

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 24(1/4) 1-238 (1982)
ISSN 0035-0419

Neste número estão incluídos os textos de conferências proferidas no 5.º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química realizado no Porto (29 de Março - 3 de Abril de 1982).



REVISTA PORTUGUESA DE
QUÍMICA

VOLUME 24 1982



Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C.M. PULIDO

Editor adjunto LUÍS FILIPE VILAS-BOAS

Secretária de redacção MARIA LUSA BARREIRA

Comissão redactorial LUÍS ALCÁCER
ALBERTO AMARAL
J.M. PEIXOTO CABRAL
JOÃO OLIVEIRA CABRAL
JORGE C.G. CALADO
R.A. GUEDES DE CARVALHO
FERNANDA MADALENA A. COSTA
A. ROMÃO DIAS
JOSÉ TEIXEIRA DIAS
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO
BERNARDO HEROLD
JOSÉ SIMÕES REDINHA
JOAQUIM J.B. ROMERO
MANUEL ALVES DA SILVA
J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA
M.A.V. RIBEIRO DA SILVA
CÉSAR A.M. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Subsidiada pelo INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração:

Instituto Superior Técnico — 1096 Lisboa Codex

Fotocomposição, montagem, fotolitos, impressão e acabamento:

PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráficas, CRL
Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39-51 B — 1000 Lisboa

Capas:

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral — Número avulso: 150\$00

Assinatura (quatro números) — Portugal e Espanha: 500\$00; outros países: U.S. \$18.00

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva

índice de autores

- A** ALBUQUERQUE, Lúdia M.P.C.
vd. VIANA, César A.N.
- ALVAREZ HERRERO, C., BAURA DE LA PEÑA, M.P., DIAZ-GÜEMES PÉREZ, M.I. DIAZ RODRIGUEZ, F.J., FERNÁNDEZ FRÍAS, J., GALLEGO ANDRÉU, R., MIGUEL CÁRDABA, G. — Determinación Espectroquímica de Micronutrientes en Grano de Trigo 200
- AMARAL, A.
vd. COSTA, Marília
- AMARAL, A.M.S.C. — A Estrutura do Radical Alilo e seus Iões 137
- ANDRÉU, R. Gallego
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- B** BARRACHA, Francisco José G. — Actividades de Defesa do Ambiente na Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (II Parte) 45
- BAURA DE LA PEÑA, M.P.
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- C** CÁRDABA, G. Miguel
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- COSTA, Marília, AMARAL, A., MORAIS, V. — The Electrostatic Molecular Potential for Imidazole 144
- D** DIAS, A.R., SIMÕES, J.A. Martinho — On the Evaluation of Metal-Ligand "Bond Strengths" in $M(\eta-C_5H_5)_2L_2$ Complexes 191
- DIAS, José J.C. Teixeira — On The Uncertainty Principle: the Statistical Approach 222
- DIAZ-GÜEMES PÉREZ, M.I.
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- DIAZ RODRIGUEZ, F.J.
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- E** ELNAGDI, Mohamed Hilmy
vd. ZAYED, Ezzat Mohammed
- F** FERNANDES, Corina L.V.A., LIMA, José L.F.C., MACHADO, Adélio A.S.C. — Utilização de Eléctrodos Selectivos de Iões na Determinação do Teor em Cloreto do Leite 213
- FERNÁNDEZ FRÍAS, J.
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- FLORÊNCIO, Maria Inez Valente Soares, PINHEIRO, Maria Vitória Vasconcelos — Actividades de Apoio à Indústria — Experiência do LNETI no Domínio da Química 23
- FORMOSINHO, S.J. — Reactividade Fotoquímica 74
- FRÍAS, J. Fernández
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- G** GALLEGO ANDRÉU, R.
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- GHOZLAN, Said Ahmed
vd. ZAYED, Ezzat Mohammed
- GIL, M.G. Bernardo, SOARES, L.J.S. — Equilíbrio Líquido-Vapor. Correlação de Dados Binários 118
- GUINET, M.
vd. RIBEIRO, F. Ramôa
- H** HERRERO, C. Alvarez
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- J** JEFFORD, Charles W., ZUBER, Jacques A. — New Rearrangements and Structures Implicating Small Rings 1

- K** KHALIFA, Mohamed Ali Elsayed
vd. ZAYED, Ezzat Mohammed
- L** LIMA, José L.F.C., MACHADO, Adélio A.S.C.
— Avaliação de um Eléctrodo Comercial Sensível a Anião Cloreto com Membrana de Hg_2Cl_2/HgS 61
- LIMA, José L.F. da C., MACHADO, A.A.S.C. —
Construção e Avaliação de um Eléctrodo Seletivo de Catião Cobre(II) com Sensor Fixado em Resina Condutora 156
- LIMA, José L.F.C.
vd. FERNANDES, Corina L.V.A.
- LOBO, A.M., PRABHAKAR, S., MARQUES, M.M. —
Cardiotonic Steroids. Part II. Synthesis of Oxygenated Cardenolides 179
- LOPES, M. Helena
vd. SIMÃO, J.
- M** MACHADO, A.A.S.C.
vd. LIMA, José L. F. da C.
- MACHADO, Adélio A.S.C.
vd. LIMA, José L.F.C.
vd. FERNANDES, Corina L.V.A.
- MARCILLY, Ch.
vd. RIBEIRO, F. Ramôa
- MARQUES, M.M.
vd. LOBO, A.M.
- MCLURE, Ian A.
vd. SOARES, Virgílio A.M.
- MIGUEL CÁRDABA, G.
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- MONTEIRO, J.D. Calejo —
Actividades de Defesa do Ambiente na Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (I Parte) 33
- MORAIS, V.
vd. COSTA, Marília
- MOTA, A. Contente —
Actividades de Defesa do Ambiente da Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (III Parte) 51
- N** NEVES, Higuinaldo J. Chaves das, VITAL, Joaquim S. Marques —
Isomerização do Alfa-Pineno. I. Cromatografia Gás-Líquido e Cromatografia Gás-Líquido/Espectrometria de Massa na Análise de Misturas Complexas de Monoterpenos do Tipo “Óleo de Pinheiro” 205
- P** PEÑA, M.P. Baura de la
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- PEREIRA, Carlos Estrada —
Investigação - Desenvolvimento na Indústria. Exemplos Práticos 7
- PÉREZ, M.I. Diaz-Güemes
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- PINHEIRO, Maria Vitória Vasconcelos
vd. FLORÊNCIO, Maria Inez Valente Soares
- PRABHAKAR, S.
vd. LOBO, A.M.
- R** RIBEIRO, F. Ramôa, MARCILLY, Ch., GUINET, M. —
Influence de la Vapeur d'Eau et de la Temperature de Calcination sur la Structure d'une Zeolithe NH_4Y 183
- RODRIGUES, Alirio E. —
Some Common Sense Remarks on Extent of Reaction, Rate of Reaction and Material Balances or the Intrusion of Chemical Engineering in Laboratory Chemistry 151
- RODRIGUEZ, F.J. Diaz
vd. ALVAREZ HERRERO, C.
- ROMERO, J.J.B. —
5.º Encontro Nacional de Química. Investigação e Desenvolvimento — Ligações com a Indústria 16
- S** SIMÃO, J., LOPES, M. Helena —
Estudos Ciclo-Voltamétricos do Sistema Pd(II)/Pd(0) no Eléctrodo de Carbono Vítreo 56
- SIMÕES, J.A. Martinho
vd. DIAS, A.R.
- SOARES, L.J.S.
vd. GIL, M.G. Bernardo

- SOARES, Virgílio A.M., McLURE, Ian A.
— The Surface Tension of Perfluoroisobutane
and Mixtures with *n*-Butane From Close to its
Upper Critical Solution Temperature 233.08 K,
to 260 K 173
- V VIANA, César A.N., ALBUQUERQUE, Lídia
M.P.C. — Propriedades Físicas e Estruturais
do Etilenoglicol e do Glicerol e sua Relação com
Propriedades Químicas 225
- VITAL, Joaquim S. Marques
vd. NEVES, Higuinaldo L. Chaves das
- Z ZAYED, Ezzat Mohammed, KHALIFA, Moha-
med Ali Elsayed, GHOZLAN, Said Ahmed, EL-
NAGDI, Mohamed Hilmy — Chemical Beha-
viour of 2-Amino-4-H-Pyran 133
- ZUBER, Jacques A.
vd. JEFFORD, Charles W.

índice por assuntos

- A** ALILO — A Estrutura do Radical Alilo e seus Iões (*A.M.S.C. Amaral*) 137
- ANÉIS — New Rearrangements and Structures Implicating Small Rings (*Charles W. Jefford e Jacques A. Zuber*) 1
- C** CARDENÓLIDOS — Cardiotonic Steroids. Part II. Synthesis of Oxygenated Cardenolides (*A.M. Lobo, S. Prabhakar e M.M. Marques*) 179
- COMPLEXOS — On the Evaluation of Metal-Ligands "Bond Strengths" in $M(\eta-C_5H_5)_2L_2$ Complexes (*A.R. Dias e J.A. Martinho Simões*) 191
- CROMATOGRAFIA — Isomerização do Alfa-Pineno. I. Cromatografia Gás-Líquido e Cromatografia Gás-Líquido/Espectrometria de Massa na Análise de Misturas Complexas de Monoterpenos do Tipo "Óleo de Pinheiro" (*Higinaldo L. Chaves das Neves e Joaquim S. Marques Vital*) 205
- D** DESENVOLVIMENTO — Actividades de Apoio à Indústria — Experiência do LNETI no Domínio da Química (*Maria Inez Valente Soares Florêncio e Maria Vitória Vasconcelos Pinheiro*) 23
- Investigação - Desenvolvimento na Indústria. Exemplos Práticos (*Carlos Estrada Pereira*) 7
- 5.º Encontro Nacional de Química. Investigação e Desenvolvimento — Ligações com a Indústria (*J.J.B. Romero*) 16
- E** EFLUENTES — Actividades de Defesa do Ambiente na Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (II Parte) (*Francisco José G. Barracha*) 45
- Actividades de Defesa do Ambiente da Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (III Parte) (*A. Contente Mota*) 51
- Actividades de Defesa do Ambiente na Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (I Parte) (*J.D. Calejo Monteiro*) 33
- ELÉCTRODOS SELECTIVOS — Utilização de Eléctrodos Selectivos de Iões na Determinação do Teor em Cloreto do Leite (*Corina L.V.A. Fernandes, José L.F.C. Lima e Adélio A.S.C. Machado*) 213
- Avaliação de um Eléctrodo Comercial Sensível a Anião Cloreto com Membrana de Hg_2Cl_2/HgS (*José L.F.C. Lima e Adélio A.S.C. Machado*) 61
- Construção e Avaliação de um Eléctrodo Selectivo de Catião Cobre(II) com Sensor Fixado em Resina Condutora (*José L.F. da C. Lima e A.A.S.C. Machado*) 156
- ELECTROQUÍMICA — Estudos Ciclo-Voltamétricos do Sistema Pd(II)/Pd(0) no Eléctrodo de Carbono Vítreo (*J. Simão e M. Helena Lopes*) 56
- EQUILÍBRIO — Some Common Sense Remarks on Extent of Reaction, Rate of Reaction and

- Material Balances or the Intrusion of Chemical Engineering in Laboratory Chemistry (*Alfrio E. Rodrigues*) 151
- ESPECTROMETRIA DE MASSA — Isomerização do Alfa-Pineno. I. Cromatografia Gás-Líquido e Cromatografia Gás-Líquido/Espectrometria de Massa na Análise de Misturas Complexas de Monoterpenos do Tipo “Óleo de Pinheiro” (*Higinaldo L. Chaves das Neves e Joaquim S. Marques Vital*) 205
- ESPECTROQUÍMICA — Determinación Espectroquímica de Micronutrientes en Grano de Trigo (*C. Alvarez Herrero, M.P. Baura de la Peña, M.I. Diaz-Güemes Pérez, F.J. Diaz Rodrigues, J. Fernández Frías, R. Gallego Andréu e G. Miguel Cárdbaba*) 200
- ESTERÓIDES — Cardiotonic Steroids. Part II. Synthesis of Oxygenated Cardenolides (*A.M. Lobo, S. Prabhakar e M.M. Marques*) 179
- ESTRUTURA — A Estrutura do Radical Alilo e seus Iões (*A.M.S.C. Amaral*) 137
- New Rearrangements and Structures Implicating Small Rings (*Charles W. Jefford e Jacques A. Zuber*) 1
- Influence de la Vapeur d’Eau et de la Temperature de Calcination sur la Structure d’une Zeolithe NH₄Y (*F. Ramôa Ribeiro, Ch. Marcilly e M. Guisnet*) 183
- Propriedades Físicas e Estruturais do Etilenoglicol e do Glicerol e sua Relação com Propriedades Químicas (*César A.N. Viana e Lídia M.P.C. Albuquerque*) 225
- F** FOTOQUÍMICA — Reactividade Fotoquímica (*S.J. Formosinho*) 74
- I** INDÚSTRIA — Actividades de Defesa do Ambiente na Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (II Parte) (*Francisco José G. Barracha*) 45
- Actividades de Apoio à Indústria — Experiência do LNETI no Domínio da Química (*Maria Inez Valente Soares Florêncio e Maria Vitória Vasconcelos Pinheiro*) 23
- Actividades de Defesa do Ambiente na Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (I Parte) (*J.D. Calejo Monteiro*) 33
- Actividades de Defesa do Ambiente da Área de Sines. Controlo de Efluentes Líquidos, Gasosos e Sólidos (III Parte) (*A. Contente Mota*) 51
- Investigação - Desenvolvimento na Indústria. Exemplos Práticos (*Carlos Estrada Pereira*) 7
- 5.º Encontro Nacional de Química. Investigação e Desenvolvimento — Ligações com a Indústria (*J.J.B. Romero*) 16
- P** PIRANO — Chemical Behaviour of 2-Amino-4-H-Pyran (*Ezzat Mohammed Zayed, Mohamed Ali Elsayed Khalifa, Said Ahmed Ghozlan e Mohamed Hilmy Elnagdi*) 133
- PROPRIEDADES — Propriedades Físicas e Estruturais do Etilenoglicol e do Glicerol e sua Relação com Propriedades Químicas (*César A.N. Viana e Lídia M.P.C. Albuquerque*) 225
- Chemical Behaviour of 2-Amino-4-H-Pyran (*Ezzat Mohammed Zayed, Mohamed Ali Elsayed Khalifa, Said Ahmed Glozlan e Mohamed Hilmy Elnagdi*) 133
- Q** QUÍMICA TEÓRICA — The Electrostatic Molecular Potential for Imidazole (*Marília Costa, A. Amaral e V. Morais*) 144
- A Estrutura do Radical Alilo e seus Iões (*A.M.S.C. Amaral*) 137
- On the Uncertainty Principle: the Statistical Approach (*José J.C. Teixeira-Dias*) 222
- T** TENSÃO SUPERFICIAL — The Surface Tension of Perfluoroisobutane and Mixtures with *n*-Butane From Close to its Upper Critical Solution Temperature 233.08 K to 260 K (*Virgílio A.M. Soares e Ian A. McLure*) 173

TERMODINÂMICA — Equilíbrio Líquido-Vapor.
Correlação de Dados Binários (*M.G. Bernardo
Gil e L.J.S. Soares*) 118

TRIGO — Determinación Espectroquímica de
Micronutrientes en Grano de Trigo (*C. Alvarez
Herrero, M.P. Baura de la Peña, M.I. Diaz-
Güemes Pérez, F.J. Diaz-Rodriguez, J. Fer-*

*nández Frías, R. Gallego Andréu e G. Miguel
Cárdaba*) 200

Z ZEOLITOS — Influence de la Vapeur d'Eau et de
la Temperature de Calcination sur la Structure
d'une Zeolithe NH_4Y (*F. Ramôa Ribeiro, Ch.
Marcilly e M. Guisnet*) 183

Rev. Port. Quím., Vol. 24, N.º 1/4
Pp. 1-238 — Lisboa, 1983

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director	A. HERCULANO DE CARVALHO
Editor	C. M. PULIDO
Editor adjunto	LUÍS FILIPE VILLAS-BOAS
Secretária de redacção	MARIA LUSA BARREIRA
Comissão redactorial	LUÍS ALCÁCER ALBERTO AMARAL J. M. PEIXOTO CABRAL JOÃO OLIVEIRA CABRAL JORGE C. G. CALADO R. A. GUEDES DE CARVALHO FERNANDA MADALENA A. COSTA A. ROMÃO DIAS JOSÉ TEIXEIRA DIAS SEBASTIÃO J. FORMOSINHO BERNARDO HEROLD JOSÉ SIMÕES REDINHA JOAQUIM J. B. ROMERO MANUEL ALVES DA SILVA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. A. V. RIBEIRO DA SILVA CÉSAR A. N. VIANA ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e administração
Fotocomp., montagem,
impressão e acabamento
Capa

Instituto Superior Técnico — 1096 Lisboa Codex
PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráfica, CRL,
Rua D. Carlos Mascarenhas, 39-51 B — 1000 Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

