1 N. O sal foi, em seguida, recristalizado, conforme se procedera no caso anterior.

Tanto estes cristais como os de hexacloroiridato(IV) de amónio foram conservados num exsiccador em presença de pentóxido de fósforo.

O hexacloroiridato(III) de sódio preparou-se pela técnica de POULSEN e GARNER (139), a partir de uma solução de hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado em álcool absoluto, usando uma solução alcoólica de nitrito de sódio como agente redutor. O precipitado assim obtido foi então separado numa placa filtrante e lavado repetidas vezes com álcool absoluto, previamente aquecido. Os cristais foram depois introduzidos num exsiccador, em presença de perclorato de magnésio, onde adquirem a composição correspondente ao sal di-hidratado (139).

#### 2.1.2 — Soluções

Os cristais de hexacloroiridato(IV) de sódio, de amónio e de potássio, bem como os de hexacloroiridato(III) de sódio, irradiados e não irradiados, foram dissolvidos em soluções aquosas de ácido clorídrico, de ácido perclórico, de cloreto de sódio ou de perclorato de sódio, cujas características serão indicadas na parte 3 deste trabalho. Pode dizer-se, no entanto, que as soluções geralmente utilizadas eram soluções 5 mF dos sais de

(<sup>1</sup>) Damos o nome de electroforegramas às tiras de papel que foram usadas para fazer uma separação de iões pela técnica de electroforese.

hexafluoroiridato(IV) e de hexafluoroiridato(III) em ácido clorídrico ou em cloreto de sódio, 0,01 N.

Todas as soluções foram conservadas em *erlenmeyers* de Pyrex, convenientemente desengordurados com mistura cromo-sulfúrica e lavados abundantemente com água tetradestilada.

Como electrólitos empregaram-se, em regra, as soluções de ácido clorídrico, de ácido perclórico, de cloreto de sódio ou de perclorato de sódio, que serviram para dissolver os complexos de irídio a analisar.

À excepção dos sais de hexafluoroiridato(IV), espectrograficamente puros, todos os reagentes utilizados foram Merck ou BDH, pró-análise. Na preparação das soluções usou-se sempre água tetradestilada, com uma condutibilidade específica da ordem de  $1,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . A oxidação de algumas das soluções de hexafluoroiridato(III) de sódio, destinadas, por exemplo, ao estudo do comportamento electroforético de cloroaquo-complexos de irídio(IV), foi efectuada com cloro electrolítico, contido em garrafas sob pressão, da firma Soda Póvoa. O grau de pureza deste cloro era superior a 99,9%.

## 2.2. — IRRADIAÇÕES COM NEUTRÕES

### 2.2.1 — Cristais

Tanto os cristais de hexafluoroiridato(IV) de sódio e de hexafluoroiridato(III) de sódio, hidratados, como os de hexafluoroiridato(IV) de amónio e de potássio, anidros, foram irradiados dentro de tubos de polietileno, no sistema hidráulico do reactor RPI, de Sacavém. Por exigências várias, independentes da nossa vontade, as irradiações efectuadas no decurso do trabalho nem sempre foram conduzidas à mesma potência e na mesma posição de irradiação. O fluxo de neutrões, a temperatura de irradiação e a dose de radiação  $\gamma$  recebida pelos cristais variaram, portanto, de irradiação para irradiação, o que trouxe como consequência uma certa irreprodutibilidade nos resultados obtidos, todas as vezes que se modificaram as condições de funcionamento do reactor e a posição das amostras a irradiar. Tornou-se necessário, por isso, nos casos em que se tinha de proceder a comparações de resultados, utilizar cristais irradiados simultaneamente e na mesma posição.

Estas irradiações realizaram-se umas vezes à potência de 1 MW, outras à potência de 100 kW. No primeiro caso o fluxo de neutrões, nos locais de irradiação, foi da ordem de  $5,3 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$  e no segundo foi de cerca de  $1,4 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$ . A razão cádmio

oscilou entre 14,5 e 7,5. As irradiações duraram 30 min. a 6 h., consoante a potência de trabalho do reactor. Em geral, o tempo de irradiação era o equivalente a 6 h. num fluxo de neutrões de  $10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$ .

Usaram-se também cristais de hexafluoroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado, irradiados em Harwell, mas, neste caso, as condições de irradiação não puderam ser determinadas.

No quadro 1 indicam-se algumas das propriedades do  $^{192}\text{Ir}$  e do  $^{194}\text{Ir}$ , produzidos nas reacções de captura radiativa de neutrões térmicos a partir dos dois isótopos estáveis do irídio natural,  $^{191}\text{Ir}$  e  $^{193}\text{Ir}$  (140).

Os cristais irradiados só foram utilizados passados pelo menos oito dias após as irradiações, a fim de deixar declinar a maior parte do  $^{194}\text{Ir}$ . Durante esse período foram guardados no laboratório, à temperatura ambiente e protegidos da acção da luz.

### 2.2.2 — Electroforegramas

Os electroforegramas das soluções de complexos de irídio(III) e de irídio(IV), utilizadas na identificação dos produtos de recuo, foram irradiados no sistema pneumático ou na piscina do reactor RPI, quer à potência de 1 MW, quer à potência de 100 kW, durante períodos de 20 min. a 2 h. O tempo de irradiação era geralmente o equivalente a 2 h. num fluxo de neutrões de  $10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$ . Para isso, colocavam-se os electroforegramas entre duas tiras de polietileno, enrolavam-se e introduziam-se em tubos de polietileno.

Por vezes foi necessário, também, irradiar electroforegramas de soluções de cristais de hexafluoroiridato(IV), já irradiados, com o objectivo de determinar correctamente a posição dos aniões hexafluoroiridato(IV) e hexafluoroiridato(III). Nestes casos as irradiações fizeram-se sempre depois de se medir a actividade dos produtos de recuo, distribuídos ao longo dos electroforegramas, isto é, depois de eles serem cortados em pedaços com 0,5 cm ou 1 cm de largura. Colocavam-se então os pedaços uns sobre os outros, entremeados com pedaços de polietileno. O conjunto era, por fim, embrulhado numa folha de polietileno e introduzido num tubo do mesmo material.

## 2.3. — APARELHAGEM E TÉCNICA EXPERIMENTAL

### 2.3.1 — Electroforeses

Todos os ensaios de electroforese foram efectuados na instalação cujo esquema está representado na fig. 1.

## Quadro 1

## PROPRIEDADES DE ALGUNS DOS ISÓTOPOS DO IRÍDIO

Isótopos naturais	Abundância (%)	Secção eficaz de activação (barn)	Isótopos produzidos na reacção (n, $\gamma$ )	Período de semi-desintegração	Energias das radiações emitidas (MeV)
$^{191}\text{Ir}$	37,3	260 $\pm$ 100	$^{192\text{m}}\text{Ir}$	1,4 min.	IT e <sup>-</sup> ( $\gamma$ ) 0,057 ; ( $\beta^-$ )
		700 $\pm$ 200	$^{192}\text{Ir}$	74,0 d.	$\beta^-$ 0,67 ; 0,54 ; 0,24 $\gamma$ 0,316 ; 0,47 ; 0,30 (outras) (EC)
$^{193}\text{Ir}$	62,7	130 $\pm$ 30	$^{194}\text{Ir}$	19,0 h.	$\beta^-$ 2,24 ; 1,91 (outras) $\gamma$ 0,328 (outras)

Na realização da primeira parte do trabalho utilizou-se papel Whatman 3 MM e, excepcionalmente, papel de fibra de vidro, Glasfaserpapier n.º 6, da firma Carl Schleicher & Schüll. As tiras de papel eram cortadas com 1 cm de largura e 62 cm de comprimento; as placas de vidro tinham as dimensões 50 cm  $\times$  5 cm  $\times$  0,6 cm. Passou-se, depois, a empregar papel-membrana, Membranfolien zur Elektrophorese, também da firma Carl Schleicher & Schüll, por se reconhecer que melhorava a separação de algumas das espécies aniónicas de recuo. Como, neste caso, as tiras de papel eram fornecidas com o comprimento de 44 cm, tornou-se indispensável utilizar placas de vidro mais pequenas, com as dimensões 40 cm  $\times$  5 cm  $\times$  0,6 cm. A largura destas últimas tiras era de 2 cm. Em qualquer dos casos a superfície das placas, em contacto com o papel, estava revestida com uma camada fina de silicone Wulkex. A quantidade de electrólito usada em cada vaso era de cerca de 100 ml. Em geral, media-se este volume para um dos vasos e lançava-se electrólito no outro, até que o seu nível fosse igual ao nível atingido pelo electrólito no primeiro vaso. O nivelamento da superfície do líquido nos dois vasos tornava-se necessário, para evitar possíveis deslocamentos das espécies a separar, sob a acção do deslocamento do electrólito de um vaso para o outro, no decurso da electroforese, e garantir, portanto, uma boa reprodutibilidade de resultados.

Enquanto a barra E tinha por único objectivo suportar as placas de vidro, entre as quais estavam colocadas as tiras de papel embebidas no electrólito, a barra F

destinava-se a exercer uma compressão nas tiras, o que favorece a separação das espécies presentes nas soluções a analisar (141). Tentou-se usar, primeiramente, molas de fixação para comprimir as tiras, mas o processo teve de ser abandonado por conduzir a resultados pouco

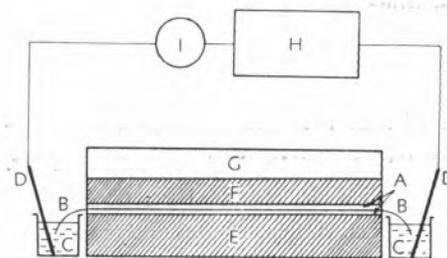


Fig. 1 — Esquema da instalação de electroforese.

- A — Placas rectangulares de chapa de vidro
- B — Tiras de papel
- C — Vasos de Pyrex, com o electrólito
- D — Eléctrodos de grafite
- E — Barra de bronze, de suporte
- F — Barra de bronze, de compressão
- G — Tina de chapa zincada, com gelo
- H — Fonte de alta tensão (corrente contínua)
- I — Amperímetro

satisfatórios. Esta insuficiência provinha do facto de a pressão exercida nas tiras não ser uniforme em todas as regiões, o que não acontece quando se utiliza aquela

A tina G destinava-se a arrefecer as tiras de papel,

durante a electroforese. É certo que este arrefecimento era por vezes dispensável, visto a corrente eléctrica, geralmente da ordem de 2 mA, não provocar um grande desenvolvimento de calor no decurso dos ensaios. Reconheceu-se, porém, que tal arrefecimento era vantajoso nos casos em que havia um grande número de espécies a separar e, por isso, generalizou-se a técnica para os restantes casos.