índice

CHARLES W. JEFFORD JACQUES A. ZUBER	1	NEW REARRANGEMENTS AND STRUCTURES IMPLICATING SMALL RINGS
CARLOS ESTRADA PEREIRA	7	INVESTIGAÇÃO – DESENVOLVIMENTO NA INDÚSTRIA EXEMPLOS PRÁTICOS
J. J. B. ROMERO	16	5.º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA. INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO – LIGAÇÕES COM A INDÚSTRIA
MARIA INEZ VALENTE SOARES FLORÊNCIO MARIA VITÓRIA VASCONCELOS PINHEIRO	23	ACTIVIDADES DE APOIO À INDÚSTRIA – EXPERIÊNCIA DO LNETI NO DOMÍNIO DA QUÍMICA
J. D. CALEJO MONTEIRO	33	ACTIVIDADES DE DEFESA DO AMBIENTE NA ÁREA DE SINES. CONTROLO DE EFLUENTES LÍQUIDOS, GASOSOS E SÓLIDOS (I PARTE)
FRANCISCO JOSÉ G. BARRACHA	45	ACTIVIDADES DE DEFESA DO AMBIENTE NA ÁREA DE SINES. CONTROLO DE EFLUENTES LÍQUIDOS, GASOSOS E SÓLIDOS (II PARTE)
A. CONTENTE MOTA	51	ACTIVIDADES DE DEFESA DO AMBIENTE DA ÁREA DE SINES. CONTROLO DE EFLUENTES LÍQUIDOS, GASOSOS E SÓLIDOS (III PARTE)
J. SIMÃO M. HELENA LOPES	56	ESTUDOS CICLO-VOLTAMÉTRICOS DO SISTEMA Pd(II)/Pd(0) NO ELÉCTRODO DE CARBONO VÍTREO
JOSÉ L. F. C. LIMA ADÉLIO A. S. C. MACHADO	61	AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO COMERCIAL SENSÍVEL A ANIÃO CLORETO COM MEMBRANA DE Hg ₂ Cl ₂ /HgS
S. J. FORMOSINHO	74	REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA
M. G. BERNARDO GIL, L. J. S. SOARES	118	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR. CORRELAÇÃO DE DADOS BINÁRIOS
EZZAT MOHAMMED ZAYED, MOHAMED ALI ELSAYED KHALIFA, SAID AHMED GHOZLAN, MOHAMED HILMY ELNAGDI	133	CHEMICAL BEHAVIOUR OF 2-AMINO-4-H-PYRAN
A. M. S. C. AMARAL	137	A ESTRUTURA DO RADICAL ALILO E SEUS IÕES
MARILIA COSTA, A. AMARAL, V. MORAIS	144	THE ELECTROSTATIC MOLECULAR POTENTIAL FOR IMIDAZOLE
ALÍRIO E. RODRIGUES	151	SOME COMMON SENSE REMARKS ON EXTENT OF REACTION, RATE OF REACTION AND MATERIAL BALANCES OR THE INTRUSION OF CHEMICAL ENGINEERING IN LABORATORY CHEMISTRY
JOSÉ L. F. DA C. LIMA A. A. S. C. MACHADO	156	CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO SELECTIVO DE CATIÃO COBRE(II) COM SENSOR FIXADO EM RESINA CONDUTORA
VIRGÍLIO A. M. SOARES IAN A. MCLURE	173	THE SURFACE TENSION OF PERFLUOROISOBUTANE AND MIXTURES WITH <i>n</i> -BUTANE FROM CLOSE TO ITS UPPER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE 233.08 K, TO 260 K
A. M. LOBO, S. PRABHAKAR, M. M. MARQUES	179	CARDIOTONIC STEROIDS. PART II. SYNTHESIS OF OXYGENATED CARDENOLIDES
F. RAMÓA RIBEIRO CH. MARCILLY, M. GUISET	183	INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU ET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA STRUCTURE D'UNE ZEOLITHE NH ₄ Y
A. R. DIAS J. A. MARTINHO SIMÕES	191	ON THE EVALUATION OF METAL-LIGAND "BOND STRENGTHS" IN M(η-C ₅ H ₅) ₂ L ₂ COMPLEXES
C. ALVAREZ HERRERO, M. P. BAURA DE LA PEÑA, M. I. DIAZ-GÜEMES PÉREZ, F. J. DIAZ RODRIGUEZ, J. FERNÁNDEZ FRÍAS, R. GALLEGU ANDRÉU, G. MIGUEL CÁRDABA	200	DETERMINACION ESPECTROQUÍMICA DE MICRONUTRIENTES EN GRANO DE TRIGO
HIGUINALDO L. CHAVES DAS NEVES JOAQUIM S. MARQUES VITAL	205	ISOMERIZAÇÃO DO ALFA-PINENO. I. CROMATOGRÁFIA GÁS-LÍQUIDO E CROMATOGRÁFIA GÁS-LÍQUIDO/ESPECTROMETRIA DE MASSA NA ANÁLISE DE MISTURAS COMPLEXAS DE MONOTERPENOS DO TIPO "ÓLEO DE PINHEIRO"
CORINA L. V. A. FERNANDES, JOSÉ L. F. C. LIMA, ADÉLIO A. S. C. MACHADO	213	UTILIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES NA DETERMINAÇÃO DO TEOR EM CLORETO DO LEITE
JOSÉ J. C. TEIXEIRA-DIAS	222	ON THE UNCERTAINTY PRINCIPLE: THE STATISTICAL APPROACH
CÉSAR A. N. VIANA LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE	225	PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DO ETILENOGLICOL E DO GLICEROL E SUA RELAÇÃO COM PROPRIEDADES QUÍMICAS

CHARLES W. JEFFORD
 JACQUES A. ZUBER
 Department of Organic Chemistry,
 University of Geneva
 1211 Geneva 4, Switzerland

NEW REARRANGEMENTS AND STRUCTURES IMPLICATING SMALL RINGS*

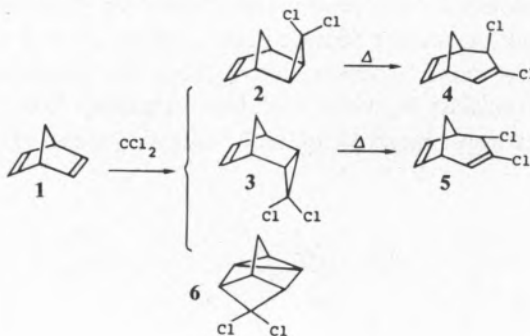
PROLOGUE

Appropriately substituted cyclopropane and cyclobutane rings are prone to rearrangement. The classic processes, ring opening and contraction exemplified respectively by the cyclopropyl-allyl and cyclobutyl-cyclopropylcarbinyl rearrangements are well understood [1, 2]. However, when small ring systems are constrained within rigid, cage-type molecules, new, unusual transpositions and structures are possible. This review deals in turn with the discovery of an unexpected sigmatropic rearrangement arising from the addition of a carbene to a diene, a short synthesis of halogen derivatives of a fluxional molecule, barbaralane, and lastly a revealing study of the rearrangements of a cage-type cation and its carbene analogue, the latter providing the first example of a carbon ylide. In each instance, small rings play a dominant, yet subtle role. In all cases the seemingly simple reaction of norbornadiene with dichlorocarbene constitutes the experimental basis for these diverse findings.

INTRODUCTION

The basic reaction is simple enough and has been extensively investigated [3], but has never been properly analyzed until very recently [4]. The state of our knowledge at the start was that dihalocarbenes, here exemplified by dichlorocarbene, essentially undergo 1,2 and homo-1,4 additions to norbornadiene (1).

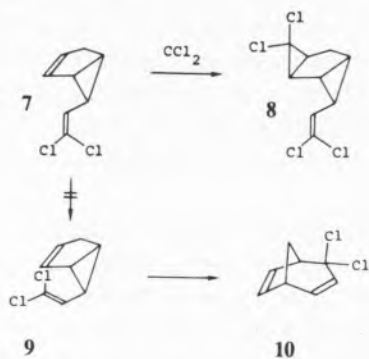
Normally, the exo (2) and endo (3) 1,2 adducts spontaneously rearrange under the experimental conditions to the corresponding exo and endo allylic halides 4 and 5 [5]. The homo-1,4 adduct 6 resists rearrangement. The cyclopropane adducts in themselves are unexceptionable. Everybody knows that singlet carbenes, which the halocarbenes are, in general add to mono-olefins stereospecifically [6]. Consequently, such additions occur in a single step.



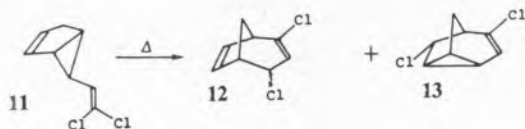
* The present account is a version of plenary lectures presented by C.W.J. at the 5th Annual Meeting of the Portuguese Chemical Society, Oporto, Portugal, March 29-April 2, 1982, and the 45th Annual Meeting of the Japanese Chemical Society, Tokyo, Japan, April 1-4, 1982.

STEPWISE ADDITION OF DICHLOROCARBENE TO NORBORNADIENE

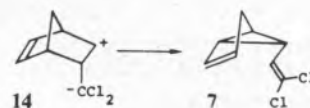
Unfortunately, this neat picture needed to be modified when the reaction mixture was subsequently subjected to careful scrutiny [7]. We then realized that another addition must have occurred, because a second rearrangement product was discovered. Despite the small yield, **7** was isolated and allowed to react further with dichlorocarbene. The structure of the resulting adduct (**8**) was established by single crystal X-ray analysis [8]. The feature of interest is the endo configuration of the vinyl group with respect to the parent cis-fused bicyclo [3.1.0.] hexene fragment. It adopts an extended conformation. It can also be assumed that the mono adduct possesses the same conformation. If the more hindered conformation (**9**) were adopted, then Cope rearrangement to 4,4-dichlorobicyclo[3.2.1]octa-2,6diene (**10**) would be expected to occur spontaneously. In fact, there is ample precedent for this type of rearrangement [9]. In the present case, the bulk of the



chlorine substituents undoubtedly accounts for the preferred conformation of **7**, thereby accounting for its existence [10]. However, on gently warming **7**, isomerization to the exo isomer **11** occurred, which on further heating gave products **12** and **13**. These latter products derive from the presumed intermediate **10**, which must have originated from **11** via a non-concerted, possibly radical, process [11].

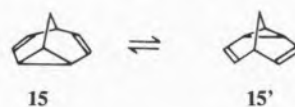


The formation of **7** is one of those rare exceptions [12] encountered in carbene chemistry and thus its origin is of mechanistic interest. Preparation of a pure sample of the exo-cyclopropane adduct **2** revealed that its sole fate on heating was the expected rearrangement to its allylic derivative **4**. No trace of **7** was detected. However, all mixtures obtained from the reaction of dichlorocarbene with norbornadiene at temperatures below -10°C always contained the second rearranged product **7**. We therefore believe that 1,2 addition is preceded or accompanied by the formation of a zwitterionic species such as **14** which owes its existence to its electronic stability [13]. The positive charge is homoallylically stabilized and the negative charge enjoys equal stability on the dichloromethylene fragment by virtue of substituent effects. The conformation adopted by the latter group probably prevents collapse to the cyclopropane adduct **3**, which gives the zwitterion a chance to undergo Cope rearrangement (**14**→**7**).



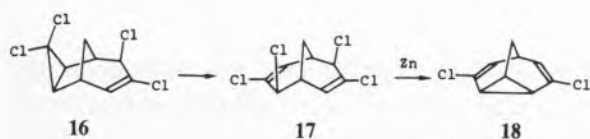
DIRECT ACCESS TO BARBARALANE DERIVATIVES

Ever since bullvalene was predicted to exist [14], fluxional molecules such as semibullvalene and barbaralane have been of theoretical interest on account of their actual and potentially modifiable valence properties [15]. Although they are beautiful paradigms of dynamic Cope rearrangement, familiar to students of chemistry, they are nonetheless rare

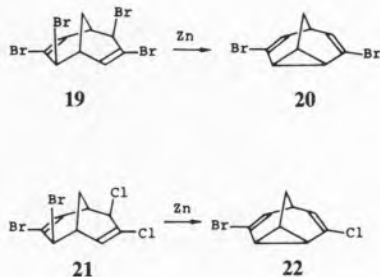


species as they are relatively hard to make in sizable quantities. Barbaralane (**15** = **15'**) and its derivatives constitute such a case as they are only obtained by multistep syntheses, often starting from uncommon precursors [16]. We realized that an appropriate double adduct of dichlorocarbene and norbornadiene contains the barbaralane skeleton. In practice, addition of a single equivalent of dichlorocarbene to the exo-allylic chloride **4**, itself obtained in

30% yield, gave the exo adduct **16** which rearranged uniquely to the double allylic dichloride **17** having C_2 symmetry. A stereochemical consequence of the additions and the subsequent rearrangements is that both the allylic chlorine substituents have the exo configuration [17]. This means that they are nicely arranged for homo-1,4 dechlorination. Indeed, heating **17** with zinc dust in acetone afforded 3,7-dichlorobarbaralane (**18**) in 90% yield. The rearranged diadduct **17** can also be obtained directly by treating norbornadiene with a large excess of dichlorocarbene.



In similar fashion, two sequential additions of dibromocarbene to norbornadiene afforded the tetrabromo analogue **19** which on treatment with zinc dust gave 3,7-dibromobarbaralane (**20**). Addition of dibromocarbene to **4** gave the rearranged mixed halogenated product **21**, which again on homo-1,4 dehalogenation led to 3-chloro-7-bromobarbaralane (**22**).



All these barbaralanes are fully fluxional molecules at room temperature. Furthermore, they are amenable to further chemical transformation. For example, 3,7-dibromobarbaralane (**20**) was easily converted in 70% yield into its diacetoxy derivative by treatment with cuprous acetate in acetonitrile [18]. In résumé, we would like to emphasize that barbaralanes are now available in high yield by a remarkably simple procedure [19] which could be eventually exploited as a means of preparing homo-aromatic structures [20].

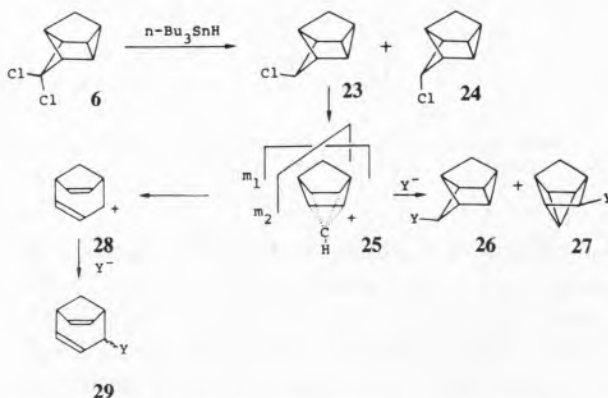
HOMOQUADRICYCLYL SPECIES

The homo-1,4 adduct **6**, apart from the mechanistic interest attaching to its formation [21], provides an easily accessible, useful substrate for testing hitherto unsuspected rearrangements.

Reductive dechlorination of **6** yielded the exo (**23**) and endo (**24**) monochloro epimers. These, on ionization, as we will see later, lead to two distinct, non-interconvertible, families of carbocations.

It has been reported that solvolyses of derivatives corresponding to the exo series **23** do so with participation of the cyclopropane ring [22]. The result is displacement of the apical carbon atom in the C_5 plane to give the centrosymmetric square pyramidal delocalized cation **25**. This is termed haptotropic rearrangement as four partial bonds are implicated with the formal cationic center, unlike the usual 1,2 sigmatropic rearrangements which involve only two. Conversely, as the product composition revealed, an external nucleophile Y^- attacks either a basal or the apical position of **25** giving **26** and **27**. Significantly, no other C_8H_9 isomers are formed.

Formation of **26** requires that the apical carbon atom travels back in the mirror plane m_1 to intercept the incoming nucleophile. In other words, the cation **25** remembers from where it came. In principle, the pyramidal ion **25** could displace its apical carbon atom in the second mirror plane (m_2), generating the allylic cation **28** which would be eventually captured by solvent to give the substituted derivative **29**.

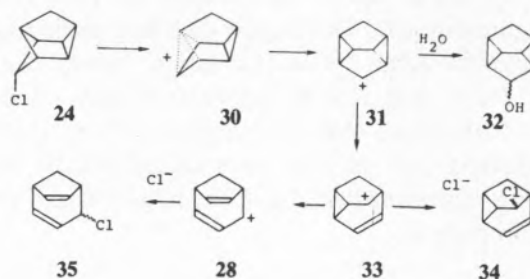


In order to test the likelihood of such a manoeuvre and others as well, we carried out MINDO/3 calculations [23]. From the calculated heats of formation and the reactions paths of minimum energy

lying on the interconnecting potential energy surface, we found that the aforementioned haptotropic rearrangement in the m_1 plane was energetically feasible, whereas rearrangement in the m_2 plane was not (fig.1). In brief, good account was found between our calculations and the known chemistry of the *exo*-23 series.

The correctness of our calculational approach was confirmed by predicting the chemistry of the *endo*-24 series which was unknown at the time. Calculations indicated that the *endo* epimer **24** should ionize with participation and weakening of both the distal cyclobutane carbon-carbon bonds to generate a delocalized cyclobutyl cation **30**, which subsequently should undergo a Wagner-Meerwein rearrangement to give the bis-cyclopropylcarbinyl cation **31**. In the presence of good nucleophiles, this species will be immediately captured. In reality [24],

experiment confirmed these expectations and further showed that these cations exist as discrete, non-degenerate entities [24]. Thermal dissociation of **24** gave a mixture of **34** and **35**.



In view of the expected similarity of behavior towards rearrangement of carbocations and carbenes assumed from their electrophilic character [25], it

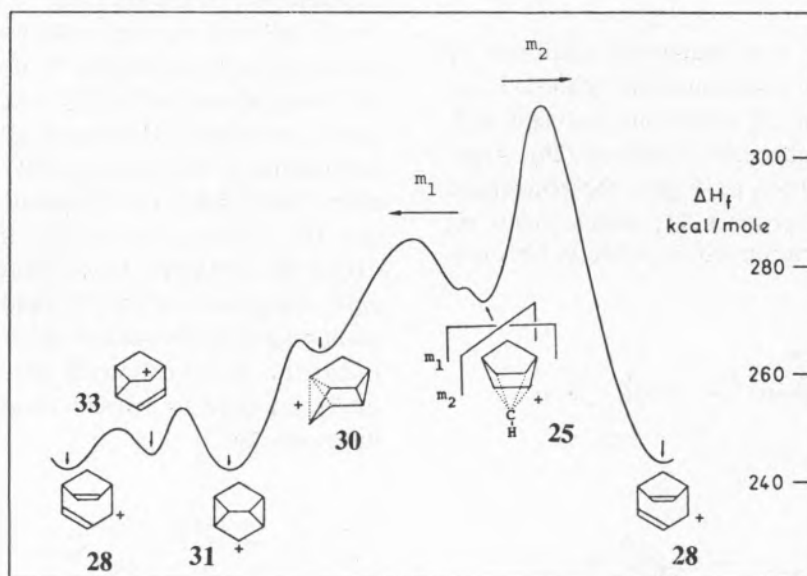
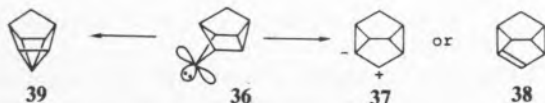


Fig. 1

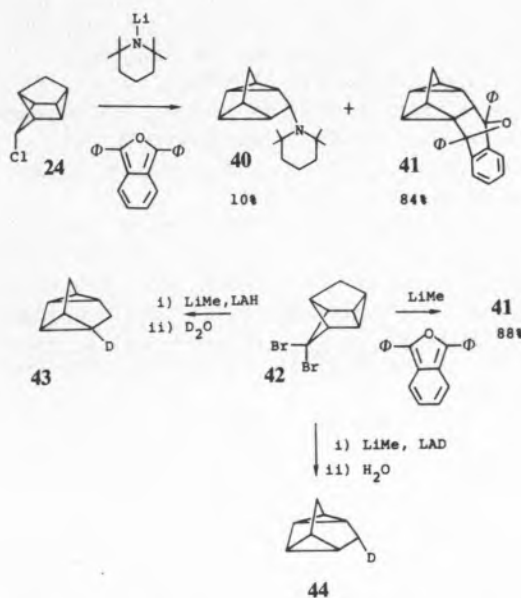
Heats of formation of some C_8H_9 cations and their interconnecting minimum energy reaction paths as calculated by the MINDO/3 procedure (ref. [23])

submission of the *endo* epimer **24** in aqueous dioxane (1:2) to an equivalent of silver nitrate in the same solvent gave an instant precipitate of silver chloride and a mixture of the *exo* and *endo* alcohols **32** in 92% yield. Calculations further suggested the stepwise migration of the carbon-carbon bonds giving successively the monocyclopropylcarbinyl cation **33** and finally the allylic cation **28**. All these species are predicted to possess similar heats of formation with small intervening barriers (fig. 1). Ex-

occurred to us that the corresponding carbene **36**, once formed, would be confronted with two structurally interesting alternatives. Simple 1,2 rearrangement would give the zwitterion **37** or the anti-Bredt olefin **38**, whereas haptotropic rearrangement would yield the product of insertion into the cyclopropane carbon-carbon bond, a structure containing a tetrasubstituted pyramidal carbon atom **39**. Calculation revealed that the first process is the best option for energetic reasons.



Experimentally the carbene was generated by two different methods. The action of lithium tetramethylpiperide on the endo-chloro epimer **24** in the presence of diphenylisobenzofurane gave the rearranged piperidino derivative **40** (10% yield) and the single Diels-Alder adduct **41** in 84% yield. Repetition of this experiment, but treating instead the dibromocarbene-norbornadiene adduct **42** with lithiummethyl, gave the same Diels-Alder adduct **41** in 88% yield. Clearly a molecule having the anti-Bredt structure **38** has been transiently created in both cases and its provenance was certainly the carbene **36** [26].

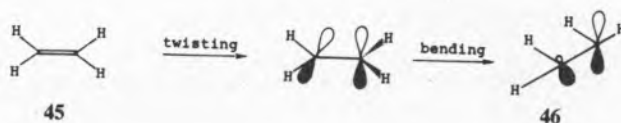


Although four isomers are possible, X-ray analysis of a single crystal of **41** showed the structure to be the result of addition from the least hindered side of **38**, giving the adduct of endo configuration in accordance with the Alder-Stein rule [27].

The question which now arises concerns the nature of the double bond in **37**. It is certainly strained, but where are the electrons? Once again, MINDO/3 calculations provided a ready answer. In short, the double bond is strongly polarized as initially expected. It turns out that the positive charge is not greatly stabilized and is mostly localized on the C3 atom which is at least trigonal. The negative charge

is located on the C2 atom which has the pyramidal configuration. The frontier orbitals are similar to those of the precursive carbene in that the LUMO's and HOMO's are both low lying, thereby indicating potential electrophilic character for the reactive species.

Evidence for these notions was forthcoming from trapping experiments. Submission of the dibromo adduct **42** to lithiummethyl and lithium aluminum-hydride in either followed by treatment with deuterated water gave the homoquadricyclane **43** uniquely monodeuterated at the C2 position. The same procedure, but employing lithium aluminum deuteride instead, followed by aqueous work-up, gave the same hydrocarbon, but this time monodeuterated at the C3 position (**44**).



These results represent an experimental realization of the theoretical concept of "sudden polarization" which is supposed to occur to an excited ethylene molecule (**45**) when it is twisted and bent to such a degree that one carbon atom becomes trigonal and the other pyramidal **46** [28]. Not only is homoquadricyclane (**37**) the first example of a carbon ylide, containing as it does such a "frozen", polarized ethylenic fragment, but it also falls well within the impossible category of anti-Bredt molecules ($S < 5$) [29].

EPILOGUE

The theme which pervades this review is the versatile behavior of carbenes. Firstly, we reported the anomalous addition of dichlorocarbene to norbornadiene. The expected formation of a cyclopropane was foiled, but another was obtained nonetheless by rearrangement of the initially created zwitterion. Secondly, we described the conventional double addition of dihalocarbene to norbornadiene giving a double cyclopropane entity, which on rearrangement to the juxtaposed bis-allylic halides furnished a dynamic bis-vinylcyclopropane structure by dehalogenation. Lastly, we showed how a cyclobutylidene carbene could be induced to rearrange to a

twisted and bent vinylcyclopropane moiety, so producing an all-carbon zwitterion or carbon ylide. We hope to have convinced potential sceptics that suitable exploitation of even simple reactions of carbenes can yield varied and novel results.

ACKNOWLEDGMENTS

All the present work was conceived and carried out in the Department of Organic Chemistry at the University of Geneva. Most of it is described in the doctoral thesis of J.A.Z. Special thanks are due to J.-C. Rossier, V. de los Heros, J.-C. Perlberger, S. Genevay-Höck, J. Mareda for their important experimental contributions. We are also grateful to U. Burger, F. Kloeti, A. Buchs, G. Bernardinelli, O. Kennard, W.T.C. Cruse for their invaluable help with the structure determinations.

BIBLIOGRAPHY

- [1] U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.*, **80**, 603 (1968); V. BUSS, P.v.R. SCHLEYER, L. C. ALLIN, *Top. Stereochem.*, **7**, 252 (1972).
- [2] H. C. BROWN, P.v.R. SCHLEYER, "The Nonclassical Ion Problem", Plenum Press, New York & London, 1977, Chap. 5.
- [3] R.C. DE SELMS, C.M. COMBS, *J. Org. Chem.* **28**, 2206 (1963); E.V. DEHMLow *Tetrahedron*, **28**, 175 (1972); P.L. KWANTES, G.M. KLUMPP, *Tetrahedron Lett.*, 707 (1976); C.W. JEFFORD, V. de los HEROS, U. BURGER, *Tetrahedron Lett.* 703 (1976).
- [4] J.A. ZUBER, Doctoral Dissertation, University of Geneva, May 1982.
- [5] C.W. JEFFORD, J. MAREDA, J.C.E. GEHRET, nT. KABENGELE, W.D. GRAHAM, U. BURGER, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2585 (1976).
- [6] W. KIRMSE, "Carbene Chemistry", 2nd Ed., Academic Press, New York, 1971.
- [7] C.W. JEFFORD, G. BERNARDINELLI, J.C. ROSSIER, J.A. ZUBER, *Helv. Chim. Acta*, [Added in proof **65**, 1467 (1982)].
- [8] R. GERDIL, J.A. ZUBER, G. BERNARDINELLI, *Acta Cryst.*, [Added in proof **C39**, 487 (1983)].
- [9] J. MEINWALD, S.S. LABANA, M.S. CHADHA, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 582 (1963); C. CUPAS, W. WATTS, P.v.R. SCHLEYER, *Tetrahedron Lett.* 2503 (1964).
- [10] J.M. BROWN, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 638 (1967); W. ADAM, O. DE LUCCHI, D. SCHEUTZOW, *J. Org. Chem.* **46**, 4130 (1981).
- [11] J.E. BALDWIN, K.E. GILBERT, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8283 (1976).
- [12] Reactive Intermediates, Vol. II, Ed. M. JONES JR., R.A. MOSS, J. Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 92-96.
- [13] J.M. SONNEY, P. VOGEL, U. BURGER, *Tetrahedron Lett.* 825 (1978); U. BURGER, J.M. SONNEY, P. VOGEL, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1006 (1980); J. HINE, "Divalent Carbon", Ronald Press Co., New York, 1964, Chap. 3.
- [14] W. VON E. DOERING, W.R. ROTH, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963); G. SCHRÖDER, *Angew. Chem.* **75**, 772 (1963); W. VON E. DOERING, K.M. FERRIER, E.T. FOSSEL, J.H. HARTENSTEIN, M. JONES JR., G. KLUMPP, R.M. RUBIN, M. SAUNDERS, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).
- [15] Y. KOBAYASHI, A. ANDO, K. KAWADA, I. KUMADAKI, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3958 (1981); L.S. MILLER, K. GROHMANN, J.J. DANNENBERG, L. TODARO, *ibid.* **103**, 6249 (1981).
- [16] H. QUAST, Y. GÖRLACH, J. STAWITZ, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 93 (1981); J.M. MELLOR, B.S. PONS, J.H.A. STIBBARD, *Chem. Comm.* 759, 761 (1979); D. BOSSE, A. DE MEJERE, *Tetrahedron Lett.* 965 (1978); H. OLSEN, *Acta Chem. Scand.* **B31**, 635 (1977); J.F.M. OTH, H. KWEE, U. PRANGE, G. SCRÖDER, *Tetrahedron Lett.* 1565 (1976); A. BUSCH, H.M.R. HOFFMANN, *ibid.* 2379 (1976).
- [17] C.W. JEFFORD, *Chimia* **24**, 357 (1970).
- [18] G.W. KLUMPP, H. BOSS, M. SCHAKEL, R.F. SCHMITZ, J.J. VRIELINK, *Tetrahedron Lett.* 3429 (1975).
- [19] C.W. JEFFORD, J.C. ROSSIER, J.A. ZUBER, *Angew. Chem.*, [Added in proof **94**, 542 (1982)].
- [20] H. KESSLER, W. OTT, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5014 (1976); R. HOFFMANN, W.-D. STÖHRER, *ibid.* **93**, 6941 (1971); M.J.S. DEWAR, D.H. LO, *ibid.* **93**, 7201 (1971); M.J.S. DEWAR, Z. NAHLOVSKA, B.D. NAHLOVSKY, *Chem. Comm.* 1377 (1971).
- [21] C. W. JEFFORD, PHAN THAN HUY, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 391 (1982).
- [22] R.M. COATES, K. YANO, *Tetrahedron Lett.* 2289 (1972); A.V. KEMP JONES, N. NAKAMURA, S. MASAMUNE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 109 (1974).
- [23] C.W. JEFFORD, J. MAREDA, J.C. PERLBERGER, U. BURGER, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1370 (1979).
- [24] C.W. JEFFORD, S. GENEVAY-HÖCK, A. DELAY, J. MAREDA, U. BURGER, *Tetrahedron Lett.* 2549 (1979).
- [25] W. SCHOELLER, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4811 (1979).
- [26] C.W. JEFFORD, J.C. ROSSIER, J.A. ZUBER, W.T.C. CRUSE, O. KENNARD, [Added in proof *Tetrahedron Lett.*, 181 (1983)].
- [27] K. ALDER, G. STEIN, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).
- [28] B.R. BROOKS, H.F. SCHAEFER, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 307 (1979).
- [29] G. KÖBRICH, *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 464 (1973); K.J. SHEA, *Tetrahedron* **36**, 1683 (1980).

CARLOS ESTRADA PEREIRA

Quimigal

— Divisão de Química Inorgânica
e Metais/Desenvolvimento



INVESTIGAÇÃO — DESENVOLVIMENTO NA INDÚSTRIA EXEMPLOS PRÁTICOS *

Apresentam-se os conceitos de Investigação e Desenvolvimento na perspectiva da Empresa, particularmente na Quimigal — Divisão de Química Inorgânica e Metais, e parte-se dessa concepção para a metodologia do tratamento de novas oportunidades da Divisão até à sua concretização em projectos de investimento. O Órgão de Desenvolvimento e as suas funções são seguidamente considerados para acentuar a concepção de Investigação anteriormente apresentada.

Apesar da diferença dos pontos de vista sobre o termo «Investigação» não deixa de se reconhecer existir complementariedade entre as perspectivas puramente científica e industrial.

Como os três termos, Investigação, Desenvolvimento e Investigação/Desenvolvimento têm, do ponto de vista da Empresa, conteúdos diferentes, procura ilustrar-se o nosso pensamento com dois casos reais conduzidos com o recurso a instalações laboratoriais e piloto.

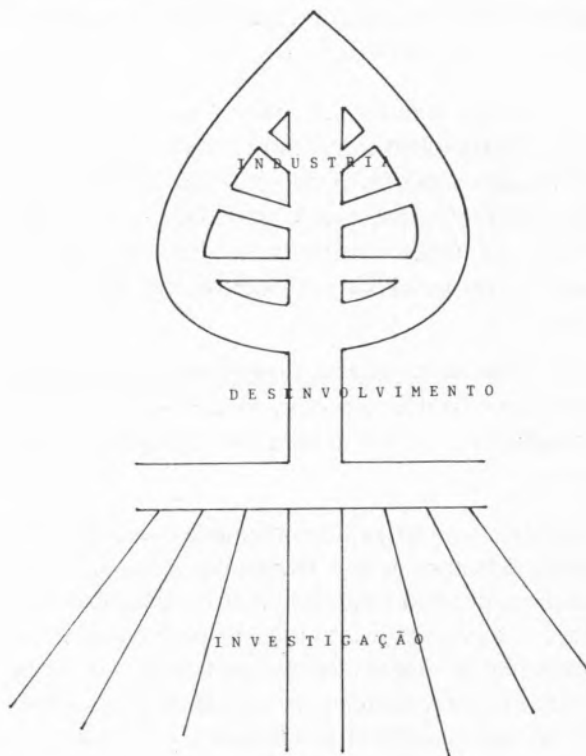
O primeiro caso foi estudado para aproveitamento de uma matéria-prima não tradicional na Empresa e originou um processo aproveitado mais tarde na luta contra a poluição; o segundo caso tem em vista a recuperação de metais contidos num sub-produto de uma das fábricas da Empresa que quer por motivos económicos quer por problemas de poluição não poderia ser desprezado e para o qual os processos conhecidos não eram perfeitamente exequíveis.

* Comunicação convidada apresentada ao 5.º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, Abril 1982, Porto.

1 — INTRODUÇÃO

Qualquer projecto industrial assenta na Investigação quer se trate de uma instalação na sua globalidade quer de melhorias a introduzir em instalações existentes.

Numa imagem simplista diríamos que a Investigação está para a Indústria como a Raiz para a Árvore. A Árvore assenta em Raízes por vezes insuspeitadas de tão profundas mas sem as quais a Árvore não teria sido possível. De um modo algo semelhante a Indústria nasce de actos de Investigação também por vezes já tão profundos no tempo e no espaço que dificilmente lhes encontramos relação, mas estão lá. E do mesmo modo que o trabalho incessante da Raiz alimenta a Árvore e o seu fim leva à destruição da própria Árvore, também a Indústria mesmo depois de edificada tem de continuar a alimentar-se do trabalho por vezes mal compreendido da Investigação, senão sobreveem-lhe a estagnação e a morte a prazo.