Como fonte alimentadora de corrente contínua utilizou-se, quase sempre, uma fonte de alta tensão, estabilizada, modelo 1 200, da firma Baird-Atomic (Holland) N. V., cuja intensidade de corrente não podia exceder 6 mA. Em casos de avaria ela era substituída por uma fonte de alta tensão, estabilizada, da firma Isotope Developments Limited, tipo 532 A. Neste caso, a intensidade máxima da corrente permitida era apenas de 4 mA. Na realização de alguns ensaios, em que se empregou como electrólito ácido clorídrico 1 N, recorreu-se a uma fonte construída no Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, a qual podia debitar correntes com intensidades até 80 mA<sup>(1)</sup>. O arrefecimento das tiras era, nesse caso, obrigatório, tornando-se necessário, ainda, utilizar mais dois vasos com electrólito, associados aos outros por meio de uma ponte de electrólito, a fim de evitar o contacto entre o papel e os produtos de decomposição electrolítica.

O amperímetro incluído no circuito era usado sobretudo como meio de informação destinado a impedir que a intensidade da corrente excedesse os valores limites fixados para as fontes de alta tensão.

Sempre que se utilizou papel Whatman 3 MM, ou papel de fibra de vidro, os ensaios foram feitos em duplicado, isto é, empregando duas tiras de papel colocadas paralelamente na placa de vidro e separadas de cerca de 1 cm. Neste caso a solução a analisar era depositada a 20 cm da extremidade catódica da placa de vidro, de modo que todas as espécies separadas, catiónicas, neutras e aniónicas, ficavam contidas nessas tiras. Nos casos em que se usou papel-membrana, cujas tiras eram 22 cm mais curtas, os ensaios foram também realizados em duplicado, mas não simultaneamente. Em primeiro lugar separavam-se apenas as espécies neutras e aniónicas numa tira, depositando a solução a analisar a 3 cm da extremidade catódica da placa de vidro; em seguida repetia-se o ensaio numa outra tira de papel, a fim de separar também as espécies catiónicas. Neste segundo ensaio a solução a analisar era depositada a 15 cm da extremidade catódica da

placa, para que todas as espécies ficassem retidas no mesmo electroforegrama.

O procedimento adoptado com as tiras de papel-membrana, embora mais demorado que o anterior, tinha a vantagem de permitir efectuar uma melhor separação das espécies aniónicas, que, como veremos, são as espécies mais importantes presentes nas soluções dos cristais irradiados.

As tiras eram mergulhadas durante alguns segundos no electrólito e, seguidamente, retirava-se-lhes o excesso de electrólito, comprimindo-as entre duas folhas de papel de filtro, com a barra F, durante cerca de 15 segundos. Levavam-se depois para cima da placa de vidro e mediam-se 5  $\lambda$  da solução a analisar, que se depositavam nos locais atrás referidos. Se as tiras eram de papel Whatman 3 MM, ou de fibra de vidro, a solução era depositada tocando com a pipeta num único ponto do papel. Com as tiras de papel-membrana obtinham-se melhores resultados, depositando a solução num traço fino de um lado ao outro das tiras. Cobriam-se depois as tiras de papel com a outra placa de vidro e, sobre esta, colocava-se a barra F e a tina G. Introduziam-se, por fim, as extremidades das tiras no electrólito e applicava-se uma tensão entre eléctrodos da ordem de 1 800 V a 2 000 V. Para os electrólitos geralmente utilizados, ácido clorídrico 0,01 N e cloreto de sódio 0,01 N, a intensidade da corrente não ultrapassava 3 mA. Atingia, porém, valores da ordem de 50 mA, nos ensaios efectuados com ácido clorídrico 1 N, à tensão de 200-300 V.

A duração das electroforeses era, em regra, de 40 min. para os ensaios realizados com as tiras de papel Whatman 3 MM, ou de fibra de vidro; de 30 min. para os ensaios de separação das espécies aniónicas em tiras de papel-membrana; e de 10 a 15 min. para os ensaios de separação das espécies catiónicas nestas últimas tiras. Os ensaios feitos com ácido clorídrico 1 N duravam 5 a 6 h.

Terminadas as electroforeses, desligava-se a fonte de alta tensão, cortavam-se as extremidades das tiras que mergulhavam no electrólito e desmontava-se o aparelho. A placa com os electroforegramas era depois introduzida numa estufa a 60°C.

(1) Esta fonte foi construída nas Oficinas do Grupo de Electrónica, a cujo chefe de trabalhos, Sr. Eng.º M. J. Campos Costa, muito agradecemos.

### 2.3.2 — *Revelação dos produtos separados, nos electroforegramas. Determinação das suas razões de migração.*

A revelação da espécie-mãe irradiada, anião hexacloroiridato(IV), nos electroforegramas, era imediata. Reconhecia-se pela coloração castanha que deixava no papel.

O anião hexacloroiridato(III) podia ser facilmente revelado introduzindo os electroforegramas numa atmosfera de cloro. Obtinha-se, deste modo, a coloração característica do anião hexacloroiridato(IV), resultante da oxidação do anião hexacloroiridato(III).

Dado, porém, que a concentração dos produtos de recuo era excessivamente pequena nas soluções dos sais de irídio irradiados, a sua posição nos electroforegramas só podia determinar-se recorrendo a processos de detecção das radiações emitidas por esses produtos. O processo utilizado foi o da auto-radiografia.

Os electroforegramas dessas soluções, uma vez secos, eram colocados em placas de vidro, devidamente alinhados, esticados e fixos nas extremidades com fita adesiva. Levavam-se depois as placas para uma mesa, na câmara-escura, onde eram encostadas a uma superfície plana e cobertas com uma chapa de raios X, sobre a qual se colocava outra placa de vidro para conseguir um bom contacto. A chapa era cuidadosamente adaptada, de forma a que a sua extremidade ficasse também encostada àquela superfície.

Empregaram-se chapas da firma Kodak, para radiografia industrial, primeiramente do tipo AA e, por fim, do tipo Kodirex. O tempo de exposição das chapas variava entre 17 h. e 20 h. Terminada a exposição, as chapas eram reveladas e mergulhadas num fixador, de acordo com as instruções do fabricante, lavadas com água e secas numa estufa.

Em seguida marcavam-se nas radiografias os pontos correspondentes aos locais onde se depositavam as soluções a analisar. Esta operação podia fazer-se correctamente, com um erro de  $\pm 0,5$  mm, medindo a distância entre esses locais e a superfície de encosto, comum aos electroforegramas e às chapas.

Todos os electroforegramas das soluções de complexos de irídio(III) e de irídio(IV), usadas para identificar os produtos de recuo, foram também auto-radiografados, depois de irradiados com neutrões térmicos. A técnica utilizada foi inteiramente análoga à anterior. Todavia,

nos casos em que se empregou cloreto de sódio ou perclorato de sódio, como electrólito, teve de esperar-se cerca de 7 dias após as irradiações, a fim de deixar declinar o  $^{24}\text{Na}$ .

A grandeza escolhida para caracterizar os produtos separados foi a sua razão de migração, definida como sendo o quociente entre a distância percorrida por um dado produto e a distância percorrida por um produto tomado para termo de comparação e separado nas mesmas condições experimentais. Neste trabalho mediram-se sempre as distâncias entre o ponto onde se depositava a solução a analisar e a frente das manchas provocadas nas radiografias pelos produtos separados. Os valores das razões de migração que se apresentam são os valores médios dos resultados obtidos em, pelo menos, seis ensaios. Indicam-se também os desvios máximos observados, em relação a estes valores médios. Geralmente estes desvios eram inferiores a  $\pm 0,03$ .

### 2.3.3 — *Medição de actividades. Determinação das percentagens dos produtos separados*

Uma vez obtidas as radiografias, cortavam-se os electroforegramas, perpendicularmente ao seu comprimento, em pedaços iguais, com 0,5 cm ou 1 cm de largura, consoante o número de produtos separados e o seu afastamento. Nos casos em que a distância entre os produtos era pequena, como, por exemplo, para os electroforegramas das soluções de hexacloroiridato(IV) de amónio irradiado, o corte do papel tinha de fazer-se muito cuidadosamente, com base nas informações fornecidas pelas radiografias, de forma a não deixar num mesmo pedaço fracções de irídio radioactivo pertencentes a produtos distintos. Nestes casos tornava-se necessário, por vezes, cortar alguns pedaços com uma largura compreendida entre 0,5 cm e 1 cm.

Mediram-se depois as actividades do  $^{192}\text{Ir}$  em todos esses pedaços, usando um detector de cintilação e o equipamento electrónico representado na fig. 2.

Empregou-se uma sonda integral da firma The Harshaw Chemical Company, do tipo 7-S-8, constituída por um cristal de iodeto de sódio, activado com tálio, de face plana, com 2" de diâmetro e  $1\frac{3}{4}$ " de altura, directamente associado a um fotomultiplicador RCA, do tipo 6 342 A. A resolução deste cristal, medida com o  $^{137}\text{Cs}$ , era igual a 9%. Todo o equipamento electrónico utilizado foi da firma Baird-Atomic, Inc.. A fonte de alta tensão, o pré-amplificador, o amplificador, o analisador de um canal, o contador de impulsos, o contador de tempo

e a unidade automática para substituir as amostras eram dos modelos 1 200, 231, 215, 510, 134A, 930A e SSC-1, respectivamente. A máquina impressora era da firma Kienzle Apparate GmbH, modelo D11E. Embora a estabilidade da tensão da fonte fosse muito boa

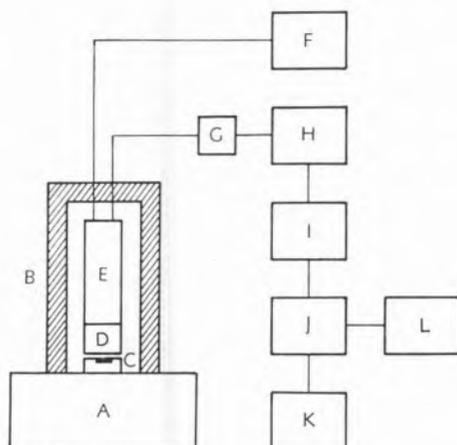


Fig. 2 — Esquema da instalação de medição de actividades

- A — Máquina automática para substituir amostras
- B — Castelo de chumbo
- C — Porta-amostras
- D — Cristal de iodeto de sódio, activado com tálio
- E — Fotomultiplicador
- F — Fonte de alta tensão
- G — Pré-amplificador
- H — Amplificador
- I — Analisador de um canal
- J — Contador de impulsos
- K — Contador de tempo
- L — Máquina impressora

(melhor do que 0,02% por dia), todos os aparelhos electrónicos foram alimentados por um regulador de tensão da marca Sorensen, modelo 1000-2S, a fim de evitar erros devidos às flutuações da tensão da rede, que ultrapassavam, em certas ocasiões, os valores limites fixados pelo fabricante do equipamento referido. O analisador de um canal foi regulado de maneira a detectar apenas os impulsos devidos ao efeito fotoelétrico da radiação  $\gamma$  do  $^{192}\text{Ir}$ , com 316 keV de energia. Por outro lado, as medições foram sempre efectuadas depois de decorridos pelo menos dez dias após as irradiações, quer dos cristais, quer dos electroforegramas, isto é, ao fim de mais de doze períodos de semidesin-

tegração do  $^{194}\text{Ir}$ . Os impulsos registados correspondiam, portanto, à radiação  $\gamma$  emitida pelo  $^{192}\text{Ir}$ .