Um Projecto Industrial não nasce ao acaso mas é fruto de um trabalho consciente elaborado ao longo de várias etapas: Investigação, Desenvolvimento e Indústria. A maneira de a concretizar depende ob-

viamente da dimensão da empresa e da sua política industrial, do conhecimento do produto a obter e do seu mercado potencial, das condições técnicas e económicas do próprio país, do acesso às patentes e ao «know-how».

Não se pretende neste trabalho esgotar a explanação das relações Investigação/Desenvolvimento com a Indústria mas tão somente dar um testemunho de como numa Empresa Química essas relações têm sido consideradas. Ilustraremos este testemunho com exemplos práticos colhidos da realidade de como se encarou a evolução de problemas que se transformaram em projectos de investimento.

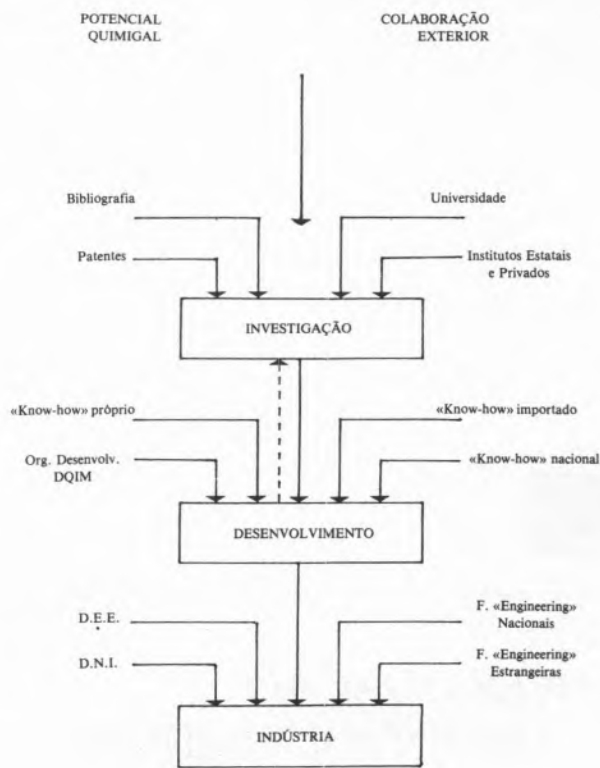
2 — A INVESTIGAÇÃO E A EMPRESA

Para considerar a interligação entre a Investigação e a Indústria e alguns dos seus problemas no caso concreto da QUIMIGAL apresenta-se o diagrama seguinte em que do lado esquerdo se referencia a potencial QUIMIGAL e do lado direito a colaboração eventual no exterior à empresa.

De notar que se intercalou, como é normal, uma fase de «Desenvolvimento» entre os extremos da «Investigação» e da «Indústria» e é precisamente nesta fase intermédia que quer a actividade própria dos Órgãos de Desenvolvimento da Empresa quer a colaboração solicitada ao exterior têm sido mais fortes.

Com efeito neste sistema a componente «Investigação» nos seus dois aspectos, na empresa e na colaboração exterior é normalmente reduzida no conjunto.

A palavra «Investigação» pressupõe conceitos diferentes dependentes das finalidades a atingir. Se a Empresa procura uma finalidade de aplicação imediata que permita a resolução de problemas muito concretos (e quase sempre pensando no curto prazo); a Universidade pode pensar na profundidade das causas e efeitos dos fenómenos físicos e químicos procurando ir cada vez mais fundo na compreensão desses fenómenos. Há, assim, a nosso ver, duas mentalidades que embora distintas podem vir a encontrar-se já que não há verdadeiramente uma investigação aplicada sem que tenha havido previamente uma investigação fundamental (por vezes



muito anterior) que permita a compreensão e controlo das variáveis intervenientes no fenómeno. Tendo em vista a sua finalidade própria a Empresa concebe Investigação como investigação aplicada em que busca soluções industrialmente viáveis para a resolução de problemas que possam surgir:

- no aproveitamento de sub-produtos
- na necessidade de encontrar produtos de substituição
- Na procura de novas aplicações para produtos actuais
- no combate à poluição
- na correcção de deficiências tecnológicas em instalações existentes

Esta concepção de investigação que chamamos de «aplicada» e se persegue na Empresa é mesmo assim a tentativa de transposição para a realidade prática dos resultados da Investigação prosseguida nas

Universidades e nos Institutos Estatais e Privados, daí que nos pareça correcta a afirmação de que o encontro das duas mentalidades possa ser altamente construtivo em termos sobretudo nacionais.

Voltando ao diagrama em causa, e colocando-nos sob o ponto de vista da empresa, salientaremos que não há um padrão único para considerar o desenvolvimento de um projecto industrial.

Desde os dois extremos possíveis: comprar a «fábrica de chave na mão» até realizá-la a partir de investigações de raiz são possíveis vários cenários no estudo e evolução do projecto.

No diagrama apresentado incluem-se várias combinações possíveis (e praticadas na QUIMIGAL) para o evoluir de um projecto. Todavia o percurso mais normal desde a «Ideia» à «Fábrica» é o indicado no segundo esquema que procuramos relacionar com o tema em apresentação ou seja a Interligação da Indústria com a Investigação.

Sendo a QUIMIGAL uma grande empresa química multidivisional com actividades diversificadas dispõe de Órgãos vocacionados para a Investigação/Desenvolvimento por áreas de actividade.

Consideraremos aqui a área da indústria química inorgânica que tem como matéria-prima essencial a pirite ou seja a Divisão de Química Inorgânica e Metais (DQIM).

Referenciando-nos ao esquema da sequência de um projecto e procurando relacioná-lo com o diagrama anteriormente referido, diremos que só a fase 2 se inclui no conceito de investigação (e mesmo esta na visão restrita essencialmente prática e dirigida para a resolução de problemas concretos postos pelos novos projectos de expansão ou diversificação das actividades da Empresa).

Os problemas em que mais correntemente intervém a actividade de investigação são os que se relacionam com o aproveitamento de sub-productos e a resolução de questões de poluição e isto porque o Órgão de Desenvolvimento está vocacionado nesse sentido e não tem a dimensão material e humana suficiente para se abalançar ao estudo de Projectos de Investigação complexos.

Os exemplos que se citarão referem-se a casos das situações anteriormente definidas.

Nos chamados grandes projectos em que haja necessidade de recorrer a «know-how» estranho à empresa, esta em caso de processos pouco testados industrialmente realiza muitas vezes ensaios piloto nas suas instalações ou nas da empresa detentora de «know-how», mas acompanhados por técnicos QUIMIGAL, pois é preocupação da empresa a formação de um corpo de especialistas que posteriormente venha a aumentar o «know-how» próprio, como aliás já acontece na maioria das suas actividades industriais.

Uma questão que se levanta muitas vezes é saber se a Indústria deve ou não subsidiar a Investigação quer directamente por intermédio de Órgãos próprios quer indirectamente por colaboração com Universidades e Institutos. Não se põe a questão em termos absolutos, pois não havendo Indústria sem que tenha havido previamente Investigação, a própria opção da modalidade de «fábrica de chave na mão» pressupõe que a empresa pagará «royalties» e «know-how», pelo que mesmo indirectamente, subsidia a Investigação. Poder-se-á, contudo, argumentar que o faz sem risco embora a um custo, talvez mais elevado no investimento do que seria razoável o que no fundo reflecte o pagamento do risco que os outros correram. A questão base é então saber se a Indústria, para determinados tipos de actividades, deverá optar por correr directamente esses riscos mas vindo a chamar a si uma futura independência em «know-how». Também aqui poderiam ser vistas duas posições.

- subsidiar directa ou indirectamente a investigação/desenvolvimento para a obtenção de melhorias em instalações existentes
- subsidiar directa ou indirectamente a investigação quer dos recursos nacionais que permitissem a eventual aplicação futura em projectos de investimento na diversificação das suas actividades; quer investigação fundamental em domínio da Química, da Física e das Operações Tecnológicas.

Julgamos que no primeiro caso está mais vocacionada a própria empresa por intermédio dos seus Órgãos de Desenvolvimento, enquanto que no segundo caso a empresa poderá recorrer mais intensamente a colaboração exterior.

<p>1) IDENTIFICAÇÃO DE NOVAS OPORTUNIDADES</p> <ul style="list-style-type: none"> — lançamento de novos produtos — produtos de substituição — novas aplicações de produtos actuais — expansão de instalações 	<p>Órgão de</p> <p>“Marketing” Vendas Desenvolvimento Zonas Produtivas</p>
<p>2) ESTUDOS PRÉVIOS DAS OPORTUNIDADES IDENTIFICADAS</p> <p>(incluindo o estudo do processo)</p>	<p>Desenvolvimento (incluindo o Lab. Desenvolvimento) Outras colaborações</p>
<p>3) ESTUDO DE AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÓMICA</p>	<p>Desenvolvimento Direcção Financeira</p>
<p>4) ESTUDOS DE LICENCIAMENTO, CADERNO DE ENCARGOS, OBTENÇÃO DE “KNOW-HOW”, PLANO DE FINANCIAMENTO, AVALIAÇÃO ECONÓMICA DEFINITIVA</p>	<p>Desenvolvimento</p>
<p>PASSAGEM DE ENCOMENDAS</p>	
<p>5) ELABORAÇÃO DO PROJECTO</p>	<p>Firma detentora de “know-how” Firmas Nacionais</p>
<p>6) CONSTRUÇÃO DA INSTALAÇÃO</p>	<p>Grupo de Trabalho de Gestão do Projecto D. N. Instalações</p>

3 — O DESENVOLVIMENTO NA DIVISÃO DE QUÍMICA INORGÂNICA E METAIS

ORGANIZAÇÃO GERAL

A Divisão de Química Inorgânica e Metais (DQIM) reparte o seu esforço de investigação/desenvolvimento em órgãos diferentes conforme a área de actividade em que se integra o problema a enfrentar.

O Órgão de Desenvolvimento onde por excelência se encontra esta actividade tem por finalidade básica a pesquisa e avaliação de novas oportunidades, a investigação para o desenvolvimento de processos e

produtos, o lançamento dos estudos dentro do âmbito divisional em que se integra. Os produtos básicos para onde se vira esta actividade são

- produtos químicos inorgânicos
- metais não ferrosos e minério de ferro
- derivados de minérios não metálicos

Para atingir os objectivos indicados o Órgão de Desenvolvimento realiza os necessários estudos prévios, ensaios laboratoriais e piloto, estudos de avaliação técnico-económica e trabalhos iniciais de lançamento dos projectos no referente a novos produ-

tos, novos processos de fabrico e novas unidades fabris. Do mesmo modo pode realizar, estudos prévios, ensaios, estudos de avaliação técnico-económica e trabalhos de lançamento no que se refere a melhorias, transformações e expansões de capacidade de unidades fabris existentes.

Para realizar a sua função o Órgão de Desenvolvimento segue normalmente a seguinte metodologia (referenciada já no segundo esquema visto atrás):

- Análise das novas oportunidades identificadas para desenvolvimento dos produtos ou actividades; sua selecção; planificação dos necessários estudos e ensaios
- Estudos prévios e ensaios para avaliação técnico-económica das novas oportunidades tendo em vista:
 - novos produtos
 - produtos de substituição
 - novas aplicações de produtos actuais
 - expansão de instalações existentes
- Coordenação de Estudos de Mercado a realizar por órgãos próprios da Empresa ou exteriores a esta
- Estudos de avaliação técnico-económica dos empreendimentos seleccionados a partir dos estudos prévios anteriormente definidos.
- Estudos vários para o lançamento dos projectos, tais como licenciamentos, elaboração de caderno de encargos, obtenção e cedência de «know-how», coordenação de estudos relativos ao plano de financiamento e a avaliação económica definitiva.

Só após a concretização desta série de estudos a Empresa fica com os elementos que lhe permitam a decisão de lançamento do projecto de investimento. Ao Órgão de Desenvolvimento compete ainda a formação do pessoal químico para a futura condução das novas fábricas e reciclagem do pessoal no activo.

Para a concretização das actividades descritas o Órgão de Desenvolvimento funciona por núcleos de Especialistas individualmente ou em grupos de trabalhos sob a responsabilidade de um Especialista Principal coadjuvado por outros Especialistas e Assistentes.

Como serviços de apoio e «staff» dispõe do Laboratório de Desenvolvimento, Formação de Pessoal e Serviços Administrativos. O organigrama que se segue mostra a constituição actual do Desenvolvimento.

4 — O LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO

Investigação passa pela Experimentação e por isso o Órgão de Desenvolvimento apoia-se no seu Laboratório para realizar esta parte das suas funções. De modo a responder às solicitações que assim lhe surgem o Laboratório de Desenvolvimento está, por sua vez, organizado em

- Laboratório de Ensaios
- Instalações Piloto

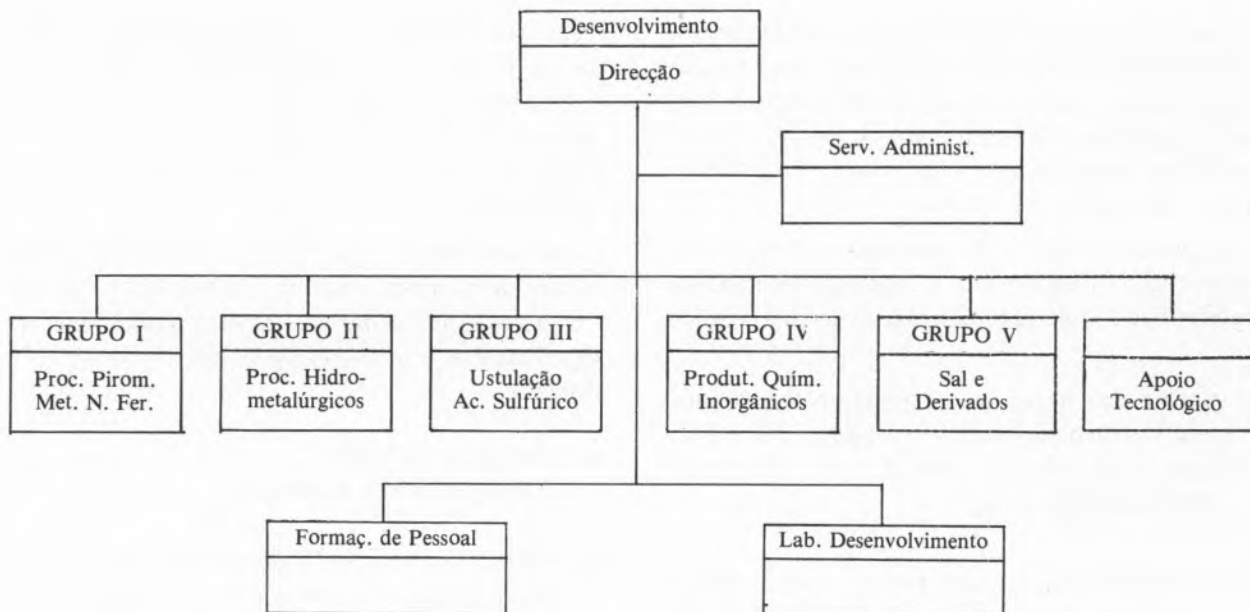
tendo como serviços de apoio

- Laboratório Analítico
- Oficina Mecânica

Os trabalhos que normalmente são cometidos ao Laboratório de Desenvolvimento incluem-se em domínios vários de pirometalurgia, hidrometalurgia, electrólise e tecnologia química. Para a concretização dessas tarefas o Laboratório de Desenvolvimento dispõe de potencial humano e de equipamento relativamente versátil que lhe permite montar pequenas instalações laboratoriais e piloto sem carácter permanente onde se realizam os necessários ensaios. Presentemente estão montadas três grandes instalações respeitantes a:

- tratamento de efluentes cianídricos
- tratamento de lamas de chumbo
- permuta iónica

e uma pequena instalação para a determinação da actividade de catalizadores de pentóxido de vanádio.



5 — A ANÁLISE INSTRUMENTAL COMO SUPORTE ANALÍTICO AOS ESTUDOS DO DESENVOLVIMENTO

Uma dificuldade muitas vezes sentida pelas pessoas que executam este tipo de trabalhos reside no controlo analítico dos ensaios. Como logicamente os ensaios intervêm sobre as variáveis do processo na busca de optimização das condições operatórias, o número total de ensaios pode ser elevado e como, por sua vez, os resultados desses ensaios são apreciados por análises químicas, chega-se a um estrangulamento do estudo resultante da morosidade que os métodos tradicionais implicam na análise. Como consequência é vulgar cair-se numa das duas situações igualmente indesejáveis

- programação de ensaios demasiado alargada provando-se mais tarde que desnecessariamente com os custos e atrasos inerentes.
- programação de ensaios cautelosa avançando por tentativas, isto é, aguardando os resultados de uma série de ensaios para programar a seguinte o que pode diminuir o número total de ensaios mas alonga muito o tempo de realização do estudo.

O Órgão de Desenvolvimento debruçando-se sobre este problema estudou as várias alternativas que hoje se colocam aos Laboratórios Analíticos no cam-

po da análise instrumental e optou pela instalação no seu laboratório de um espectrofotometro sequencial ICP. Trata-se de um monocromador que permite a escolha do comprimento de onda do elemento químico a analisar num domínio compreendido entre 1750 e 8800 Å. O sistema é automatizado pelo que a pesquisa das riscas espectrais e toda a condução das análises são efectuadas por um computador elemento a elemento conforme o programa introduzido no computador.

Analisar-se-ão, seguidamente, dois casos práticos sobre a evolução de estudos ocupando as potencialidades de Investigação/Desenvolvimento na DQIM.

6 — CASO 1 DESTRUIÇÃO DE SOLUÇÕES CIANÍDRICAS

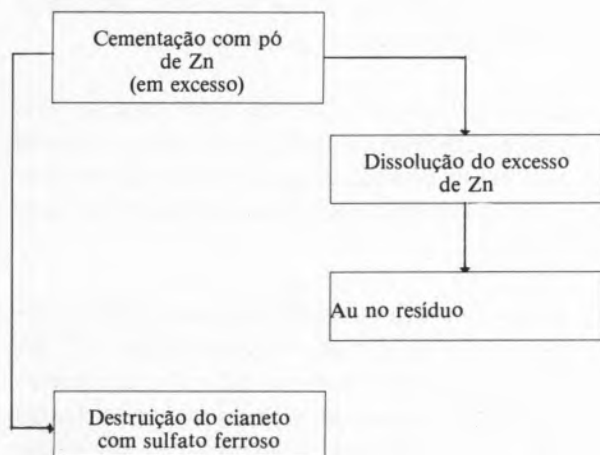
Determinada empresa com necessidade de proceder ao tratamento de soluções cianídricas, com teores de ouro entre 5 a 8 gr/l provenientes de banhos de galvanoplastia e de modo a que a recuperação daquele metal precioso fosse realizada em condições que não implicassem qualquer poluição, contactou com essa finalidade a Divisão Química Inorgânica e Metais. Foi, então colocado ao Órgão de Desenvolvimento o estudo do processo que técnica e economicamente fosse o mais viável para a recuperação do ouro contido pressupondo a destruição completa

do ião cianogénio em condições que eliminassem qualquer risco posterior de poluição.

Seguindo a metodologia habitual procurou-se na bibliografia o processo clássico de efectuar essa recuperação que como é mais ou menos do conhecimento geral se trata de uma cementação com pó de zinco para precipitar o ouro seguido do ataque do cianeto com sulfato ferroso até à formação do ferrocianeto férrico (o vulgar «azul da Prússia»).

As dificuldades de utilização de tal processo numa dimensão de 2000 litros por tratamento pressionaram a que se procurasse outro processo mais expedito, menos perigoso e mais rentável.

Esquemáticamente o processo era

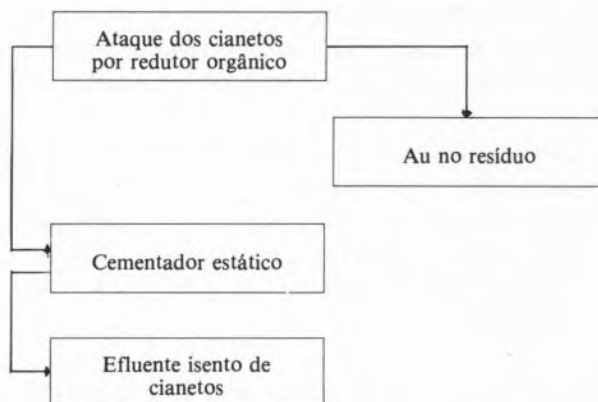


Para resolver o problema encaram-se como soluções possíveis e sucessivamente:

- a já citada cementação com pó de zinco que além das dificuldades resultantes da produção das lamas de azul da Prússia dava um rendimento à volta dos 90% que é considerado baixo para recuperação de ouro, e obrigava à utilização de um excesso de zinco com a consequente dissolução para isolar o ouro
- a cementação com carvão activado que suprimia já a operação de dissolução do excesso do reagente mas cujo rendimento obtido era inferior a 80%
- tentou-se a electrólise directa, impossibilitada pelo excesso de sais de sódio presentes na solução inicial

- finalmente tentou-se, e com êxito, a redução por um redutor orgânico, originando um processo cujo rendimento se situa actualmente nos 99,96% com a vantagem de decompor simultaneamente o ião cianogénio; tal processo foi objecto de patente e está na base da instalação construída para o tratamento de tais soluções.

Esquemáticamente o novo processo pode ser representado da maneira seguinte:



Algumas empresas com problemas de poluição resultantes da existência de efluentes cianídricos, têm recorrido ao Laboratório de Desenvolvimento que desde há cinco anos vem desta forma colaborando com essas empresas pela aplicação do mesmo processo agora para exclusiva destruição dos cianetos.

Nestes cinco anos trataram-se cerca de 30 000 litros de efluentes cianídricos de proveniências diversas o que representa, mesmo assim apenas um pequeno contributo na luta contra a poluição.

Por isso muito ainda se poderá fazer neste campo.

7 — CASO 2

TRATAMENTO DE UM SUB-PRODUTO PROVENIENTE DE INSTALAÇÕES DE PROCESSAMENTO DE CINZAS DE PIRITE

Em determinada fase dos processos de tratamento dos resíduos da ustulação da pirite fabrica-se um sub-produto sob a forma de resíduo de filtração com uma composição química e uma quantidade tais que o seu aproveitamento se torna imprescindível

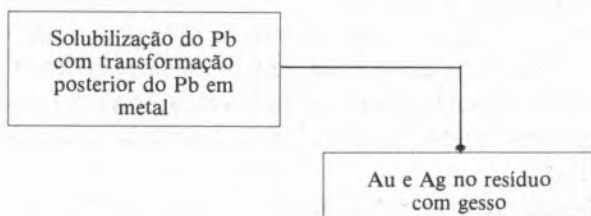
vel para a economia do processo. Com efeito a produção de tais resíduos é de cerca de 4000 t/ano quando em regime com uma composição da ordem de 58% de chumbo, 40 g/t de ouro e 1125 g/t de prata; o chumbo apresenta-se na forma de sulfato. Assim o problema proposto ao Orgão de Desenvolvimento era o de determinar o processo técnico para a recuperação dos três metais com rentabilidade aceitável.

Após estudo e ensaios de processos hidrometalúrgicos há muito descritos na literatura para casos aparentemente semelhantes verificou-se por considerações teóricas que não seriam estes processos os mais indicados pois consistiam em termos gerais, na

- dissolução do chumbo numa solução saturada a quente de cloreto de sódio e cloreto de cálcio o que pressupunha manterem-se insolubilizados no resíduo os metais preciosos em conjunto com o gesso resultante da precipitação dos sulfatos.

A presença deste gesso criava uma dificuldade adicional para a recuperação dos metais preciosos.

Esquemáticamente o processo era:

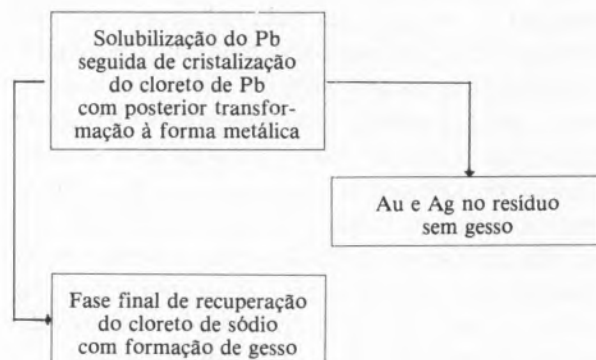


A alteração que imediatamente se impunha ao processo era evitar a formação do gesso nesta fase só o precipitando após a separação do resíduo.

Por força da alteração da composição da lixívia o produto de solubilização do chumbo deixou de ser o cloroplumbato de sódio para ser simplesmente o cloreto de chumbo que se solubilizaria numa solução altamente concentrada do cloreto de sódio a elevada temperatura. No resíduo ficariam os metais preciosos mas agora sem a presença incômoda do gesso.

O cloreto de chumbo teria de ser cristalizado e nas águas-mães desta cristalização se faria a recuperação do cloreto de sódio pela precipitação dos sulfatos como gesso.

Esquemáticamente o “novo” processo seria:

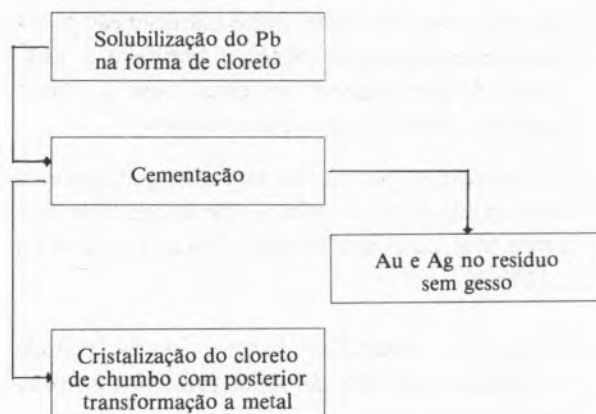


No entanto esta nova versão do processo ainda apresentava diversos inconvenientes bem patentes nos ensaios realizados e que levaram a introduzir novas alterações. Assim verificou-se que:

- era difícil fazer a filtração dos cloretos evitando simultaneamente a cristalização a menos que nos afastássemos da saturação à temperatura de trabalho com perdas evidentes no rendimento.
- surgia uma ligeira solubilização dos metais preciosos que apareciam em quase todas as frações que se iam separando (soluções de cloretos e sulfatos, águas de lavagem) criando baixas sensíveis na ulterior recuperação desses metais preciosos.

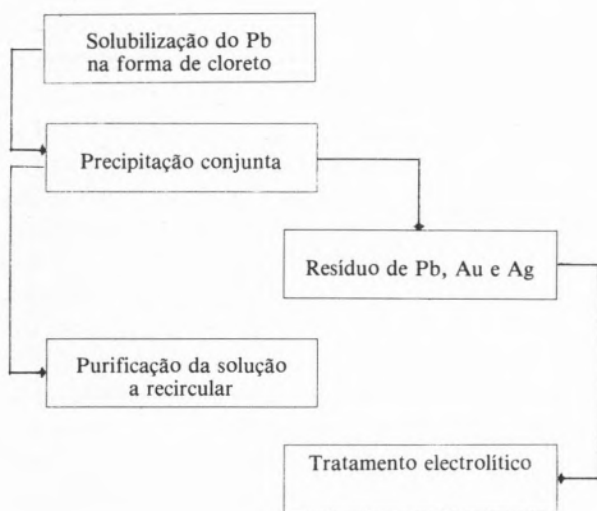
Esta situação originou uma terceira versão do processo em que se procurou evitar a dispersão dos metais preciosos e para isso introduziu-se uma fase de cementação após a solubilização do chumbo.

Esquemáticamente a terceira versão era:



Apesar das melhorias conseguidas subsistia a dificuldade do manuseamento de soluções saturadas de cloreto de chumbo a elevada temperatura com riscos de cristalização nos vários componentes do equipamento.

No intuito de evitar esta situação e otimizar energeticamente o processo incidiu-se o estudo sobre as condições da precipitação tendente a conseguir a precipitação conjunta dos três metais. Isso levou ao esquema da quarta e última versão.



Este esquema permitiu a concepção do diagrama linear que serviu de base à construção da instalação piloto onde se realizaram os ensaios que levaram ao estudo de avaliação técnico-económica permitindo a concretização do empreendimento e o tratamento completo no país de mais um sub-produto proveniente da pirite.

Podem assim recuperar-se
 2300 t de chumbo/ano
 150 kg de ouro/ano
 4300 kg de prata/ano.

8 — CONCLUSÃO

O objectivo central que se procurou atingir na exposição que acabamos de apresentar era duplo.

Por um lado a apresentação, embora sumária, de como é encarada na QUIMIGAL particularmente na Divisão Química inorgânica e Metais a Investigação/Desenvolvimento e através de alguns exemplos concretos ilustrar as suas potencialidades; por outro lado a ambição de deixar algumas pistas que pudessem contribuir como pontos de reflexão sobre a problemática da Investigação na Indústria. Julgamos ter deixado abertas as seguintes pistas para essa futura reflexão.

- o conceito diverso de Investigação que não deve impedir a mútua compreensão das mentalidades científica e industrial.
- a questão posta perante a Indústria de subsidiar a investigação: uma necessidade sentida ou uma contingência a tentar evitar?
- o interesse, mesmo a nível nacional, que o incremento possível e sempre desejável de uma colaboração entre os Organismos Oficiais (Universidades e outros) e as Empresas Industriais no campo da Investigação aplicada, colaboração susceptível de otimizar o aproveitamento dos respectivos recursos e potencialidades.



5.º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA. INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO — LIGAÇÕES COM A INDÚSTRIA

(*) Professor Catedrático da Universidade do Minho. Director, em comissão de serviço, do Instituto de Tecnologia Industrial do Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial.

Nos últimos anos tem havido um acentuado interesse nas relações entre a Universidade e a Indústria, no domínio da Química, de que uma das mais importantes manifestações foi o Simpósio Internacional sobre “Interacções Universidade-Indústria em Química”, realizado em Toronto, em Dezembro de 1978 sob a égide da UNESCO: uma bibliografia então distribuída da literatura recente listava já mais de 340 referências relevantes para aquele tema. Não é surpreendente esta crescente reflexão sobre as formas de colaboração entre os centros de geração do saber e de formação de quadros altamente qualificados e as fontes produtivas onde aquele saber se aplica e estes quadros o exercem. Na realidade a crescente interdependência entre o sistema produtivo e o sistema de criação e transmissão do saber, pelo menos no âmbito da ciência e da tecnologia, resultante da própria evolução da sociedade moderna, tem levado os governantes e os parceiros daquele binário a debruçarem-se sobre os esquemas e metodologias que potenciem aquelas relações e maximizem a qualidade e a quantidade do resultado dessas mesmas relações.

É certo que a interacção entre a Universidade e a Indústria se processa em duas frentes — ensino e investigação — e que, no que concerne a investigação, o relacionamento da indústria não é apenas com as instituições de ensino superior. Não resisto, neste contexto, a citar e resumir a caracterização do perfil de um gestor de investigação feita num artigo publicado no “Chemical Engineer” de Janeiro de 1982. Segundo o autor o gestor de investigação tem de ser um homem de negócios, um missionário, um general, um jogador, um atleta, um profeta, um linguista e um psicólogo.

Um homem de negócios, porque tem de lutar por uma fatia de um bolo financeiro para o qual há outros usos de aparente maior rendibilidade e mais segura aplicação; a sua situação é particularmente mais fraca quanto mais débil for a situação económica, pois que em tal circunstância o que se poderia chamar alimento para o espírito é preterido ao alimento para o corpo. Bem clama o investigador que nem só de “pão” vivem as instituições: infelizmente, a prática mostra que, em muitos casos, é mesmo isso que acontece.

Neste ponto, o gestor de investigação tem de desempenhar um papel missionário, ou seja, tem de converter os infiéis à religião da investigação, normalmente pela promessa da plena felicidade futura e de um paraíso de que serão excluídos os descrentes, os

que só vêem a realidade com olhos mundanos. Se a força da sua persuasão levar ao financiamento de um grande projecto de investigação normalmente concebido com seus colaboradores militantes da I&D — projecto que será ao fim e ao cabo, a sua finalidade — terá ainda de convencer os incrédulos pagãos, ou melhor, os seus chefes, a investir durante alguns anos nesse projecto em detrimento de outras operações de rendibilidade mais imediata e segura. A sua estimativa do tempo ao fim do qual os fluxos monetários passam a ser positivos não pode ser demasiado longo — um paraíso longínquo não atrai os potenciais convertidos — nem demasiado curto por perder então a indispensável credibilidade.

Por outro lado, o gestor de investigação, se teve êxito nesta acção missionária, não poderá consagrar os recursos de que dispõe inteiramente a este tipo de projectos não só por óbvias razões financeiras, mas também pelo risco que lhes está associado. Terá pois que considerar, em paralelo com aquela investigação de tipo ofensivo outra de carácter defensivo, caracterizada por trabalhos de incidência a mais curto prazo, ou mesmo tarefas mais triviais, que lhe são solicitadas por outros grupos da organização colocados mais perto das fontes de lucro. O gestor de investigação tem assim necessidade de conduzir as suas hostes como um general num campo de batalha, de modo a assegurar um equilíbrio entre as operações estratégicas de maior envergadura e de natureza ofensiva e as operações táticas de natureza mais defensiva e exigindo menor volume de recursos. Nestas operações e nomeadamente nas primeiras, poderá ser aconselhável o recrutamento de mercenários, em particular se possuírem conhecimentos e/ou equipamentos especializados não existentes na organização; em geral a rendibilidade de um tal recrutamento é tanto maior quanto maior for a particular especialização desejada e diminui com o aumento da duração do contrato.

Se bem que o equilíbrio entre os grandes e os pequenos projectos dependa da ciência e tecnologia relevantes e dos fundos disponíveis, o gestor de investigação terá sempre que, na constituição da sua carteira de projectos, se comportar como um jogador visto que terá, por serem os recursos limitados, de apostar em determinados projectos em detrimento de outros. É verdade que para esta selecção pode utilizar mecanismos e técnicas que lhe permitam reduzir a margem de risco, mas será finalmente confrontado com um leque de possibilidades, não

podendo basear a sua decisão senão na sua experiência e intuição.