Como as actividades medidas raras vezes ultrapassavam 10 000 impulsos por minuto (i. p. m.), não houve necessidade de fazer correcções relativas ao tempo morto do sistema de contagem. Também não foi necessário fazer correcções quanto ao declínio do irídio radioactivo, dado que o tempo despendido nas medições da actividade dos pedaços, pertencentes a um mesmo electroforegrama, não era superior a 3 h. e o período de semidesintegração do  $^{192}\text{Ir}$  é de 74 d.

Tomaram-se, contudo, as devidas precauções para garantir a constância da posição dos pedaços de papel, cuja actividade se pretendia medir, em relação ao detector. Primeiramente, quando não se possuía ainda a unidade automática para substituir as amostras, esses pedaços eram colocados sobre a superfície de uma folha de papel milimétrico, fixada no topo do cristal de iodeto de sódio com fita adesiva, numa região demarcada e convenientemente centrada. Logo que foi possível recorrer àquela unidade automática, os pedaços de papel passaram a ser montados em porta-amostras especiais, de que se apresenta um esquema na fig. 3. Terminadas as medições, as actividades dos pedaços de papel eram então calculadas dividindo o número de impulsos pelo tempo de contagem. Seguidamente corrigiam-se os valores destas actividades subtraindo-lhes a actividade do fundo, a qual era medida antes e depois das contagens relativas a cada um dos electroforegramas.

Calculavam-se, por fim, as percentagens de  $^{192}\text{Ir}$ , nos diferentes produtos separados, pela expressão  $100 \times \frac{A_p}{A_t}$ , onde  $A_p$  representa a soma das actividades dos pedaços compreendidos entre dois mínimos de actividade, consecutivos, e  $A_t$  a soma das actividades de todos os pedaços pertencentes ao mesmo electroforegrama. Nos casos em que se utilizava papel-membrana, havia ainda que multiplicar as percentagens de  $^{192}\text{Ir}$ , determinadas para as espécies neutras e aniónicas separadas nos primeiros ensaios, por  $(100 - A_c)/100$ , onde  $A_c$  designa a percentagem de  $^{192}\text{Ir}$  calculada para as espécies catiónicas separadas nos segundos ensaios.

#### 2.3.4 — Precisão dos resultados

Como acabámos de ver, a quantidade directamente medida neste trabalho foi o número de impulsos produzidos pela radiação  $\gamma$  de 316 keV de energia, emitida pelos produtos de  $^{192}\text{Ir}$ , presentes nos pedaços dos

electroforegramas, num determinado ângulo sólido e num certo intervalo de tempo. Tomámos para aferidor o desvio-padrão  $\sigma$ , que pode calcular-se pela fórmula

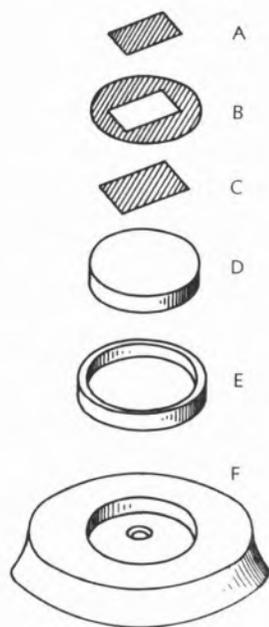


Fig. 3 — Esquema de montagem das amostras radioactivas

- A — Amostra radioactiva
- B — Guia de cartolina
- C — Fita adesiva
- D — Suporte de Perspex
- E — Anilha de alumínio
- F — Porta-amostras de alumínio, adaptável a máquinas automáticas para substituir amostras

$\sigma = \sqrt{N}$ , onde  $N$  é o número de impulsos observados. Por motivos de simplificação, utilizou-se o mesmo tempo de contagem (5 min.) em todas as medições efectuadas. Assim, o desvio-padrão relativo dos valores obtidos variou de medição para medição. Manteve-se, porém, inferior a 1% nas medições realizadas com os pedaços correspondentes aos máximos de actividade dos produtos separados, e nunca superior a 5% nas medições efectuadas com os pedaços respeitantes às regiões dos electroforegramas não abrangidas por esses produtos. Geralmente oscilava entre 1% e 2%.

Nestas condições, o desvio-padrão relativo dos valores calculados para as percentagens de  $^{192}\text{Ir}$  nos produtos mais importantes é melhor do que 1%, variando em regra entre 1% e 2% para as dos menos importantes.

Deve notar-se que  $\sigma$  funciona apenas como aferidor dos desvios inerentes à natureza estatística do processo de desintegração dos núclidos radioactivos, excluindo, portanto, outros erros acidentais, comuns a qualquer medição e associados aos aparelhos de medida e de registo. Esses erros podem ocasionar desvios imprevisíveis, como pôde verificar-se ao comparar os resultados obtidos a partir de ensaios simultâneos realizados com a mesma solução. Apurou-se, todavia, que os desvios máximos em relação aos valores médios determinados não ultrapassavam geralmente 5% desses valores.

### 2.3.5 — Irradiações com raios $\gamma$

A solução de hexacloroiridato(III) de sódio di-hidratado, mencionada na alínea 1 da parte 3 deste trabalho, foi irradiada numa fonte de  $^{60}\text{Co}$  de cerca de 7 Ci, do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares. Na determinação das doses usou-se o dosímetro de Fricke, tomando para rendimento radioquímico de formação dos iões ferro(III), pela radiação  $\gamma$ , o valor  $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$  (1).

Tanto aquela solução como a solução dosimétrica foram colocadas, em volumes de 10 cm<sup>3</sup>, dentro de tubos de Pyrex, com rolha esmerilada, convenientemente desengordurados e lavados com água tetradestilada. A água utilizada nestes ensaios, uma vez desmineralizada, era purificada efectuando quatro destilações sucessivas, as duas primeiras sobre permanganato de potássio em meio ácido, em destiladores de Pyrex, e as duas últimas num bidestilador de sílica fundida. A condutibilidade específica desta água era da ordem de  $1,0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.6 — Espectrofotometria de absorção

As densidades ópticas das soluções dos complexos de irídio(III) e de irídio(IV) foram medidas à temperatura ambiente, num espectrofotómetro registador da firma Bausch & Lomb, modelo Spectronic 505, empregando células de quartzo com 1 cm de percurso óptico. Na célula de referência usou-se sempre o solvente que se utilizara para fazer as soluções dos referidos complexos.

(1) Agradece-se ao Sr. M. A. R. Coimbra, do Grupo de Química sob Radiação da J. E. N., o auxílio técnico prestado na determinação das doses.

## BIBLIOGRAFIA

1. Lind, S. C. e Bardwell, D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2003 (1924).
2. Szilard, L. e Chalmers, T. A., *Nature*, **134**, 462 (1934).
3. Amaldi, E., D'Agostino, O., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rasetti, F. e Segrè, E., *Proc. Roy. Soc. (London)* A **149**, 522 (1935).
4. Lea, D. E., *Nature*, **133**, 24 (1934).
5. Williams, R. R., *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 603 (1948).
6. Green, J. H. e Maddock, A. G., *Nature*, **164**, 788 (1949).
7. Boyd, G. E., Cobble, J. W. e Wexler, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 237 (1952).
8. Cobble, J. W. e Boyd, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1282 (1952).
9. Green, J. H., Harbottle, G. e Maddock, A. G., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1413 (1953).
10. Herr, W., *Z. Elektrochem.*, **56**, 911 (1952).
11. Claridge, R. F. C. e Maddock, A. G., *Nature*, **184**, 1932 (1959).
12. Arizmendi, L. e Maddock, A. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 191 (1961).
13. Maddock, A. G. e Vargas, J. I., *Nature*, **184**, 1931 (1959).
14. Andersen, T. e Maddock, A. G., *Nature*, **194**, 371 (1962).
15. Maddock, A. G., Treloar, F. E. e Vargas, J. I., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 924 (1963).
16. Andersen, T. e Maddock, A. G., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1641 (1963).
17. Harbottle, G. e Sutin, N., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 267 (1959).
18. Harbottle, G., «Proc. Conf. Use Radioisotopes Phys. Sci. Ind.» (Copenhagen), Vol. 2. IAEA, Vienna, 1962, p. 375.
19. Harbottle, G., «Chemistry Research and Chemical Techniques Based on Research Reactors», Tech. Rept. Ser. N° 17, IAEA, Vienna, 1963, p. 149.
20. Vargas, J. I., «Utilization of Research Reactors», Vol. 2, IAEA, Vienna, 1965, p. 215.
21. Murin, A. N., Bogdanov, R. V. e Tomilov, S. M., *Russ. Chem. Rev.*, **33**, 295 (1964).
22. Harbottle, G., *Ann. Rev. Nucl. Sc.*, **15**, 89 (1965).
23. Bohr, N., *Nature*, **137**, 344 (1936).
24. Bohr, N. e Kalckar F., *Kgl. Danske Videnskab. Selsk. Mat.-Fys. Medd.*, **14**, 10 (1937).
25. Muehlhause, C. O., *Phys. Rev.*, **79**, 277 (1950).
26. Groshev, L. V., Lutsenko, V. N., Demidov, A. M. e Pelekhov, V. I. «Atlas of  $\gamma$ -Ray Spectra from Radiative Capture of Thermal Neutrons», Pergamon Press, 1959.
27. Throw, F. E., «Intern. Conf. Nucl. Phys. with Reactor Neutrons» (Argonne), Rept. ANL-6797, 1963.
28. McCallum, K. J. e Maddock, A. G., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1150 (1953).
29. Schweinler, H. C., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Prague), Vol. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 63.
30. Hsiung, C., Hsiung, H. e Gordus, A. A., *J. Chem. Phys.*, **34**, 535 (1961).
31. Cifka, J., *Radiochim. Acta*, **1**, 125 (1963).
32. Maddock, A. G., *Bull. Inform. Sci. et Tech. (Paris)*, **2**, 3 (1957).
33. Segrè, E., Halford, R. S. e Seaborg, G. T., *Phys. Rev.*, **55**, 321 (1939).
34. DeVault, D. C. e Libby, W. F., *Phys. Rev.*, **55**, 322 (1939).
35. Seaborg, G. T. e Kennedy, J. W., *Phys. Rev.*, **55**, 410 (1939).
36. Seaborg, G. T., Livingood, J. J. e Kennedy, J. W., *Phys. Rev.*, **55**, 794 (1939).
37. Langsdorf, A. e Segrè, E., *Phys. Rev.*, **57**, 105 (1940).
38. Seaborg, G. T., Livingood, J. J. e Kennedy, J. W., *Phys. Rev.*, **57**, 363 (1940).
39. Seaborg, G. T., Friedlaender, G. e Kennedy, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1309 (1940).
40. Capron, P. P., Crèvecoeur, E. e Faes, M., *J. Chem. Phys.*, **17**, 349 (1949).
41. Goldsmith, G. J. e Bleuler, E., *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 717 (1950).
42. Herr, W., *Z. Naturforsch.*, **9a**, 180 (1954).
43. Snell, A. H., Pleasonton, F. e Carlson, T. A., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Prague), Vol. I, IAEA, Vienna, 1961, p. 147.
44. Libby, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2523 (1947).
45. Friedman, L. e Libby, W. F., *J. Chem. Phys.*, **17**, 647 (1949).
46. Miller, J. M., Gryder, J. W. e Dodson, R. W., *J. Chem. Phys.*, **18**, 579 (1950).
47. Franck, J. e Rabinowitsch, E., *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 120 (1934).
48. Goldhaber, S., Chiang, R. S. H. e Willard, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2271 (1951).
49. Fox, M. S. e Libby, W. F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 487 (1952).
50. Rowland, F. S. e Libby, W. F., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1495 (1953).
51. Milman, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5581 (1957).
52. Miller, J. M. e Dodson, R. W., *J. Chem. Phys.*, **18**, 865 (1950).