Nesta decisão o factor tempo é um parâmetro importante porque normalmente o gestor de investigação tem de competir com outros grupos. Não interessa apenas chegar a resultados rendíveis: é também necessário obtê-los antes dos restantes competidores. Assim, tal como um atleta numa pugna desportiva gradua o seu esforço de modo a atingir o fim da prova na posição de vencedor, ele tem de afectar os recursos disponíveis aos diferentes projectos de modo a que o esforço consagrado a cada um não tenha sido feito em vão.

Esta pugna tem porém uma faceta que está geralmente ausente de uma corrida ou de outra prova atlética: é que o progresso dos competidores não é frequentemente conhecido ou então só vagamente vislumbrado. É como participar numa corrida sem se saber exactamente qual a posição dos adversários. Assim o gestor de investigação tem que ter também as qualidades de um profeta, pois não lhe interessa investir recursos num projecto que esteja condenado ao insucesso. O problema é singularmente delicado no caso de projectos de envergadura em relação aos quais há que decidir, em certos instantes, se o investimento incremental futuro pode ainda salvar o projecto ou se é preferível, pura e simplesmente, perder o considerável investimento já feito. O dilema surge não só por força da competição exterior, mas também por dificuldades inesperadas surgidas no decorrer da investigação ou surpresas de índole negativa que a própria investigação revelou. A decisão afigura-se ainda particularmente difícil pelo facto de o gestor ter sido o ardente missionário que logrou convencer os recalcitrantes e/ou os companheiros a encaminharem-se para a terra prometida e se ver na contingência de lhes anunciar que terão novamente de vaguear pelo deserto.

No exercício deste dom profético, o gestor da investigação recebe sinais de várias origens, a maior parte oriundas do seu próprio grupo, sinais que revestem a forma de conselhos expressos em linguagens por vezes bastante diferentes. Acresce que a maioria, senão a totalidade dos projectos em curso são interdisciplinares, envolvendo disciplinas muito diferenciadas, tornando-se imprescindível fazer a “tradução” das várias opiniões para os restantes membros do projecto. Para resolver este duplo problema de comunicação, o gestor da investigação terá que desempenhar o papel de um linguista, asse-

gurando a “transdução” das várias mensagens que cruzam o ambiente de um projecto de investigação. A mera descodificação e recodificação destas mensagens não é no entanto suficiente. O gestor de investigação tem de saber interpretar correctamente não só os juízos que lhe são transmitidos, mas também as próprias mensagens técnicas que não se circunscrevem a uma simples enumeração factual mas contêm naturalmente erros e preconceitos próprios da natureza humana. Tem de assumir aqui a dimensão de um psicólogo e conhecer bem os membros do grupo, a fim de poder detectar se os inevitáveis surtos de optimismo ou pessimismo de cada um constituem reacções objectivas aos resultados que se vão obtendo ou se são aumentados ou deformados por preconceitos individuais desproporcionadamente ao significado real daqueles estímulos.

Já provavelmente adivinharam que o autor do artigo cujas ideias acabo de transmitir é um investigador industrial: trata-se de S.P.S. Andrew, investigador senior da Agricultural Division da I.C.I. O que o artigo tem de fascinante é o de descrever de uma maneira precisa, embora caricatural, todo o drama da investigação aplicada. Com efeito, para a prática da investigação aplicada requerem-se simultaneamente as seguintes qualidades:

- Sensibilidade aos aspectos comerciais;
- Entusiasmo e fé nas potencialidades da investigação aplicada;
- Flexibilidade no desempenho das funções;
- Capacidade para assumir riscos;
- Sensibilidade ao factor tempo;
- Frieza na avaliação do andamento dos trabalhos;
- Capacidade de comunicação;
- Capacidade de integração em grupo.

Algumas destas qualidades são evidentemente partilhadas em maior ou menor grau por investigadores praticando investigação fundamental ou outras actividades de investigação próximas da investigação aplicada, mas a compreensão das exigências que nesta concorrem é importante para o bom funcionamento das ligações com a indústria no contexto da investigação.

Talvez tivesse sido preferível nesta análise designar as ligações em estudo por ligações com o sistema produtivo em vez de ligações com a indústria. Na realidade, as relações internas, descritas por Andrew no seu artigo, entre um departamento industrial de I&D e outros departamentos da mesma firma evidenciam dificuldades e problemas que não serão diferentes dos que existirão entre a firma e

instituições de investigação exteriores. As considerações que se seguem, inspiradas nos trabalhos do Simpósio Internacional realizado em Toronto e de um Seminário Regional Europeu dedicado ao mesmo tema e realizado em Lisboa em Dezembro de 1979 também sob a égide da UNESCO, debruçam-se predominantemente sobre as interacções Universidade-Indústria, sendo posteriormente abordadas as relações da indústria com outras instituições de investigação.

Ocorre novamente interrogarmo-nos porquê toda esta preocupação, todo este empenho no desenvolvimento das ligações entre as instituições de ensino superior e o sector produtivo de uma nação? É um fenómeno relativamente novo, sabendo-se que, pelo menos em alguns países, tem havido intensa e frutífera cooperação entre Universidades e firmas industriais desde há já bastante tempo, embora de facto e globalmente a indústria tenha encarado a Universidade como uma fábrica de pessoal qualificado e esta não tenha ansiado especialmente por um envolvimento com os problemas da indústria.

Sem querer parecer demasiado cínico, diria que a explicação profunda para este interesse é sobretudo de ordem pragmática, e está intimamente ligado com o importante papel da ciência e tecnologia no desenvolvimento económico da sociedade contemporânea.

Por um lado, o sector produtivo e o governo, conscientes desta importância e atendendo aos crescentes custos com o ensino superior pretendem sacar o máximo proveito das potencialidades da Universidade onde, por natureza, diria por definição, existe uma notável concentração de talento, e tendem portanto a exercer pressão sobre a instituição no sentido de encaminhar os seus programas de investigação para objectivos de rentabilidade mais evidente e de índole menos especulativa. Por seu turno a Universidade vendo diminuir a fracção do seu orçamento consagrada à investigação, por força da sua própria expansão mas também devido a uma recessão económica generalizada, tende a procurar conseguir o necessário investimento — e até a cobertura de determinadas despesas de funcionamento — junto dos presumíveis clientes.

(Em Portugal por razões de todos conhecidas — uma maior assimetria na distribuição do talento e uma dotação abaixo do nível de sobrevivência orçamental para as Universidades — o interesse comum nesta confluência é ainda mais acentuado).

Como tem sido largamente discutido, este casa-

mento Universidade-Indústria suscita dificuldades, resultantes das diferentes perspectivas e mesmo finalidades da investigação que o sector produtivo pretende, essencialmente aplicada, e aquela que a Universidade necessita para bem cumprir as suas funções. Um envolvimento desregrado e acrítico poderia mesmo conduzir a situações graves, nomeadamente a degradação da instituição universitária na sua dimensão integral, uma das razões que esteve na base, como é sabido, da célebre crise académica da década de 60 nascida nos Estados Unidos. Em termos simbólicos, corre-se o risco de matar a galinha dos ovos de ouro.

Não me proponho discutir estes aspectos o que daria de resto para uma longa discussão, e refiro-os apenas porque constituem um condicionalismo real, omnipresente nos modos de ligação entre a Universidade e a Indústria que a seguir procurarei enumerar. Antes de o fazer, lembro ainda que a Universidade dispõe de outros canais de diálogo com o sector produtivo — e de serviços — que reflexa ou deliberadamente podem potenciar a colaboração em investigação, objecto das presentes considerações: esses canais são os programas de ensino e de permuta de pessoal qualificado.

Relativamente poucos mecanismos têm sido ensaiados e são praticados para estimular a investigação cooperativa que referirei sem a preocupação de os hierarquizar numa escala de valor.

Um deles, é a clássica consultadoria individual, que, pelo menos em Portugal, tem revestido um amplo espectro de formas, desde a mais pura em que o professor docente universitário consome algumas horas por semana na firma interessada até à situação em que o docente é de facto empregado da empresa e vai algumas horas por semana à Universidade, não sendo possível discernir se ele é consultor na indústria ou se é consultor na Universidade.

A consultadoria na sua forma ortodoxa é normalmente encorajada ou até obrigatória (como pelo menos em algumas Universidades americanas) e pode ter um efeito catalizador na promoção da investigação cooperativa: representa sempre um veículo de melhor compreensão entre a Universidade e a Indústria e permite a alguns membros daquela sentirem o meio industrial e as respectivas regras de jogo, o que permitirá aos consultores, se tiverem essa apetência, gisarem projectos de investigação com relevância prática.

A forma recíproca de consultadoria, ou seja a figura do docente em tempo parcial poderia contribuir

notavelmente para uma investigação simultaneamente de interesse para a Universidade e para a Indústria se esse docente orientasse doutorandos ou mesmo teses de mestrado. Conheço um caso, numa Universidade britânica, em que um dos docentes tinha tal estatuto e orientava projectos de investigação e certamente que haverá vários outros semelhantes no Reino Unido e em outros Países.

Um outro mecanismo que só superficialmente se pode considerar análogo ao anterior é do contacto pessoal. Aqui o universitário serve-se do seu prestígio — e/ou do seu grupo, departamento ou escola — e também dos seus conhecimentos pessoais para conseguir apoios, financiamentos e ideias. É um mecanismo que se tem revelado assaz eficaz, o que não provocará surpresa se se recordar a situação ímpar da Universidade para uma acção deste tipo. Com efeito a maior parte dos administradores, dos gestores e dos quadros superiores das empresas são oriundos das Universidades onde viveram por dentro os seus departamentos e conviveram com os seus mestres, conhecendo bem os recursos daqueles e as qualidades destes. Pela mesma razão o mecanismo inverso também propicia à Universidade abordagens do exterior e “encomendas” de investigação em termos específicos.

Exemplos de modalidades mais formais — e institucionais — de contacto são os chamados agentes de ligação (liaison officers) ou centros de ligação (liaison centers): a ideia subjacente a este mecanismo é, na sua concepção mais simples, de dispor de um ou mais profissionais que se dediquem inteiramente à missão de divulgar as potencialidades da Universidade e angariar solicitações do exterior para utilização dessa capacidade em recursos humanos e/ou materiais libertando desta forma os docentes e investigadores destas operações de contactos. Na sua expressão mais evoluída este corpo de profissionais constitui-se em Centro e veste abertamente a pele de um departamento de marketing da Universidade. Há também exemplos de “liaison officers” na indústria com o objectivo específico de assegurar contactos com a Universidade.

O mecanismo mais sofisticado é porém sem dúvida a fórmula da criação de uma associação ou mesmo de uma firma afiliada da Universidade, possivelmente sem fins lucrativos, dela dependente mas com personalidade jurídica e total autonomia administrativa e financeira. Há vários exemplos, mormente nos países industrializados, desta forma que chamaria agressiva-de ligação ao exterior, de que me apraz

referir, por se verificar num pequeno país: a Universidade de Trondheim com a sua Sintef. Neste esquema o trabalho menos nobre de conseguir contratos de investigação é deixado à firma que depois os executa por meio ou pelo menos sob a orientação dos universitários: assim se consegue em princípio um fluxo de temas de investigação e de recursos materiais que podem deixar na instituição um considerável valor residual.

Todos estes modelos são variantes mais ou menos formais, em maior ou menor escala, de formas institucionais de ligação da Universidade à Indústria e vice-versa. Todas elas têm um traço comum, a saber que constituem elas próprias canais de comunicação que procuram transmitir e receber a maior quantidade de informação compatível com os meios disponíveis, como metodologia por excelência para a concretização de uma investigação cooperativa nas suas várias modalidades: projectos conjuntos, investigação por contrato, transferência de tecnologia, supervisão de investigação e consultadoria especializada. Esta afirmação é sem dúvida uma trivialidade, contudo infelizmente muitas vezes esquecida ou quiçá ignorada.

Antes de considerar mecanismos interinstitucionais, faria referência a mecanismos indirectos de promoção da colaboração na investigação. Dos mais simples, muitos deles são correntes, como estágios na indústria, frequência por técnicos da indústria de cursos de pós-graduação, cursos de actualização ou reciclagem, seminários, colóquios, congressos, encontros (como este!), e outros são menos frequentes, mas dignos de maior atenção, como a co-utilização de aparelhagem científica e o intercâmbio de técnicos e cientistas. Existem também exemplos de mecanismos destinados a estimular a investigação cooperativa como por exemplo os programas CAPS (Cooperative Awards in Pure Science) e CASE (Cooperative Awards in Science and Engineering) em Inglaterra, cuja contrapartida, embora de maneira não tão explícita, têm sido em Portugal os contratos-programa financiados pela JNICT. Neste contexto cabe uma grande responsabilidade aos organismos que concedem subsídios para investigação. A acção das Associações profissionais, das Sociedades científicas pode ser extremamente importante por constituírem plataformas de encontro entre os investigadores das várias instituições onde se pratica investigação. À iniciativa já referida da organização de encontros técnicos e científicos, podem juntar-se a publicações de revistas, o patrocínio

de cursos avançados e a formação de grupos de trabalhos mixtos ou comissões "ad hoc" para o estudo de temas de interesse para a indústria.

Outro tipo de organizações que podem dar um contributo de relevo para o fomento das ligações da Universidade e de outras instituições com a indústria em investigação são as Associações Industriais, com ou sem unidades de pesquisa próprias. Pela celebração de contratos de investigação sobre temas de interesse comum que não colidam com a competitividade específica entre as suas associadas, estas Associações podem promover valiosa transferência de tecnologia: no caso de pequenas e médias empresas esta poderá ser mesmo a única via de acesso a um efectivo progresso tecnológico que lhe permita sobreviver nos mercados internacionais.

Nesta breve enumeração de mecanismos indirectos deixei para o fim as instituições de investigação industrial estatais que justificam um tratamento um pouco mais detalhado. Por um lado também se põe para elas a problemática da ligação com a indústria no seu foro próprio; por outro podem e devem desempenhar um importante papel de charneira na ligação entre a Universidade e a Indústria e portanto põe-se-lhes também uma outra problemática: a da ligação com as Universidades.

As instituições de investigação industrial estatais não são intrinsecamente diferentes dos departamentos de I&D de firmas industriais: os seus clientes, em vez de serem uma particular firma e um conselho de administração passam a ser a indústria em geral e o governo. Tal como um departamento de I&D na indústria, praticam essencialmente investigação aplicada e assistência com todas as implicações que tal acarreta e que foram ilustradas no início destas considerações, em particular no que respeita às relações endógenas e exógenas. Apresentam porém algumas semelhanças com as Universidades, na medida em que devem também fazer investigação fundamental, embora em menor grau, na medida em que tem normalmente responsabilidades de formação e na medida em que não estão dentro das empresas industriais. Também sobre elas, como nas Universidades, pode pender o perigo da degenerescência, que se pode manifestar por um exagerado empolamento da função de assistência ou por uma crescente devoção à investigação especulativa, divorciada dos interesses da indústria. Assim, a maior parte das considerações tecidas a propósito das Universidades aplicam-se "mutatis mutandis" às instituições de investigação industrial estatais,

como um TNO na Holanda ou o LNETI em Portugal, incluindo as respeitantes aos mecanismos de ligação com a indústria, com a possível excepção da consultadoria, por razões de ordem ética, e com a outra excepção do modelo de uma firma afiliada porque seria um contra-senso. Haverá, é claro, algumas diferenças de grau: por exemplo, modernamente a maior parte das instituições de investigação industrial estatais tem um departamento de marketing que é a contrapartida do Liaison Center na Universidade.

Não será demais, nesta altura, insistir no papel decisivo que estas instituições têm no carreamento de projectos de investigação para a Universidade assim como no encorajamento de projectos conjuntos, envolvendo os três parceiros interessados (ou dois deles).

Usando mais uma vez uma imagem simbólica, é importante que na complexa rede de relações Indústria-Universidade-Instituições de Investigação Estatais estas entidades se não comportem como o clássico triângulo amoroso, com as suas infidelidades, ciúmeiras, zangas e até assassínios, mas sim como os felizes membros de um harmonioso "Menage à trois".

Uma análise semelhante se poderia aplicar às instituições de investigação industrial não estatais mas sem fins lucrativos, mas só parcialmente seria válida para entidades de investigação industrial com fins comerciais.

Retomando a questão dos mecanismos de ligação com a indústria, resta mencionar os mecanismos interinstitucionais em que as organizações se interpenetram por forma adequada. Os modelos mais conhecidos são:

(i) A associação formal sob a forma de uma entidade cuja finalidade é prosseguir objectivos comuns e desenvolver a cooperação. Como exemplo de ligação formal deste tipo entre a Universidade e Indústria podem citar-se certas Fundações, como a Fundação Indústria-Universidade (Bélgica) e, salvo erro, alguns Patronatos em Espanha.

(Há pelo menos um exemplo de uma associação deste tipo em Portugal: o INESC, que é uma associação da Universidade Técnica de Lisboa com os CTT).

De associação análoga envolvendo o Estatuto e a Indústria constituem exemplo as Research Associa-

tions em Inglaterra e os Centros Tecnológicos em Portugal.

(ii) A participação formal de elementos da indústria em conselhos consultivos ou mesmo órgãos de gestão da instituição de investigação.

Este último modelo não está aparentemente muito generalizado, embora já se pratique há muito tempo em Universidades e outras instituições, ao nível de órgãos responsáveis pela política da instituição. A adopção deste modelo na variante de conselhos consultivos conduziu a um êxito espectacular na dinamização da investigação industrial na Noruega. Existe em Portugal pelo menos um conselho consultivo deste tipo, de que tenho experiência directa: foi criado em 1981 na Companhia Nacional de Petroquímica, nele participando professores das Universidades portuguesas.