53. Goldhaber, S. e Willard, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 318 (1952).
54. Levey, G. e Willard, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6161 (1952).
55. Chien, J. C. W. e Willard, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6160 (1953).
56. Willard, J. E., *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **3**, 193 (1953).
57. Hornig, J. F., Levey, G. e Willard, J. E., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1556 (1952).
58. Levey, G. e Willard, J. E., *J. Chem. Phys.*, **25**, 904 (1956).
59. Levey, G. e Willard, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2351 (1956).
60. Gordus, A. A. e Willard, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4609 (1957).
61. Harbottle, G. e Sutin, N., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1344 (1958).
62. Seitz, F. e Koehler, J. S., in «Solid State Physics» (Seitz, F. e Turnbull, D., Ed., Academic Press), Vol. 2, 1956, p. 305.
63. Wolfgang, R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2983 (1963).
64. Estrup, P. J., *J. Chem. Phys.*, **41**, 164 (1964).
65. Hsiung, C. e Gordus, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2782 (1964).
66. Rowland, F. S. e Coulter, P., *Radiochim. Acta*, **2**, 163 (1964).
67. Milman, M., *Radiochim. Acta*, **1**, 15 (1962).
68. Shaw, P. F. D., *Radiochim. Acta*, **1**, 177 (1963).
69. Geissler, P. R. e Willard, J. E., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1675 (1963).
70. Milman, M., *Radiochim. Acta*, **2**, 180 (1964).
71. Campbell, I. G., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **5**, 135 (1963).
72. Wolf, A. P., in «Advances in Physical Organic Chemistry» (Gold, V., Ed., Academic Press), 1964, p. 201.
73. Wolfgang, R., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 15 (1965).
74. Wolfgang, R., in «Progress in Reaction Kinetics» (Porter, G., Ed., Pergamon Press), Vol. 3, 1965, p. 97.
75. Saito, N., Tominaga, T. e Sano, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 120 (1960).
76. Rusi, A. e Ionesco, S., *Radiochim. Acta*, **3**, 137 (1964).
77. Siekierska, K. E. e Halpern, A., *Radiochim. Acta*, **5**, 51 (1966).
78. Zuber, USAEC Publ., NYO-6142, 1954.
79. Rauscher, H. E., Sutin, N. e Miller, J. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 378 (1960).
80. Zuber, A. V., Rauscher, H. B., Miller, J. M. e Sutin, N., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Prague), Vol. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 359.
81. Dimotakis, P. e Maddock, A. G., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Prague), Vol. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 365.
82. Rauscher, H. E., Sutin, N. e Miller, J. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 31 (1961).
83. Saito, N., Sano, H., Tominaga, T., Ambe, F. e Fujino, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 744 (1962).
84. Maddock, A. G. e de Maine, M. M., *Can. J. Chem.*, **34**, 275 (1956).
85. de Maine, M. M., Maddock, A. G. e Taūgbol, F., *Discussions Faraday Soc.*, **23**, 211 (1957).
86. Mott, N. F., *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 429 (1947).
87. Cabrera, N. e Mott, N. F., *Rept. Progr. Phys.*, **12**, 163 (1948-49).
88. Vand, V., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **55**, 222 (1943).
89. Parkins, W. E., Dienes, G. J. e Brown, F. W., *J. Appl. Phys.*, **22**, 1012 (1951).
90. Overhauser, A. W., *Phys. Rev.*, **90**, 393 (1953).
91. Fletcher, R. C. e Brown, W. L., *Phys. Rev.*, **92**, 585 (1953).
92. Brown, W. L., Fletcher, R. C. e Wright, K. A., *Phys. Rev.*, **92**, 591 (1953).
93. Brown, W. L., Fletcher, R. C. e Machlup, S., *Phys. Rev.*, **90**, 709 (1953).
94. Dienes, G. J., *Phys. Rev.*, **91**, 1283 (1953).
95. Overhauser, A. W., *Phys. Rev.*, **94**, 1551 (1954).
96. Primak, W., *Phys. Rev.*, **100**, 1677 (1955).
97. Clarke, F. P., *Discussions Faraday Soc.*, **23**, 141 (1957).
98. Andersen, T. e Maddock, A. G., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2362 (1963).
99. Cifka, J., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Vienna), Vol. 2, IAEA, Vienna, 1965, p. 71.
100. Machado, J. C., Machado, R. M. e Vargas, J. I., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Vienna), Vol. 2, IAEA, Vienna, 1965, p. 195.
101. Seitz, F., *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 7 (1954).
102. Libby, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1930 (1940).
103. Veljković, S. R. e Harbottle, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 159 (1961).
104. Apers, D. J. e Harbottle, G., *Radiochim. Acta*, **1**, 188 (1963).
105. Royer, D. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 159 (1961).
106. Zimmerman, G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 825 (1955).
107. Klänig, U. e Symons, M. C. R., *J. Chem. Soc.*, 3269 (1959).
108. Sheppard, J. C. e Wahl, A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1020 (1957).
109. Diebler, H. e Sutin, N., *J. Phys. Chem.*, **68**, 174 (1964).
110. Cleary, R. E., Hamill, W. H. e Williams, R. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4675 (1952).
111. Harbottle, G., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1083 (1954).
112. Andersen, T. e Maddock, A. G., *Radiochim. Acta*, **1**, 220 (1963).
113. Getoff, N. e Maddock, A. G., *Radiochim. Acta*, **2**, 90 (1963).
114. Andersen, T. e Maddock, A. G., *Radiochim. Acta*, **2**, 93 (1963).
115. Getoff, N. e Nishikawa, M., *Nature*, **192**, 61 (1961).
116. Getoff, N., Nishikawa, M. e Meindl, P., *Z. Naturforsch.*, **17a**, 533 (1962).
117. Getoff, N., *Radiochim. Acta*, **1**, 49 (1963).
118. Getoff, N., *Nature*, **199**, 593 (1963).
119. Getoff, N., *Anz. Oesterr. Akad. Wiss. Math. Naturw. Kl. Wien*, **10**, 211 (1963).
120. Getoff, N., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Vienna), Vol. 2, IAEA, Vienna, 1965, p. 279.
121. Jach, J. e Harbottle, G., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 520 (1958).
122. Apers, D. J., Dejehet, F. G., van Outryve d'Ydewalle, B. S. e Capron, P. C., *Radiochim. Acta*, **1**, 193 (1963).

123. Bolton, J. R. e McCallum, K. J., *Can. J. Chem.*, **35**, 761 (1957).
124. Lindner, L., «Hot Atom Chemistry of Phosphorus» (Thesis), Univ. Amsterdam, 1958.
125. Lindner, L. e Harbottle, G., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Prague), Vol. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 485.
126. Yoshihara, K. e Yokoshima, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 123 (1961).
127. Maddock, A. G. e Müller, H., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 509 (1960).
128. Müller, H., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Prague), Vol. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 521.
129. Costea, T. e Dema, I., *Nature*, **189**, 478 (1961).
130. Costea, T. e Dema, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1021 (1962).
131. Shankar, J., Nath, A. e Vaish, S. P., *Radiochim. Acta*, **4**, 162 (1965).
132. Rusi, A. e Calusaru, A., *Radiochim. Acta*, **4**, 206 (1965).
133. Spitsyn, V. I., Pirogova, G. N., Pikaev, A. K. e Glazunov, P. Y., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**, 406 (1960).
134. Croatto, U., Giacomello, G. e Maddock, A. G., *Ric. Sci.*, **21**, 1788 (1951).
135. Croatto, U., Giacomello, G. e Maddock, A. G., *Ric. Sci.*, **22**, 265 (1952).
136. Herr, W. e Heine K., *Z. Naturforsch.*, **15a**, 323 (1960).
137. Heine, K. e Herr, W., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Prague), Vol. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 343.
138. Herr, W., Heine, K. e Schmidt, G. B., *Z. Naturforsch.*, **17a** 590 (1962).
139. Poulsen, I. A. e Garner, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2032 (1962).
140. Friedlander, G., Kennedy, J. W. e Miller, J. M., «Nuclear and Radiochemistry», 2.<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., 1964, pp. 529 e 558.
141. Block, R. J., Durrum, E. L. e Zweig, G., «A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis», 2.<sup>a</sup> ed., Academic Press Inc., 1958, p. 513.
142. Cabral, J. M. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1657 (1964).
143. Martinez, M. R., «Aquatation and Radiochloride Exchange of Hexachloroiridate(IV) Ion» (D. Phil. Thesis), U. C. L. A., June, 1958.
144. Rechnitz, G. A. e McClure, J., *Talanta*, **10**, 417 (1963).
145. Haïssinsky, M., *Radiation Res.*, **17**, 274 (1962).
146. Latimer, W. M., «Oxidation Potentials», 2.<sup>a</sup> ed., Prentice-Hall Inc., 1959, pp. 343 e 344.
147. Kravtsov, V. I. e Petrova, G. M., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9**, 552 (1964).
148. Delépine, M., in «Nouveau Traité de Chimie Minérale» (Paul Pascal, Ed., Masson et C<sup>ie</sup>, Paris), Vol. 19, 1958, p. 465.
149. Blasius, E., Preetz, W. e Schmitt, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 115 (1961).
150. Blasius, E. e Preetz, W., *Chromatog. Rev.*, **6**, 191 (1964).
151. Blasius, E. e Preetz, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **335**, 1 (1965).
152. Poulsen, I. A., referido por Jørgensen, C. K., «Inorganic Complexes», Academic Press, 1963, p. 39.
153. Chang, J. C. e Garner, C. S., *Inorg. Chem.*, **4**, 209 (1965).
154. Anselmo, V. C., *Radiochim. Acta*, **4**, 203 (1965).
155. Gütlich, P. e Harbottle, J., *Radiochim. Acta*, **5**, 70 (1966).
156. Jørgensen, C. K., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 151 (1957).
157. Bell, R. e Herr, W., *Radiochim. Acta*, **2**, 125 (1964).
158. Bell, R., Jül-181-RC, 1964.
159. Bell, R. e Herr, W., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Vienna), Vol. 2, IAEA, Vienna, 1965, p. 315.
160. Cabral, J. M. P., «Proc. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations» (Vienna), Vol. 2, IAEA, Vienna, 1965, p. 325.
161. Cabral, J. M. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1543 (1966).

#### ABSTRACT

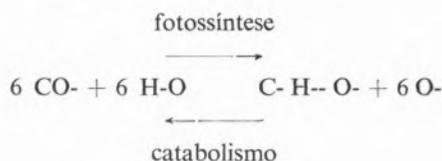
The results of the author's experimental investigations on chemical effects associated with the ( $n, \gamma$ ) reaction in  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{IrCl}_6$  and  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  crystals are reviewed. In addition to the data already reported in a series of articles listed in the references, some new results are included.  $\gamma$ -irradiations of fresh  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solutions in 0.01 N HCl have shown that the  $\text{IrCl}_6^{3-}$  is oxidised to  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . Electrophoreses carried out with solutions of non-irradiated  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 0.01 N HCl, heated at 100°C in a closed vessel, for 6 days, have indicated the presence of 2 cationic species, very likely  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$  and  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ .

# ACTUALIDADES

## ACERCA DA ORIGEM DA ATMOSFERA OXIDANTE

Têm sido deveras interessantes as experiências-modelo acerca da origem da «vida»<sup>(1)</sup> na Terra ou noutras astros. Como imaginar as primeiras sínteses químicas constituintes da célula viva a partir dos «elementos» numa atmosfera redutora que existia há biliões de anos na Terra e como apareceu mais tarde o oxigénio? Já há uns anos relatámos aqui os ensaios pelos quais metano, amoníaco, hidrogénio e água reagiram no laboratório com formação de ácidos aminados, ATP, etc., o que se concretizou em condições análogas às daqueles tempos pré-históricos, sendo a energia fornecida por descargas eléctricas. Mas houve quem pensasse também na influência do calor da crosta terrestre em formação na da radiação ultravioleta que chegou sem absorção à Terra e, sobretudo, na da «energia nuclear» dum mundo em génese. Havia, evidentemente, inúmeras probabilidades para os compostos químicos se formarem em tempo ilimitado,

factor este que não deixou de ser favorável, por exemplo, à formação dos primeiros aminoácidos e, por conseguinte, de proteínas. Uma vez sintetizados estes primeiros compostos, eles próprios se encarregavam da sua multiplicação, como se vê pelo exemplo dos vírus, que são proteínas com auto-reprodução. Mas como se efectuou a transição da vida anaeróbia para a aeróbia ou, em outros termos, como entrou o oxigénio na atmosfera da Terra e a respiração celular no organismo? Este passo revolucionário, que multiplicou a quantidade de energia ao dispor do ser vivo por um factor que se eleva a 14, foi possível graças à fotossíntese dos glúcidos a partir do anidrido carbónico e da água, através do ciclo de carbono, composto pelo anabolismo e catabolismo:



Ora aquela fotossíntese, na essência, é resultado da acção das clorofilas das plantas verdes, que introduzem nos glúcidos a energia solar. Estas clorofilas são já compostos bastante complexos; contêm, ao lado do magnésio, núcleos tetrapirrólicos ligados uns aos outros por pontes metínicas (acontecendo o mesmo aos sistemas respiratórios do sangue, onde aquele elemento é substituído pelo ferro). Não se conhecem os pormenores da intervenção das clorofilas, mas tivemos recentemente conhecimento, através de uma revista internacional, que foi obtida a sua síntese em experiências análogas às atrás descritas a partir dos componentes da atmosfera redutora da Terra. Não ficámos, porém, muito surpreendidos sabendo-se que o pirrol é formado pela acção pirogénica dos vulcões, ao lado de muitos outros compostos azotados e sulfurados apenas em parte biogénicos.

É verdade que estas e outras experiências-modelo nada revelam acerca de um dos maiores segredos da vida, a actividade óptica dos compostos assimétricos. Esta síntese assimétrica continua um segredo da Natureza.

KURT JACOBSON

<sup>(1)</sup> O Químico ao falar da vida, refere-se aos processos bioquímicos entre os constituintes do organismo, processos esses que garantem a vida sob o ponto de vista material e energético, sem abordar problemas metafísicos.

---

# NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

---

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

---

## NOVOS SÓCIOS

Foram admitidos os seguintes novos sócios efectivos da Sociedade Portuguesa de Química e Física:

Lic.<sup>o</sup> JÚLIO DOMINGOS PEDROSA DA LUZ DE JESUS  
Eng.<sup>o</sup> JORGE DA SILVA MARIANO  
Eng.<sup>o</sup> BENTO DE MORAIS SARMENTO  
Lic.<sup>o</sup> JACINTO ANTUNES DE PAIVA SIMÕES  
Lic.<sup>o</sup> OCTÁVIO ANTÓNIO VIEGAS DE ABREU PROENÇA  
Lic.<sup>o</sup> ANTÓNIO DA COSTA RODRIGUES TEOTÓNIO  
Lic.<sup>a</sup> MARIA HELENA CAETANO ANACLETO  
Lic.<sup>a</sup> MARIA DO PATROCÍNIO LOBO VAZ PATO  
Lic.<sup>a</sup> MARIA DA GRAÇA SAMORA PONTES CORREIA  
Lic.<sup>a</sup> MARIA ADELAIDE SOARES FERREIRA DE PINHO  
Lic.<sup>a</sup> MARIA ADELAIDE DA CUNHA TORRES  
Lic.<sup>a</sup> MARIA TERESA ROBERT LOPES  
Lic.<sup>a</sup> MARIA RUTE DE ABREU RODRIGUES

e os seguintes novos sócios estudantes:

MARIA CELESTE SIMÕES FERREIRA  
MARIA MANUELA LOUREIRO DEL-NEGRO FERREIRA  
CAETANA MARIA QUARESMA GUERREIRO  
MARIA HELENA RESENDE  
ARMANDO DA FONSECA GOUVEIA RIBEIRO  
PEDRO MANUEL FERREIRA AMORIM  
JOAQUIM ANTUNES DUQUE  
ANTÓNIO FRANCISCO DA FONSECA JANEIRO  
MARIA AMÉLIA DA CUNHA COUTINHO LOPES  
LUÍS SERZEDELO DE ALMEIDA MACHADO

ANTÓNIO EDUARDO DE OLIVEIRA MARTINS  
FERNANDO MARQUES MARTINS ROLO  
VÍTOR HIPÓLITO RUTICOWSKI  
MARIA DO ROSÁRIO GUIMARÃES SANTOS SERRA  
RUI MANUEL SANTOS JORGE GUÉRIN  
HELENA MARIA PACHECO DE ANDRADE  
FERNANDO JOSÉ DO COITO FERRO  
LUÍS ALBERTO GOUVEIA ANTÓNIO FORTE  
ANTÓNIO JOSÉ MOREIRA GONÇALVES  
JOSÉ MANUEL LEAL LOPES  
ANTÓNIO MANUEL DA VEIGA IGLÉSIAS MARQUES  
MARIA DA GRAÇA DE PINHO MORGADO  
EMÍLIO MANUEL DA MATA PEREIRA  
ROSA MARIA TOMÁS SILVA PEREIRA  
MARIA EMÍLIA NEVES RAPOSO  
CARLOS ALBERTO GRAÇA DE PAULA CARDOSO  
MANUEL JOAQUIM DE PAULA MANEIRA  
ALDA ANTUNES INÁCIO BARATA  
MARIA DA GRAÇA SILVA CAPITÃO  
FERNANDO MANUEL LOZANO LOPES  
JOÃO JOSÉ AMORIM SANTOS  
ANTÓNIO DA SILVA PEREIRA BOTÃO  
ALBANO MANUEL REYNOLDS PIRES MARQUES  
LUÍS FERNANDO DE ANDRADE VIEGAS  
MARIA LUÍSA DE ANDRADE E GOUVEIA  
MARIA MANUELA SERPA DA LANÇA FALCÃO  
LINA MARIA ALMEIDA DO LONET DELGADO  
MARIA ISABEL TAVARES LUÍS  
MÁRIO PAULO LOPES TRAVASSOS MARTINS  
RUI MOTA ANACLETO  
ORLANDO DE ALMEIDA FERREIRA  
JOSÉ GABRIEL PEREIRA LOPES  
JOSÉ ANTÓNIO CALDAS BRITO BONFIM  
JOÃO CARLOS PAULO MARQUES PEREIRA  
RAUL ARRANZEIRO FIGUEIREDO  
ALMERINDA MARIA GAGO HORTA  
MARIA ISABEL BUCETA SANDE DE FREITAS  
VÍTOR JOSÉ CAETANO CARVALHO  
MARCOS ANTÓNIO BLANCH DA FONSECA DINIS  
MARIA ISABEL PEREIRA LUCAS CALADO  
TERESA MARIA FONSECA DE MOURA  
LUÍS FILIPE VIEIRA FERREIRA  
JOÃO MACEDO DE FARIA  
JOAQUIM JOSÉ TIÇÃO TEIXEIRA DE SAMPAIO  
ANTÓNIO MANUEL VINAGRE ALFAIATE  
JOAQUIM MANUEL TEIXEIRA NUNES BARATA  
ANTÓNIO AUGUSTO DE VASCONCELOS XAVIER  
LUCINDA GUERRA FERREIRA  
MARIA BERNARDINA DOS SANTOS CARNEIRO DA SILVA  
MARIA SATYÁ DORA PERES E COSTA  
JOSÉ ÁLVARO DA CRUZ MILAGRES  
MARIA DA CONCEIÇÃO LEMOS MELO DE MENESES  
JAIME AUGUSTO ALVES DOS REMÉDIOS  
CARLOS MANUEL DOS SANTOS BARROSO  
MARIA MANUELA GASPAR NUNES DA COSTA  
MARIA TERESA VELHINHO PALMA FERNANDES  
MARIA IRENE DOS SANTOS LOPES  
ANA MARIA PATO MENDES DE MAGALHÃES  
ANA MARIA PIMENTEL DE SOUSA E MENESES

MARIA NATÁLIA CASTRO VARELA PAIS  
 MARIA JOSÉ FIGUEIRA DE SOUSA  
 MARIA TERESA GONÇALVES VILHENA  
 MARIA HELENA FERREIRA DA SILVA FLORÊNCIO  
 ANA MARIA DO CARMO DE FREITAS  
 MARIA VIRGÍNIA MENDES GREGÓRIO  
 MARIA ISABEL AZAMBUJA DA HORTA  
 MARIA ESTELA DE FREITAS VERA-CRUZ JARDIM  
 MARIA LEONOR LEAL DA SILVA OSÓRIO  
 MARIA CRISTINA CABRITA DOS SANTOS  
 MARIA DA CONCEIÇÃO VALENTIM VIÇOSO  
 ANA MARIA DE LIMA VIEGAS  
 MARIA ISABEL SARAIVA ÁGUAS DE BRITO  
 ADÉRITO ASSIS CADÓRIO  
 LUÍS FILIPE MARINHO DA CRUZ CARDIM  
 MARIA EMÍLIA PORTO DE OLIVEIRA RODRIGUES  
 ANTÓNIO PEREIRA DE OLIVEIRA  
 MARIA EUGÉNIA TAVARES VITORINO  
 JOSÉ EDUARDO DINIS DE CARVALHO  
 LEONEL BALTASAR DUARTE CANELAS  
 CARLOS FREDERICO DE GUSMÃO CAMPOS GUALDES  
 HORTENSE ARGUETE FREITAS  
 RAIMUNDA JÚLIA GAIÃO DA COSTA SERRA  
 JOÃO ANTÓNIO DA ENCARNAÇÃO FERREIRA  
 ANACLETO ALEXANDRE MILHEIROS COSTA  
 MARIA JOSÉ VIEGAS CALDEIRA  
 MARIA MADALENA VILELA BOTO PIMENTEL  
 ARMÉNIO SEVERINO RODRIGUES

---

#### REUNIÕES INTERNACIONAIS

---

#### IFM 68 — 2.<sup>a</sup> FEIRA INTERNACIONAL DE MANUTENÇÃO MECÂNICA

Realizou-se em Basileia, de 7 a 14 de Fevereiro de 1968, esta feira, tendo como fim principal a análise de problemas relacionados com os métodos de racionalização.