Pessoalmente, entendo que a adopção deste modelo, ainda que a título experimental, deveria generalizar-se dadas as excelentes potencialidades que oferece. Com efeito, e nem sequer discorrendo sobre a possibilidade de uma gestão mais esclarecida, a participação em tais conselhos permite aos membros exteriores à instituição onde eles funcionam um conhecimento muito mais vivo e directo dos seus problemas, condicionalismos e virtualidades; estes órgãos asseguram também um canal de comunicações sempre disponível e uma troca de informações praticamente automática.

Curiosamente, algumas das reacções que conheço a esta forma institucional de cooperação são francamente negativas, mesmo quando ela segue o figurino mais débil, ou seja o de conselho consultivo: como já se aludiu, a argumentação gravita, por parte dos universitários à volta dos perigos de corrupção no sentido do Universitário se desviar da pureza dos seus objectivos, e por banda dos investigadores aplicados na visão acadêmica que poderia contaminar as suas instituições, neste caso, ao invés, ou seja levando-a a desenvolver investigação desligada das necessidades da indústria. Adivinha-se nos membros da indústria alguma reserva, nomeadamente no que respeita ao sentido pragmático dos outros potenciais interlocutores e à sua sensibilidade às cruas realidades económicas.

Correndo embora o risco de ser injusto, suspeito que tais considerações não são mais que o manto encobrindo o receio de invasão de feudos cuidadosamente mantidos e encorajados pelo natural conservadorismo da natureza humana. Se tal é o caso

não posso deixar de apelar para que em cada parceiro destas lides tais preconceitos sejam derrubados, como a maneira mais eficaz de estimular a dinâmica da investigação na sua e nas outras instituições e, em resultado, criar condições para a constante expansão das suas próprias actividades.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.P.S. ANDREW, "The Research Manager", *The Chemical Engineer*, n.º 376, 14-16 (1982).
- [2] Proceedings of the UNESCO International Symposium on University-Industry Interactions in Chemistry, Toronto, December 1978.
- [3] Report of the UNESCO European Regional Seminar on University-Industry Interactions in Chemistry, Lisbon, December 1979.

MARIA INEZ VALENTE SOARES FLORÊNCIO

Investigadora Coordenadora, Directora
do Departamento de Tecnologia
de Indústrias Químicas do ITI/LNETI

MARIA VITÓRIA VASCONCELOS PINHEIRO

Investigadora Principal, Directora
do Departamento Central
de Estudos e Análises Industriais do ITI/LNETI



ACTIVIDADES DE APOIO À INDÚSTRIA — EXPERIÊNCIA DO LNETI NO DOMÍNIO DA QUÍMICA

Apresenta-se uma descrição sumária das actividades do LNETI, no domínio da Química, executadas com o objectivo de apoiar a Indústria Nacional.

Enumeram-se as estratégias actuais desse apoio e definem-se as perspectivas futuras.

Faz-se uma análise do trabalho realizado em 1979, 1980 e 1981, desenvolvendo-se mais pormenorizadamente o que se refere a 1981 e aos projectos de investigação aplicada mais pertinentes na área da Química Industrial.

Comunicação convidada apresentada ao 5.º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, Abril de 1982, Porto.

1 — INTRODUÇÃO

O Decreto-Lei n.º 548/77, de 31 de Dezembro, que criou o Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (LNETI) determina que nele fiquem concentrados os numerosos laboratórios de apoio aos diferentes sectores industriais existentes no Ministério da Indústria e Tecnologia. Tal veio a verificar-se com uma única excepção — os laboratórios do sector de geologia e minas.

O Decreto-Lei n.º 361/79, de 1 de Setembro, apresenta a Lei Orgânica do LNETI e define as suas atribuições nas diferentes áreas.

1.1 — ATRIBUIÇÕES NA ÁREA DA QUÍMICA

Como atribuições gerais compete ao LNETI (art.º 4.º do Decreto-Lei n.º 361/79):

- a) Promover e realizar I&D de acordo com os objectivos fixados no Plano para os sectores industrial e energético.
- b) Contribuir para a formulação e para a execução da política industrial e energética do País.
- c) Contribuir para o desenvolvimento tecnológico e industrial, tendo em vista o aumento da competitividade das nossas produções.
- d) Desenvolver acções de inovação, assistência e apoio tecnológico conducentes à criação, melhoria e desenvolvimento das empresas e dos produtos industriais.
- e) Promover e realizar o apoio técnico aos processos de transferência de tecnologia, assegurar a realização de acções de formação e organizar e coordenar a informação técnica tendo em conta os interesses das empresas industriais e dos diferentes serviços do Ministério.

No domínio da Química a competência do LNETI envolve:

- a) a realização de análises e ensaios de produtos, a investigação e desenvolvimento de métodos de análise química, física, biológica e instrumental e a assistência e o apoio tecnológico nos domínios do controlo e tratamento de efluentes fabris, da corrosão e protecção de materiais e do aproveitamento de resíduos industriais;
- b) a investigação e o desenvolvimento, a análise experimental relacionada com as transferências de

tecnologia e a assistência e o apoio tecnológico para os sectores de produtos naturais, da química fina e das indústrias químicas transformadoras.

1.2 — *ESTRATÉGIA DO APOIO À INDÚSTRIA EM TERMOS ACTUAIS E FUTUROS*

As áreas em que se realiza o apoio à Indústria são diversificadas assim como o tipo de apoio que depende, em grande parte de se tratar de PME's ou de grandes empresas.

1.2.1 — ÁREAS DE APOIO À INDÚSTRIA

— *Assistência tecnológica* — promoção da utilização mais adequada das matérias-primas, melhoria dos processos de fabrico, economias energéticas, matérias-primas alternativas, utilização de formas de energia renováveis, etc.

— *Promoção da qualidade dos produtos* — realização de ensaios e análises correntes, controlo de produção, certificação de qualidade (por delegação da DGQ), apoio à normalização de produtos e de técnicas analíticas, etc.

— *Formação tecnológica* — através da concessão de estágios e da realização de cursos.

— *Informação técnica* — promoção da difusão de informação para a indústria e publicação de trabalhos na correspondente área de interesses.

— *Investigação aplicada* — coordenação e execução de programas e projectos de I&D, visando os objectivos fixados pelo Ministério; promoção e realização de projectos de investigação directamente relacionados com o desenvolvimento industrial, em ligação com a Indústria ou outros organismos de I&D. Colaboração em projectos de investigação de ponta, em associação com outros organismos.

1.2.2 — TIPOS DE APOIO À INDÚSTRIA

— *Pontual* — resposta a solicitações pontuais postas directamente pelas empresas ou por intermédio de outros organismos nomeadamente IAPMEI, DGI e DGQ. Traduz-se normalmente em análises e ensaios correntes, assistência tecnológica, informação técnica e estágios.

— *Integrado, em colaboração com outros organismos* — apoio incluído em programas de coope-

ração fundamentalmente com IAPMEI, a DGQ, a DGI, etc.

— *Avenças* — apoio prestado de uma forma sistemática, sobretudo em assistência tecnológica e em análises e ensaios correntes, cujo pagamento mensal é sujeito a actualizações periódicas. A avença cobre a parte fixa dos custos sendo toda a despesa suplementar cobrada ao cliente.

— *Acordos, contratos-programas, convénios* — formas de apoio à Indústria através de cooperação entre o LNETI e a própria Indústria (empresa, grupo de empresas, Associações Industriais) que abrangem:

— *Os acordos e convénios* de uma maneira genérica, várias áreas de cooperação (assistência tecnológica, formação e informação técnica) e

— *Os contratos-programa* normalmente projectos de I&D bem definidos que podem incluir outros parceiros ou do próprio Ministério ou da Universidade.

O documento base assinado entre os parceiros define as áreas de cooperação e os deveres e direitos de cada um sendo de imediato nomeada uma Comissão Coordenadora (1 representante de cada um dos signatários) que prepara o plano de actividades anual e o respectivo financiamento. No contrato-programa o trabalho é encomendado ao LNETI com base num orçamento previamente apresentado ao cliente, sendo o programa de trabalhos e a respectiva planificação temporal acordados com este.

1.3 — *PERSPECTIVAS DO APOIO À INDÚSTRIA*

Na área do apoio à Indústria Química tem o LNETI desenvolvido prioritariamente os seus serviços no âmbito das análises e ensaios correntes, da assistência tecnológica e da formação, de uma forma pontual. Desde meados de 1980, e mercê de um esforço de melhoria sobretudo das condições de trabalho, as actividades do tipo integrado, por avenças e mediante vários géneros de acordos, têm-se desenvolvido a um ritmo crescente. As perspectivas neste domínio são muito boas uma vez que as novas instalações entrarão em funcionamento no decorrer do ano de 1983 o que conferirá, aos Departamentos respectivos, boas condições de tra-

balho. Durante os dois últimos anos têm sido concentrados esforços na selecção, admissão e formação de pessoal e na aquisição de equipamento.

1.3.1 — PEQUENAS E MÉDIAS EMPRESAS INDUSTRIAIS

O apoio às PME's tem sido sujeito a um regime especial em que a maior parte das acções são realizadas a título gratuito ou a preços baixos no sentido de promover, junto daquelas empresas, a utilização de serviços de análises e ensaios correntes, assistência tecnológica e formação. Na maioria dos casos, após um certo número de acções já é possível obter da parte das empresas, solicitações directas nas várias áreas e conseguir até acções cooperativas abrangendo várias empresas com problemas comuns. Neste domínio a cooperação com o IAPMEI tem sido intensa.

Centros Tecnológicos

A criação de centros de apoio à Indústria nos domínios da Tecnologia (controlo de qualidade e normalização, assistência tecnológica, etc.) foi estudada no ex-INII tendo-se atingido o ano 1974 com 3 destes centros em arranque: Metal, Madeira e Cerâmica. O processo parou e foi retomado já pelo LNETI no sentido de, caso a Indústria tome iniciativas neste campo, o Estado poder, através do nosso Organismo e do IAPMEI, dar um impulso à criação de Centros Tecnológicos mediante mecanismos a acordar e o estudo dos estatutos a ser adoptados pelos Centros. Este trabalho tem sido realizado em colaboração com o IAPMEI nada se tendo concretizado ainda no domínio das Indústrias Químicas.

Unidades Tecnológicas de Apoio

O LNETI tem porém desenvolvido, integradas em diversos Departamentos, unidades tecnológicas de apoio à Indústria, podendo destacar-se na área da Química as de Tratamento de Efluentes, Corrosão e Protecção de Materiais, Madeira e Cortiça, Borracha e Plásticos, Cerâmica e Vidro, Cosméticos e Produtos de Higiene e Limpeza.

Estas unidades prestam assistência tecnológica, realizam ensaios e análises correntes e desenvolvem acções de formação tecnológica. Simultaneamente participam em projectos de I&D nas suas áreas de competência.

Papel do LNETI através do ITI

As acções atrás descritas são desenvolvidas pelo LNETI através do Instituto de Tecnologia Indus-

trial (ITI) que é um dos seus Institutos (o outro é o Instituto de Energia). O ITI possui a estrutura departamental seguinte:

- Departamento Central de Estudos e Análises Industriais
- Departamento de Electrónica e Equipamento Eléctrico
- Departamento de Metalurgia e Metalomecânica
- Departamento de Tecnologia de Indústrias Alimentares
- Departamento de Tecnologia de Indústrias Químicas.

Dentro do âmbito desta comunicação (Indústria Química) são o primeiro e o quinto Departamentos que se consideram.

A actuação do ITI exerce-se através de todas as áreas e tipos de apoio, anteriormente indicados, associado à actividade directa de assistência tecnológica, análises e ensaios correntes, formação tecnológica e divulgação de informação técnica e actividades de I&D, através de projectos de iniciativa própria (baseados na experiência já adquirida e no diagnóstico que se vai fazendo das áreas com maior interesse para o desenvolvimento industrial) e de projectos em cooperação com Centros Universitários com outros Organismos Estatais e com a própria Indústria.

O ITI está a organizar o seu Conselho Consultivo de forma a poder obter do exterior (Indústria, Universidade, outros Ministérios) o necessário contributo para selecção, acompanhamento e apreciação final das suas actividades. Da mesma forma, os Departamentos estão a organizar Conselhos Consultivos com entidades exteriores ao LNETI de reconhecida experiência nas áreas respectivas.

1.3.2 — GRANDES EMPRESAS

As relações com as empresas de maiores dimensões apresentam uma feição completamente diferente mercê de vários factores sobejamente conhecidos. O recurso ao LNETI tem sido feito na área das análises e ensaios específicos, na formação tecnológica e ainda através de projectos de I&D.

Contratos-programa

É uma modalidade que se tem utilizado em relação às grandes empresas funcionando com um regime de contratação de determinado projecto de I&D ao LNETI devendo, na maioria dos casos, a empresa colaborar na fase piloto.

Acordo de cooperação em áreas prioritárias de desenvolvimento

Neste caso o projecto de I&D não é definido devendo os estudos prévios, que eventualmente conduzirão à sua concretização ser conduzidos pelo LNETI e pela empresa, até se decidir de comum acordo um programa de trabalho concreto e os respectivos financiamentos. Uma cooperação deste tipo formaliza-se através de um acordo prévio que poderá conduzir a um ou mais contratos-programa.

1.3.3 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

O LNETI tem feito acordos de cooperação vários com os Governos Regionais para desenvolvimento de projectos com interesse local, com o IAPMEI para o apoio genérico às PME's, com a DGI permitindo um papel de assessoria tecnológica nas decisões tomadas em termos sectoriais (leis-quadro, por exemplo), etc. Em todos os campos se tem procurado trabalhar em estreita colaboração com a Universidade e outros Centros de Investigação em termos de complementaridade e de potenciação mútua das capacidades.

Este tipo de colaboração é desejável que se generalize às grandes empresas públicas e privadas pois há um grande potencial, de parte a parte, que posto em estreita cooperação poderá conduzir à concretização de projectos de I&D em áreas tecnológicas fundamentais para o desenvolvimento industrial do nosso País.

2 — A EXPERIÊNCIA DO LNETI NO APOIO À INDÚSTRIA

Apresenta-se neste ponto um apanhado crítico do trabalho realizado nos anos de 1979, 1980 e 1981 nos aspectos do apoio pontual e colaboração sistemática com outros organismos estatais, públicos e privados através de acordos, convénios, contratos, avenças, etc.

2.1 — ASSISTÊNCIA TECNOLÓGICA

A Assistência Tecnológica à Indústria tem-se processado fundamentalmente nas áreas seguintes:

— Apoio à instalação de laboratórios de análises industriais;

- Apoio à instalação de laboratórios de controlo de qualidade sectoriais;
- Realização de ensaios específicos em matérias-primas (sua adequação aos processos tecnológicos) e em produtos acabados (características físicas de performance);
- Análise de diagnóstico de problemas de fabrico e sua eventual resolução;
- Apoio à formulação de composições com o objectivo de integração crescente de matérias-primas nacionais;
- Melhoria dos processos tecnológicos industriais nomeadamente nos sectores corticeiro, farmacêutico, de extracção de óleos essenciais, de destilação da goma do pinheiro, de fabrico de mobiliário, de serração e secagem de madeiras e de fabrico de vidrados;
- Apoio aos utilizadores nos domínios de embalagens, de produtos alimentares e de higiene e limpeza, de louça de mesa incluindo serviços prestados a associações de consumidores;
- Apoio às empresas no domínio da selecção e montagem de equipamento e no arranque e afinação de processos de fabrico;
- Estudo de esquemas de economias energéticas e utilização de combustíveis alternativos e energias renováveis.

São ainda de realçar no domínio da Assistência Tecnológica as seguintes acções:

- No campo da Corrosão e Protecção de Materiais o apoio às Indústrias fabricantes de tintas e embalagens, Centrais Energéticas, etc.;
- No campo do tratamento dos efluentes industriais, diversos apoios pontuais a pequenas e médias empresas nos sectores da metalomecânica, alimentar, pasta de papel, etc., e a caracterização das maiores fontes poluidoras gasosas nacionais. É de referir nesta área o trabalho em curso no domínio da reciclagem de resíduos sólidos de todos os tipos;
- No campo das Madeiras têm-se vindo a realizar acções integradas de visitas de diagnóstico e assistência tecnológica a que se segue o estudo e resolução dos problemas detectados e seminários de formação tecnológica. Estas acções têm sido regionalizadas nas áreas de maior concentração industrial. Assim em 1981 cobriram-se as regiões de Carregal do Sal, Nelas, Pernes, etc., estando programadas acções do mesmo tipo para este ano;

— No campo dos óleos essenciais tem-se igualmente desenvolvido uma acção intensiva de caracterização das plantas aromáticas e extracção de óleos essenciais no sentido da formulação de aromas a utilizar pela Indústria.