#### SIMPÓSIO SOBRE O EMPREGO DOS COMPUTADORES ELECTRÓNICOS PARA O CONTROLE DOS PROCESSOS QUÍMICOS

5 e 6 de Março de 1968 — Tutzling, Alemanha

Embora sendo este o primeiro simpósio europeu sobre o assunto, foi, no entanto, a 80.<sup>a</sup> iniciativa da Federação Europeia da Engenharia Química, preparada e realizada pelo Grupo de Trabalho Europeu: «Emprego dos Calculadores Electrónicos na Engenharia Química» e pela DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparateswesen) e o 5.<sup>o</sup> na série dos simpósios de Tutzling, da DECHEMA.

Nos últimos 20 anos os computadores electrónicos entraram em numerosos campos da ciência, técnica, economia e gestão. O mesmo aconteceu em relação à indústria química, o que fez criar a necessidade da formação dum Grupo de Trabalho especial para

o estudo da utilização dos computadores electrónicos neste campo. Uma das utilizações dos computadores refere-se ao controle dos processos. Sendo primitivamente usados somente para determinação de dados experimentais, passaram rapidamente a ser responsáveis pelos cálculos dos pontos teóricos óptimos para o controle convencional e, hoje, atingiu-se o ponto em que os computadores controlam completamente uma instalação. O seu desenvolvimento está ainda numa fase muito activa e cada nova aplicação no controle de processos exige especial consideração, sendo necessário que especialistas de diferentes ramos trabalhem em conjunto para se obter uma solução satisfatória. Por isso, este Grupo de Trabalho decidiu escolher o tema indicado para um simpósio. A DECHEMA apoiou esta iniciativa, incluindo-a na série dos seus simpósios de Tutzling. No decorrer do simpósio foram efectivadas as seguintes conferências:

- O Emprego dos Computadores Electrónicos para o Controle dos Processos Químicos;
- Experiências com a Regulação por Comando Directo duma Instalação de Amoníaco com um Calculador de Processos Siemens 303 P;
- Instalação dum Calculador Digital de Processos numa Fábrica de Amoníaco;
- Comando de Fábricas de Amoníaco com Calculadores.
- Emprego dum Ordenador para o Estudo e a Realização de Grandes Fábricas de NH<sub>3</sub>;
- Comando duma Fábrica de Etileno por um Calculador Digital em Operação Directa;
- A Condução pelo Sistema de Cálculo Numérico duma Unidade de Steam Cracking de Gasolina;
- Descrição das Funções Realizadas pelo Sistema Calculador H. B. N.;
- Experiência obtida com os Calculadores de Processos na Chemische Werke Hüls;
- Realização do Modelo Matemático dum Reactor de Oxidação Parcial de Metano;
- Tendências Evolutivas no Domínio dos Calculadores de Processo para as Instalações de Engenharia Química.

Todas as informações podem ser pedidas a: DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparateswesen e. V., 6 Frankfurt (Main) 7, Postfach 7746, Alemanha.

#### FEIRA DAS INDÚSTRIAS SUÍÇA

20 a 30 de Abril de 1968 — Basileia, Suíça

Realizou-se novamente esta importante feira, cujo interesse tem aumentado de ano para ano, especialmente desde que a crescente cooperação económica entre as diferentes nações e o largamente reconhecido desejo de redução das barreiras tarifárias deram a estas realizações um relevo especial.

Assim, a tarefa desta feira, como intermediária entre os fabricantes suíços e os compradores de todos os países, vem-se tornando cada vez mais útil, sem perder de vista a incidência crescente da competição internacional.

Nenhum esforço foi, portanto, poupado por mais de 2600 expositores, no sentido de ser apresentado um panorama dos produtos e serviços suíços.

A larga gama de produtos em exposição foi distribuída por 27 grupos, numa área de 170 000 m<sup>2</sup> (dos quais 154 000 m<sup>2</sup> de área coberta), contando com dois novos pavilhões inaugurados este ano, e a lista completa dos produtos apresentados inclui: Relógios, Joalheria. Engenharia electrotécnica: geração de corrente, distribuição, medidas, controle, telecomunicações, materiais para instalações eléctricas, acessórios. Máquinas pesadas e indústria metalúrgica. Máquinas-ferramentas e ferramentas. Máquinas para a indústria alimentar. Aparelhos e contentores de armazenagem. Engenharia de precisão, instrumentos mecânicos de medida, óptica, máquinas fotográficas, cinemas. Indústria: ferramentas manuais, equipamento fabril, ventilação, acessórios, equipamento hidráulico e pneumático, soldadura, tratamento de superfícies, abastecimento de águas, purificação de águas residuais, prevenção de acidentes e protecção fabril, combate a incêndios e defesa civil. Medicina e odontologia, abastecimento laboratorial e hospitalar. Higiene pessoal, cosméticos, perfumes, plásticos, produtos químico-técnicos, vernizes, tintas, adesivos. Materiais de construção, elementos estruturais, acessórios, sanitários. Equipamento para instituições, hotéis de turismo, artigos e fornecimentos domésticos. Mobiliário (a feira de Mobiliário realizou-se de 20 a 28 de Abril). Equipamento de escritório. Construção de oficinas e acessórios. Materiais de embalagem. Papel, publicidade, livros. Porcelana, cerâmica, artes aplicadas. Brinquedos, instrumentos musicais. Desporto, campismo, jardinagem. Têxteis, tecidos, modas, sapatos, artigos de couro. Produtos alimentares, bebidas. Durante muitos anos o sucesso desta Feira baseou-se na indústria de relojoaria, visto Basileia ser considerada mundialmente o mais importante centro de comércio de relógios e, mesmo hoje, o visitante tem uma oportunidade única de escolha entre 30 000 modelos, expostos por 200 expositores, apresentados este ano.

Em complemento aos grupos expositores regulares, como a Feira de Relojoaria, Têxtil e Produtos Técnicos para a Indústria, apresentou-se de novo o grupo das Máquinas-Ferramentas, com cerca de 10 000 m<sup>2</sup> de exposição, e da Engenharia Electrotécnica, representando as indústrias de maior exportação.

Tiveram também grande relevo os grupos têxteis especiais denominados «Création», «Madame-Monsieur» e «Tricot Centre», sobretudo para os visitantes estrangeiros.

A Feira apresentou, assim, um quadro fiel das possibilidades das indústrias suíças e permitiu ao visitante obter informações sobre um vasto número de produtos produzidos por este país, altamente industrializado.

Embora dedicada somente às indústrias suíças mais importantes, esta Feira tem-se internacionalizado grandemente, do que constitui uma prova o número de visitantes registado durante a Feira de 1967: cerca de 100 000 visitantes de 132 países, em 5 continentes.

Um catálogo geral com 1 200 páginas, cujo preço é de F. S. 2,50, elucida o visitante sobre todos os pormenores da Feira, e serviços especializados de informação, hospedagem e transporte fornecem-lhe o apoio necessário à sua visita.

## VII CONGRESSO DA A.I.D.E.C.

Realizou-se na Faculdade de Ciências de Lisboa o VII Congresso da Association Internationale des Experts Chimiques, de 11 a 15 de Setembro de 1967. A sessão inaugural teve lugar no dia 11 de Setembro às 14,30 e foi presidida pelo prof. Kurt Jacobsohn, secretário-geral da Sociedade Portuguesa de Química e Física, a qual patrocinou este Congresso.

Indicam-se a seguir as comunicações apresentadas, a maior parte das quais serão publicadas por esta revista, a partir deste número.

### COMUNICAÇÕES APRESENTADAS AO VII CONGRESSO DA A. I. D. E. C.

MANUEL BESSA RIBEIRO: A cor no vinho do Porto. Características cromáticas.

J. F. CAPITANT: La carboxymethylcellulose de sodium.

E. HEINERTH: Dosage des traces d'arsenic dans le soufre élémentaire.

J. KUFFERATH, A. MOTQUIN, L. POUPLARD et F. VERHEYDEN: L'expertise des jambons cuits et autres produits du porc.

M. MOSINGER: Note sur la méthodologie en matière d'expertise concernant la mise en évidence de la capacité cancérigène.

J. P. WOLFF: Contrôle de la pureté des saindoux.

J. MORRE: Contrôle et identification de denrées alimentaires irradiés.

MANUEL RASQUILHO RAPOSO: O álcool industrial em Portugal.

M. VAN EEK: La pimaricine.

V. LASSALLE SAINT-JEAN: Le caramel.

M. HUCHETTE: La transformation de l'amidon pour usages industriels et alimentaires.

ALBERTO FERREIRA DA SILVA e MANUEL BESSA RIBEIRO: O vinho do Porto. Marca de origem e a sua defesa.

MANUEL CARVALHO MARTINS: Doseamento da lisina disponível em sardinhas frescas, congeladas e farinadas.

HELDER DUARTE COSTA: La recherche des graisses et des huiles de synthèse.

J. D. JANSEN: Les antioxydants.

M. TRUFFERT: Les produits de nettoyage de la vaisselle.

M. KUFFERATH: Le problème de chiffres limites légaux.

M. S. SABITAY: La cire de propolis.

M. PIETTE: Les graisses spéciales pour falsification du beurre.

M. BEHAGUE: Utilisation des polyoléfines dans les matériaux d'emballage, en particulier les emballages alimentaires. Les tendances modernes.

M. KIEFFE: 1) Réglementation et jurisprudence française en matière d'additifs aux aliments et relatives à la publicité mensongère; 2) Jurisprudence française en matière d'huiles alimentaires; 3) Législation et jurisprudence françaises et italiennes en matière de publicité mensongère.

M. JUMEL: Droit alimentaire.

V. LASSALLE SAINT-JEAN: Les sirops.

## 7.º CONGRESSO INTERNACIONAL DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DOS METAIS

5 a 9 de Maio de 1968. *Hanover*

Este Congresso foi organizado pela «Deutsche Gesellschaft für Galvanotechnik e. V.», Düsseldorf, por incumbência do «International Council for Electrodeposition and Metal Finishing, Londres e realizou-se nas instalações da «Deutsche Mess und Ausstellungs-AG», em Hanover.

Os trabalhos iniciaram-se com uma sessão de abertura, seguindo-se uma série de conferências e excursões de estudo.

Várias entidades de reputação internacional colaboraram nos trabalhos, efectuando conferências técnicas e científicas, que constituíram para os participantes um óptimo meio de contacto com o mais recente progresso da técnica e da investigação neste campo. Estudaram-se, também, informações preciosas relativamente à prática fabril. Os temas principais foram:

Preparação — Teoria da deposição metálica — Deposição electrolítica de ligas — Sistema de protecção/decoração em face da corrosão do tipo cobre/níquel/crómio — Películas de zinco e cádmio e a sua passivação — Tratamento de superfície dos metais ligeiros — Depósitos metálicos sem corrente, incluindo os não condutores — Engenharia dos revestimentos — Metais preciosos — Electro-formação — Electroforese — Técnica das instalações — Temas escolhidos no campo electrolítico — Águas residuais.

Todas as conferências foram seguidas de discussões.

Reconhecendo que em todos os ramos da produção industrial o tratamento de superfície dos metais tem um lugar importantíssimo, havendo um grande número de processos para as múltiplas utilizações existentes que nos últimos anos tomaram um incremento extraordinário, a feira de Hanover de 1968 incluiu uma secção especial onde se encontrava tudo o que se relacione com o tratamento das superfícies, em especial no que respeita a instalações, dispositivos ou sistemas acessórios, aparelhos e instrumentos, elementos de construção e outros processos relacionados com esta técnica.

Por isso, antes do começo do Congresso, os expositores ofereceram aos simples visitantes e aos participantes um panorama completo sobre a situação actual neste campo, e a coordenação desta actividade com o Congresso constituiu uma ocasião única de orientação, em todas as possibilidades da técnica do tratamento das superfícies, à escala internacional.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Deutsche Mess und Ausstellungs-AG, Abt.Vb — Tagungsbüro, D-3000 Hannover-Messegeleände.

## VTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS

Esta reunião teve lugar em Londres, no Imperial College of Science and Technology, durante o período de 8 a 13 de Julho de 1968.

Nesta reunião destacaram-se dez conferências, proferidas pelos seguintes cientistas:

Dr. C. B. ANFINSEN (Estados Unidos da América)  
 Prof. D. ARIGINI (Suíça)  
 Prof. T. GOTO (Japão)  
 Prof. H. H. INHOFFEN (Alemanha)  
 Dr. B. KEIL (Checoslováquia)  
 Prof. H. B. KHORANA (Estados Unidos da América)  
 Prof. E. LEDERER (França)  
 Prof. M. M. SHEMYAKIN (Rússia)  
 Prof. G. STORK (Estados Unidos da América)  
 Prof. R. B. WOODWARD (Estados Unidos da América)

Estas conferências serão publicadas numa edição especial do jornal da IUPAC (*Pure and Applied Chemistry*).

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

The Secretary, 5th International Symposium on the Chemistry of Natural Products, c/o The Chemical Society, Burlington House, London W. 1., Inglaterra.

## INSTITUTO INTERNACIONAL DE VERÃO DE QUÍMICA QUÂNTICA, FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO E BIOLOGIA QUÂNTICA

28 de Julho a 31 de Agosto de 1968. *Uppsala*

A teoria quântica dos átomos e das moléculas e o estado-sólido constituem hoje um campo de evolução rápida que se interpõe entre os campos de desenvolvimento clássico da física, química e matemática. Por esta razão o Grupo de Química Quântica da Universidade de Uppsala e o Projecto de Teoria Quântica da Universidade da Florida têm organizado uma série de institutos de Verão e Inverno, sob o tema em referência, tendo neles participado mais de 1 800 cientistas, desde 1958.

Este próximo instituto será efectuado em duas partes — experimental e teórica — em íntima coordenação e terá a duração de cinco semanas, com cerca de 200 lições, preparadas especialmente para estudantes qualificados e investigadores de física teórica e química ou outros campos relacionados, assim como para cientistas.

O curso será realizado de forma a proporcionar aos participantes um melhor conhecimento da matéria moderna e dos métodos de computação, de modo a obter um profundo conhecimento da estrutura conceptual da teoria quântica da matéria e suas aplicações aos problemas físicos e químicos.

As lições e trabalhos práticos serão efectuados por eminentes cientistas, entre os quais se destacam os professores Ruben Pauncz ((Technion, Haifa, Israel), Frank Harris (Universidade de Stanford, Stanford, Cal.), Docente Jean-Louis Calais (Universidade de Uppsala), Professor Yngve Ohrn (Universidade de Florida), Dr. Osvaldo Goscinski (Universidade de Uppsala) e Professor Per-Olov Löwdin (Universidade de Uppsala e Universidade de Florida, director do Instituto).

A primeira parte do instituto realizar-se-á na Universidade de Uppsala, Suécia, e será subordinada aos seguintes temas:

- Introdução à mecânica quântica.
- Fundamentos da mecânica quântica.
- Métodos de expansão na mecânica quântica.
- Teoria dos grupos e a mecânica quântica.
- Teoria quântica de sistemas de N-electrões.
- Momentos angulares.
- Sistemas conjugados
- Teoria das perturbações dependentes do tempo.
- Teoria das perturbações independentes do tempo.
- Problemas de correlação na teoria de N-electrões.
- Técnica das funções de Green.
- Teoria desenvolvida dos grupos.
- Mecânica quântica relativista.
- Propriedade de coesão dos sólidos.
- Métodos de computação da química quântica.
- Biologia quântica.

Salienta-se que muitos dos temas do curso são tratados ao nível de investigação em curso e que muitos dos resultados ainda não foram publicados. Não existem quaisquer publicações contendo a informação que será fornecida.

A segunda parte do instituto, que está ligada intimamente ao programa da primeira parte, realiza-se em Beitostølen, Noruega, sob os auspícios da Academia das Ciências Norueguesa, em Oslo. As inscrições devem ser feitas até Junho de 1968, podendo obter-se informações pormenorizadas através de:

The Director, Summer Institute, Quantum Chemistry Group, Rundelsgränd 2A, Uppsala, Suécia.

#### REUNIÃO E SIMPÓSIO DA ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DA GEOQUÍMICA E COSMOQUÍMICA

Estas duas reuniões realizar-se-ão em Praga (Checoslováquia), de 19 a 28 de Agosto de 1968.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Prof. E. INGERSON, University of Texas, Austin, Texas 78712, Estados Unidos da América.

#### 6.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE A REACTIVIDADE DOS SÓLIDOS

Organizado pela United States Air Force of Scientific Research e General Electric Research and Development Center, realizar-se-á em Schenectady, Nova Iorque, de 25 a 30 de Agosto de 1968, o 6.º Simpósio Internacional sobre a Reactividade dos Sólidos. Este Simpósio efectuar-se-á sob os auspícios da Secção de Química-Física da I. U. P. A. C.

Nesta reunião serão apreciados trabalhos sobre química pura e aplicada e com os seguintes temas:

- 1 — Role of crystal structure, defects and diffusion processes in solid state chemistry.
- 2 — Activation and nucleation of solid state reactions.
- 3 — Chemical reactions between solids and gases with a gaseous product.
- 4 — Chemical reactions between solids and gases with a solid product.
- 6 — Chemical reactions in solid-solid crystalline systems and in solid-liquid systems.
- 6 — Chemical reactions in vitreous systems.
- 7 — Chemical reactions in high pressure systems.

Os organizadores do Simpósio pretendem excluir de discussão as comunicações sobre:

- 1 — Radiation damage in metals and inert-gas-like ionic solids.
- 2 — Epitaxy except under conditions of chemical reaction.
- 3 — Low temperature gas adsorption.
- 4 — Investigations of point defects not relevant to the discussion of specific chemical reactions.

Por outro lado, os organizadores pretendem salientar particularmente os seguintes assuntos:

- 1 — Definition of defects involved in actual solid state chemical reactions.
- 2 — Studies of halide and other non-oxide reacting systems.
- 3 — Vitreous systems as reactions media.
- 4 — Chemical reactions in high pressure systems.
- 5 — Complete descriptions of novel experimental technique.

O Simpósio será realizado com base na discussão. As cópias das comunicações a apresentar serão distribuídas, com antecedência, a todos os participantes. Não haverá sessões simultâneas. Serão os próprios autores que apresentarão as suas comunicações. Após cada grupo de 4 a 6 comunicações reservar-se-á uma hora a uma hora e meia para discussão das mesmas. As comunicações e discussões serão publicadas nas Actas do Simpósio, logo que possível.

As comunicações poderão ser apresentadas em inglês, francês ou alemão.

Toda a correspondência sobre este Simpósio deverá ser enviada para:

Dr. P. CANNON  
Secretary, 6th International Symposium on Reactivity of Solids  
General Electric Company Research and Development Center  
Bldg. K-1, Room 3A 36  
P. O. Box 8  
Schenectady, New York 12301 — Estados Unidos da América

## 3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE FERMENTAÇÃO

Realizar-se-á na Universidade de New Brunswick (Estados Unidos da América), de 2 a 6 de Setembro de 1968, o 3.º Simpósio Internacional de Fermentação.

O tema do programa será: Fermentation advances in the light of recent theoretical progress in microbiology, biochemistry and engineering.

Haverá duas sessões plenárias, cada uma das quais terá dois conferencistas, que falarão sobre os seguintes assuntos:

- 1 — The evaluation of our fundamental understanding of microbial biosynthesis.
- 2 — The practical application of present fermentation techniques as related to world food and health problems.

Estão previstas mais sete sessões, nas quais serão apresentadas comunicações, por convite.

Quaisquer informações sobre este simpósio podem ser pedidas a:

Dr. ARTHUR E. HUMPHREY, The School of Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Penna. 19104, Estados Unidos da América.

## ILMAC 68

A Associação dos Químicos Suíços realizará a 4.ª ILMAC de 9 a 14 de Setembro de 1968, novamente nas instalações da Feira das Indústrias Suíças, em Basileia. De acordo com o desejo expresso pelos participantes, esta Exposição Internacional de Técnicas de Laboratório, Medidas e Automatização em Química será ampliada, a fim de incluir o ramo abrangido pela Engenharia Química. No entanto, as técnicas laboratoriais continuarão a ter posição preponderante e cuidar-se-á que a universalidade deste acontecimento seja claramente mantida. Em continuação do êxito registado no ano anterior, as conferências que se realizarem em ligação com a exposição serão de novo apresentadas e incluídas na estrutura da Convenção Química Suíça, agora ampliada.

## XI th INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY

Esta conferência será realizada em Haifa, de 8 a 12 de Setembro de 1968, e em Jerusalém, de 16 a 18 de Setembro do mesmo ano, respectivamente no Technical Israel Institute of Technology e Universidade Hebraica.

O propósito da conferência será salientar alguns ramos do extenso campo da Química de coordenação. Está em curso um inquérito para determinar quais os tópicos mais desejados para discussão, que será enviado, a pedido, pelos organizadores da conferência.

Os interessados que desejem participar ou contribuir com comunicações deverão inscrever-se até 15 de Novembro de 1967, pois que o número de participantes é limitado.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Prof. MICHAEL CAIS, CHAIRMAN, XI I. C. C. C., Technion City, Haifa, Israel.

## EUROMESKOR

*Jornadas Europeias sobre Métodos de Medida no Campo da Anticorrosão*

*1 a 4 de Outubro de 1968 — Praga*

Esta 42.ª realização da Federação Europeia da Corrosão será organizada pela Societé Tchecoslovaque Scientífico-Technique, Comité Central de la Section de Mécanique e G. V. Akimov-Institut d'Etat de Recherches sur la Protection des Matériaux, de Praga.

Estas jornadas têm por finalidade aprofundar os conhecimentos sobre as técnicas de medida e métodos aplicados aos estudos físicos e químicos (sobretudo electroquímico) da corrosão, assim como os métodos de medida da corrosão nas instalações industriais. Tratar-se-á igualmente dos métodos de medida aplicados ao controle da qualidade dos revestimentos e aos métodos de controle e regulação dos processos de aplicação dos revestimentos. Estes objectivos podem ser realizados no decorrer das discussões relacionadas com as conferências, cujos textos serão enviados antecipadamente aos participantes.

Simultaneamente com estas jornadas, será organizada pela Agência «Made in Publicity» uma exposição da técnica de medidas na protecção contra a corrosão.

Os participantes poderão apresentar trabalhos sobre o tema das Jornadas, desde que o comuniquem ao secretário na altura da inscrição.

Todas as informações sobre esta manifestação poderão ser obtidas do Secretário:

EUROMESKOR, U Mestanského Pivovaru 4, Praha 7, Checoslováquia.

## X CONFERÊNCIA E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE AUTOMAÇÃO E INSTRUMENTAÇÃO.

*20 a 30 de Novembro de 1968 — Milão*

Esta manifestação, que se realizará nos pavilhões da Feira de Milão, é, pela primeira vez, incluída oficialmente no calendário da CEMA — Committee for European Exhibitions of Measurement and Automation, esperando-se que grande número de cientistas, técnicos, fabricantes e público especializado no progresso e aplicações dos diferentes campos da Automação e Instrumentação nela compareçam.

A Conferência será subordinada aos seguintes temas gerais: Teoria — Instrumentos, Componentes, Dispositivos — Aplicações, e terminará com uma sessão especial dedicada a um assunto que é actualmente de importância especial: «Automação e problemas educacionais».

Os temas gerais das conferências a apresentar serão:

- I — Teoria dos sistemas de controle automáticos.
- II — Instrumentos de medida e componentes electrónicos e fluidicos para sistemas de controle.
- III — Aplicações de controle automático, instrumentação e computadores electrónicos.

A Exposição oferecerá um panorama actual da produção mundial, dos mais recentes resultados obtidos nos vários sectores e, ainda, das tendências nos campos da Automação e Instrumentação, permitindo aos participantes efectuar conferências técnicas sobre os seus produtos.

A Conferência e a Exposição constituirão um complexo orgânico e oferecem uma imagem geral e harmoniosa, sob os pontos de vista científico, técnico-económico e fabricação da Instrumentação e Automação em 1968.

Todas as informações sobre o assunto podem ser prestadas pelo Secretariado: X International Automation and Instrumentation Conference and Exhibition, c/o FAST, Piazzale Rodolfo Morandi, 2, 20121 Milano, Itália.

As entidades interessadas em participar na Exposição devem dirigir-se a: Studio Dr. Antonio Barbieri, Via Marcona, 49, 20129, Milano, Itália.

XV COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM  
INTERNATIONALE

Terá lugar em Madrid, em Maio de 1969, este colóquio, com a duração de cinco dias.

SIMPÓSIO SOBRE QUÍMICA ANALÍTICA

A Midlands Section da Society for Analytical Chemistry está a preparar um simpósio internacional que deverá ter lugar na Universidade de Birmingham de 21 a 25 de Julho de 1969 (e não de 6 a 10 de Abril de 1970, como fora previamente anunciado). Informações gerais sobre este simpósio podem ser fornecidas directamente por: Mr D. M. Peake, Research Department, Imperial Metal Industries Ltd, P. O. Box 216, Witton, Birmingham 6. Informações sobre o programa científico podem pedir-se directamente a: Dr W. L. Stephen, Department of Chemistry, The University, Birmingham 15.

III CHISA

O terceiro Congresso Internacional de Engenharia Química, Equipamento Químico e Automação (CHISA) terá lugar em Marienbad de 15 a 20 de Setembro de 1969. Todas as informações podem ser dadas directamente por: III Congress CHISA — P. O. Box 857 — Praha 1 — Checoslováquia.

PUBLICAÇÕES

DISCUSSIONS OF THE FARADAY SOCIETY

As seguintes *Discussions* foram publicadas como fazendo parte das *Transactions* da Faraday Society, mas podem obter-se separadamente (os números dos volumes abaixo indicados referem-se às *Transactions*):

Vol.	Parte	Ano	Título	Preço
16	2	1920	Basic Slags	15s.
17	1	1921	Failure of Metals	5s.
18	2	1922	Generation and Utilisation of Cold	10s. 6d.
19	2	1923	Physical Chemistry of Photographic Process	12s. 6d.
19	3	1923	Electrode Reaction and Equilibria	10s. 6d.
20	2	1924	Textile Fibres	7s. 6d.
22	5	1929	Explosive Reactions in Gaseous Media	10s.
23	4	1927	Atmospheric Corrosion No. 2	7s. 6d.
24	11/21	1928	Homogeneous Catalysis	12s. 6d.
25	6/7	1929	Crystal Structure and Chemical Constitution	8s. 6d.
26	12	1930	Colloid Science Applied to Biology	12s. 6d.
27	8	1931	Photochemical Processes	15s.
28	3/4	1932	Adsorption of Gases by Solids	15s.
29	1	1933	Colloid Aspects of Textile Materials	12s. 6d.
29	9	1933	Liquid Crystals and Anisotropic Melts	12s. 6d.
30	1	1934	Free Radicals	12s. 6d.
30	9	1934	Table of Dipole Moments	15s.
31	1	1935	Colloidal Electrolytes	18s. 6d.
32	8	1936	Disperse Systems in Gases, Dust, Smoke and Fog	12s. 6d.
34	8	1938	Chemical Reactions Involving Solids	12s. 6d.
36	8	1939	Hydrocarbon Chemistry	12s. 6d.
36	9	1940	Hydrogen Bond	10s.
38	8	1942	Structure and Reactions of Rubber	15s.
39	12	1943	Modes of Drug Action	15s.
41	4/5	1945	Application of Infra-Red Spectra to Chemical Problems	15s.
42a		1946	Dielectrics	20s.
42b		1946	Swelling and Shrinking	20s.

*Discussions* publicadas separadamente:

N.º	Ano	Título	Preço
1	1947	Electrode Processes	60s.
2	1948	Labile Molecule	30s.
3	1948	The Interaction of Water and Porous Materials	30s.
4	1949	Physical Chemistry of Process Metallurgy	60s.
5	1949	Crystal Growth	60s.
6	1950	Lipo-Proteins	30s.
7	1950	Chromatographic Analysis	60s.
10	1951	Hydrocarbons	35s.
13	1953	Physical Chemistry of Proteins	35s.
14	1953	Reactivity of Free Radicals	35s.
15	1953	Equilibrium Properties of Solutions of Non-Electrolytes	25s.

N.º	Ano	Titulo	Preço			
16	1954	Physical Chemistry of Dyeing and Tanning	35s.	Indicam-se a seguir os volumes das <i>Transactions</i> , agora impressos fotolitograficamente depois de terem estado esgotados durante alguns anos:		
17	1954	Study of Fast Reactions	35s.			
18	1955	Coagulation and Flocculation		Vols. I-XX (1905-1924) mais o índice:		
19	1955	Microwave and Radio-Frequency Spectroscopy	35s.	Colecção completa mais o índice:		
20	1956	Physical Chemistry of Enzymes	35s.		encadernação de pano	£151
21	1956	Membrane Phenomena	35s.		encadernação de papel	£142
22	1957	Physical Chemistry of Processes at High Pressures	50s.	Volumes simples:	encadernação de papel	£7
23	1957	Molecular Mechanism of Rate Processes in Solids	50s.		sòmente o índice	£5
24	1958	Interactions in Ionic Solutions	50s.			
25	1958	Configurations and Interactions of Macromolecules and Liquid Crystals	50s.	Vols. XXI-XXVII (1925-1931):		
26	1959	Ions of the Transition Elements	50s.			
27	1960	Energy Transfer with Special Reference to Biological Systems	50s.	Colecção completa:	encadernação de pano	£67
28	1960	Crystal Imperfections and the Chemical Reactivity of Solids	50s.		encadernação de papel	£62
29	1960	Oxidation - Reduction Reactions in Ionizing Solvents	50s.	Volumes simples:	encadernação de papel	£8.18s.
30	1961	Physical Chemistry of Aerosols	50s.	Vols. XXVIII-XXX (1932-1934):		
31	1962	Radiation Effects in Organic Solids	50s.			
32	1962	Inelastic Collisions of Atoms and Simple Molecules	50s.	Volumes simples	encadernação de papel	£18
33	1963	Nuclear Magnetic Resonance: High Resolution	67s. 6d.	Vols. XXXI-XXXV (1935-1939):		
34	1963	Structures of Electronically - Excited Species in the Gas-Phase	67s. 6d.			
35	1964	Fundamental Processes in Radiation Chemistry	67s. 6d.	Volumes simples:	encadernação de papel	£17.10.
36	1964	Chemical Reactions in the Atmosphere	67s. 6d.	Vols. XXXVI-XXXVII (1940-1941):		
37	1965	Dislocation in Solids	75s.			
38	1965	The Kinetics of Proton Transfer Processes	75s.	Volumes simples:	encadernação de papel	£18
39	1966	Intermolecular Forces	80s.			
40	1966	Role of the Adsorbed State in Heterogeneous Catalysis	110s.	Vols. XXXVIII-XL (1942-1944):		
41	1967	Colloid Stability in Aqueous and Non-Aqueous Media	100s.			
42	1967	The Structure and Properties of Liquids	90s.	Volumes simples:	encadernação de papel	£9

As *Discussions* que aparecem em volumes anteriores ao n.º 16 das *Transactions* não são vendidas separadamente.

Editor: Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 88 Kingsway, London — W. C. 2., Inglaterra.