Em termos médios o trabalho realizado quantifica-se anualmente em cerca de 150 empresas contactadas abrangendo 16 subsectores sendo o número de ensaios específicos (grupos de ensaios necessários à caracterização de produtos) da ordem dos 250. Muito do trabalho realizado desenvolve-se ao abrigo de acordos e contratos designadamente:

ENTIDADES	DOMÍNIO DE ACTUAÇÃO
Estado Maior da Força Aérea	Análise de Oxigénio Respirável
Empresa Nacional de Urânio	Análise de Concentrados de Urânio
Ferrominas	Análise de minérios de ferro de Moncorvo
LNETI/UTL	Sub-produtos agrícolas e agro-industriais. Caracterização para melhor aproveitamento
Associação Portuguesa de Galvanização e Indústria de Tintas	Sistema Duplex — Galvanização — pintura
EDP	Estudo da agressividade de meios
LNETI/SEOA	Caracterização das maiores fontes emissoras
C.N.A.	Apoio analítico ao projecto europeu "Transporte de Poluentes a grandes distâncias"
Governo de Macau	Estudo dos Vidrados de loiça de mesa
Governo Regional dos Açores	Industrialização de óleos essenciais
Câmaras Municipais da Cova da Beira/SEA/ /DGSB/INIA	Aproveitamento dos Resíduos Sólidos na Região da Cova da Beira
INIA/ISA/Empresas de Sector	Industrialização de Plantas Aromáticas

ENTIDADES	DOMÍNIO DE ACTUAÇÃO
Grupo de Empresas diversas	Material de embalagem: estudo de matérias-primas e caracterização de produtos acabados
DGQ/DGVT	Controlo de recauchutagem de pneus
MAS	Utilização hospitalar de detergentes
IPF	Controlo de destilação da gema do pinheiro e da evolução dos constituintes da aguarrás

Muitas das acções de assistência tecnológica integram-se nos diferentes tipos de apoio atrás referidos notando-se uma transposição nítida, entre 1979 e 1981, das acções pontuais para as acções integradas (de que o caso apontado da Assistência Tecnológica do Sector da Madeira é um exemplo claro) e para o sistema de avenças (muito usual nas áreas de Corrosão e de Tratamento de Efluentes Industriais). Também os acordos, convénios, etc., têm vindo a ser cada vez mais frequentes e em finais de 1981, eram os referidos no quadro anterior.

Alguns destes casos merecem um tratamento mais pormenorizado:

— *Sistema Duplex* — estudo de protecção conjugada, galvanização/pintura. Estão integrados no acordo uma Associação Industrial, 7 empresas fabricantes de tintas, o Laboratório VIP da Bélgica e o LNETI entre os quais foi assinado um contrato. O estudo, que já vai na segunda fase, tem sido realizado por uma equipa de investigadores e técnicos do laboratório de Corrosão do LNETI realizando-se na Bélgica os ensaios, que não é ainda possível realizar no nosso País, e fornecendo as empresas todos os produtos a ensaiar.

— *Estado Maior da Força Aérea* — acordo assinado entre o LNETI e o EMFA ao abrigo do qual os signatários se comprometeram a cooperar no domínio do controlo do oxigénio respirável fabricado em Portugal: o EMFA a proporcionar aos investigadores do LNETI formação adequada no domínio de análise de gases por espectrometria no IV, assim como adquirir e pôr à disposição do

LNETI o equipamento necessário ao controlo pretendido; o LNETI a prestar a necessária assistência ao EMFA no controlo sistemático por ele solicitado, como prioritário.

Além do EMFA estão interessados no projecto, a TAP, os Hospitais Cívicos e utilizadores industriais, os quais poderão vir a beneficiar da mesma instalação. Em 2.^a fase pensa-se alargar este projecto a outros gases, por exemplo, anestésicos.

— *Secretaria de Estado do Ordenamento e Ambiente* — que assinou um convénio com o LNETI para o desenvolvimento de um projecto comum de “Caracterização das Maiores Fontes Poluidoras Portuguesas”. Este convénio integrará: caracterização e análise das fontes poluidoras, estudos de amostragem e análise de efluentes gasosos em bancos de ensaio tendo em vista o problema da homologação de métodos de amostragem e de análise dos efluentes e estudos tecnológicos de redução de emissões gasosas (medidas internas e externas). Esta última fase desenvolver-se-á em assistência às empresas consideradas como as maiores poluidoras.

— *Governo Regional dos Açores* — os contactos com o Governo Regional dos Açores iniciaram-se muito antes de 1979, sendo concretizados em 1981, por intermédio de um acordo que abrange assistência tecnológica no âmbito da industrialização de plantas aromáticas e óleo de peixe e formação tecnológica.

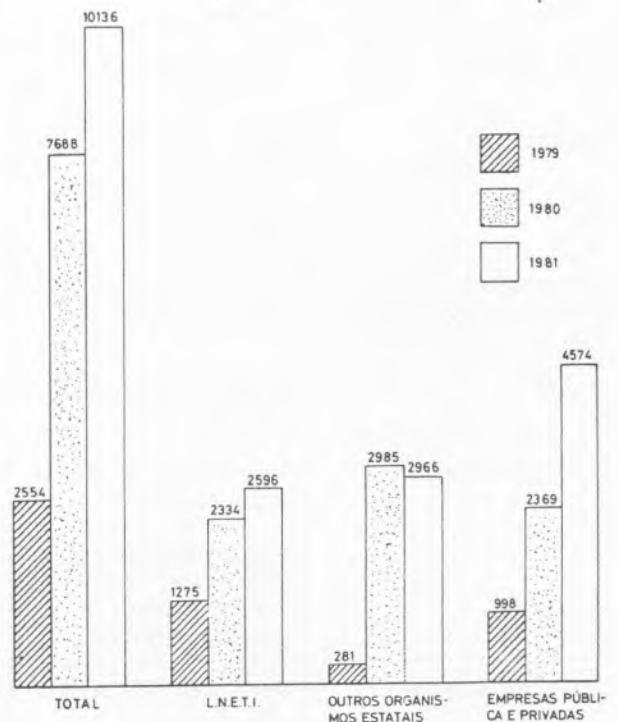
— *Aproveitamento dos Resíduos Sólidos na Região da Cova da Beira*. — Este projecto desenvolve-se ao abrigo de um convénio subscrito pelas Câmaras Municipais da Região (Belmonte, Covilhã, Fundão e Penamacor), pela Direcção Geral do Saneamento Básico, pelo Serviço de Estudos do Ambiente, pelo Instituto Nacional de Investigação Agrária e pelo LNETI. O objectivo do convénio é o estudo e implementação, local, de soluções do problema dos Resíduos Sólidos Urbanos e Industriais que inclui: aterro sanitário, compostagem de matéria orgânica e desenvolvimento de projectos de reciclagem de metais, plásticos, pneus, papel e cartão, etc. Na fase final desenvolver-se-á um esquema de assistência tecnológica à Indústria da Região envolvendo acções conducentes a uma gestão racional dos recursos materiais e energéticos, gestão de água e reciclagens de produtos.

2.2 — QUALIDADE (CONTROLO, CERTIFICAÇÃO E NORMALIZAÇÃO)

Neste domínio o apoio prestado pelo ITI à Indústria Química, processa-se de uma maneira directa ou indirecta (através do apoio aos outros Departamentos do LNETI e a organismos de Estado) pela prestação de apoio analítico, participação em comissões técnicas e grupos de trabalho, efectivação de peritagens, análise de recursos, etc.

O Quadro n.º 1 apresenta a evolução quantitativa do apoio analítico prestado entre 1979 (data da criação do ITI) e 1981. Verifica-se uma tendência crescente do volume de trabalho executado em qualquer dos tipos de solicitantes considerados (LNETI, Organismos do Estado, Empresas Públicas e Privadas).

Mapa da Evolução Quantitativa — 1979-1980
Apoio Analítico

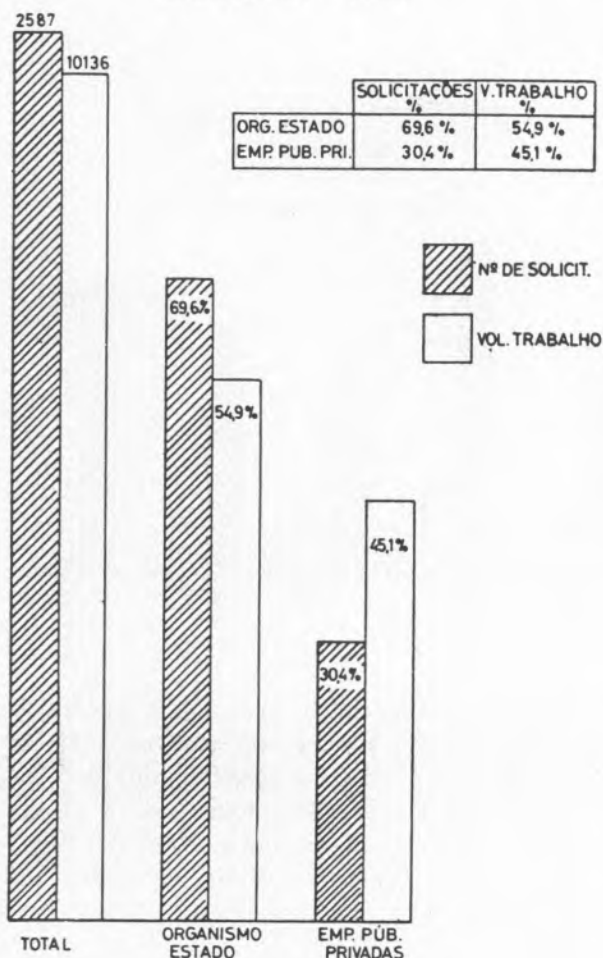


Quadro 1

Apenas se apresenta seguidamente uma análise, um pouco detalhada do trabalho de apoio analítico prestado para o ano de 1981, por não ter sido possível em 1979 e 1980, anos de arranque do ITI, coligir e tratar os dados respectivos. O Quadro 2 apresenta o n.º de solicitações atendidas e o corres-

pondente volume de trabalho, aferido pelas receitas. Nele se destaca o seu total e os valores da distribuição por organismos do Estado e Empresas Públicas e Privadas.

Mapa de Quantificação de Trabalho — 1981
Apoio Analítico — Totais

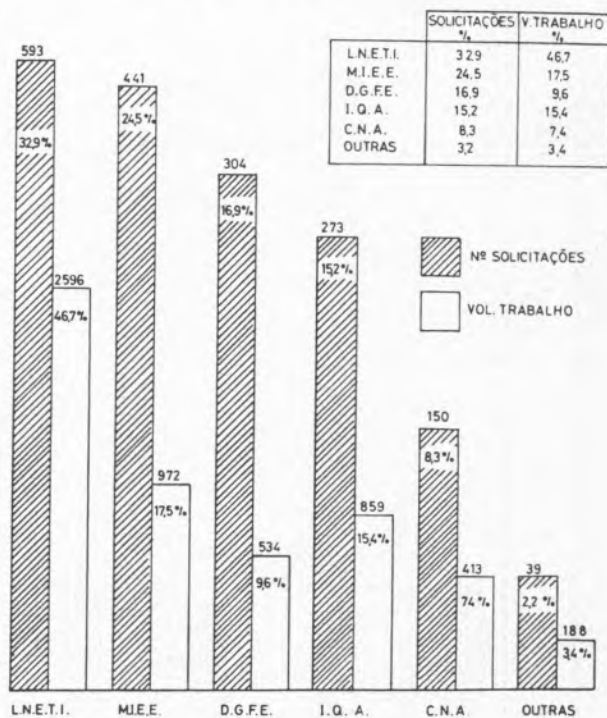


Quadro 2

Como pode verificar-se, os Organismos de Estado representam uma componente importante do volume total de trabalho: 54,9% correspondente a 69,6% das solicitações.

No Quadro 3 apresenta-se a componente “Organismos do Estado” desagregados, verificando-se a importância relativa do próprio LNETI e o Ministério da Indústria, Energia e Exportação com respectivamente 46,7% e 17,5% do volume de trabalho, aparecendo por ordem decrescente o I.Q.A. (15,4%) a D.G.F.E. (9,6%) a C.N.A. (7,4%) e finalmente uma série de outros organismos tais

Mapa de Quantificação de Trabalho — 1981
Apoio Analítico — Organismos Estatais



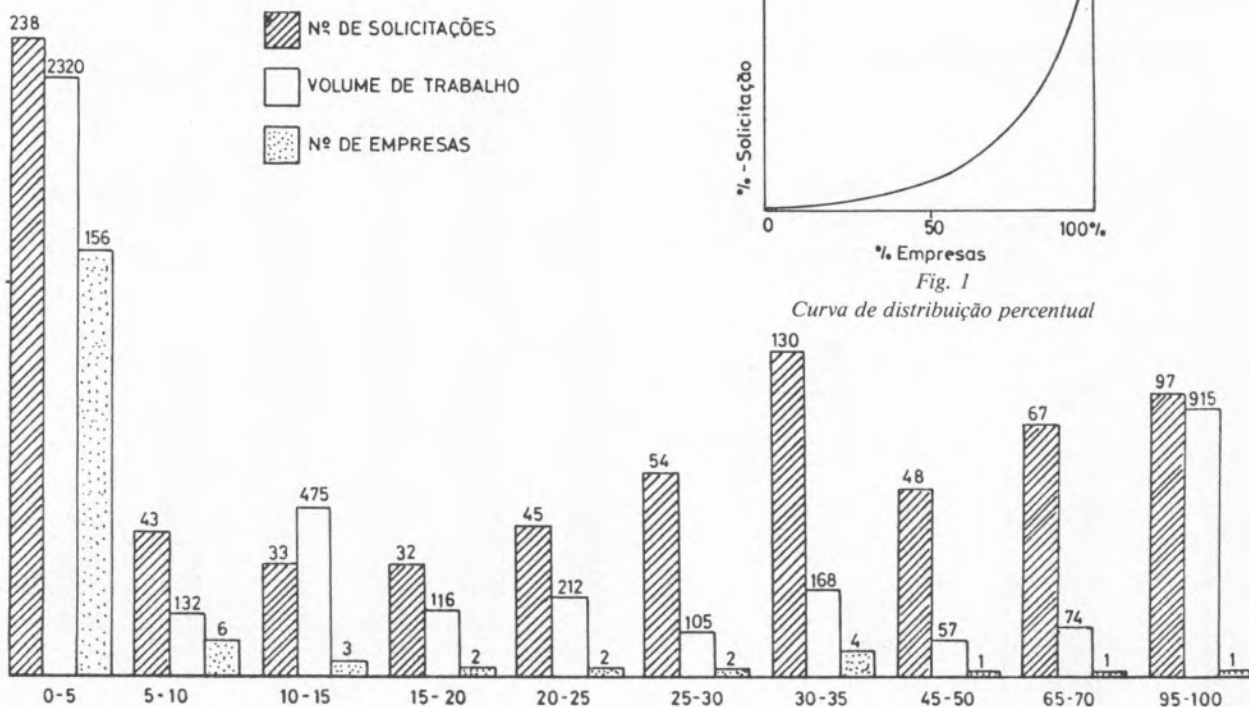
Quadro 3

como: Manutenção Militar, Força Aérea, Guarda Fiscal, Tribunais, Oficinas Gerais de Aeronáutica, Estado Maior do Exército, D.G. Telecomunicações, LNEC, etc., representando no seu conjunto 3,4%. No Quadro 4 refere-se uma panorâmica das solicitações e do volume de trabalho referentes à componente das “Empresas Públicas e Privadas”. Os histogramas que se apresentam quantificam o n.º de solicitações, o volume de trabalho e o n.º de entidades solicitantes em função do n.º de solicitações por entidade.

A fig. 1 — Curva da distribuição percentual, correlaciona as solicitações acumuladas (em percentagem) com o n.º de empresas acumuladas (em percentagem) — Curva de Lorentz — daqui se visualiza facilmente a existência de muitas empresas-clientes que fazem “poucas” solicitações, e um número restrito de empresas com “um número apreciável” de solicitações.

Outra faceta importante do trabalho desenvolvido é o apoio à Normalização pela colaboração em Comissões Técnicas de vária natureza, num total de 35 nacionais, que se apresentam no Quadro 5, e 6 internacionais referidas no Quadro 6.

Mapa de Quantificação de Trabalho — 1981
Apoio Analítico — Empresas Públicas e Privadas



No Quadro 7 apresenta-se a evolução quantitativa em termos de n.º de Comissões, n.º de Reuniões efectuadas, e n.º de normas estudadas e/ou elaboradas nos anos de 1979 e 1981.

2.3 — FORMAÇÃO TECNOLÓGICA

Neste domínio, e em colaboração com o Centro de Formação Técnica, têm-se desenvolvido acções de formação tecnológica de dois tipos:

- Concessão de estágios individuais ou de grupo segundo planos propostos pelos laboratórios ou solicitados pelo cliente;
- Realização de cursos dirigidos a técnicos da indústria segundo programas estabelecidos anualmente ou acordados com grupos de clientes.

Os valores referentes a esta actuação cifram-se em valores médios de 10 cursos e 15 estágios, por ano, abrangendo áreas variadíssimas e períodos médios de 1 semana a 2 meses.

De realçar os cursos de formação tecnológica para o Sector da Madeira que têm vindo a realizar-se em

âmbito regional em colaboração com a Associação dos Industriais do Norte, e os cursos no domínio da Corrosão e Protecção de Materiais que de uma forma sistemática se realizam todos os anos, alguns dos quais em colaboração com a Ordem dos Engenheiros, com o Instituto de Soldadura e com Universidades.

De referir ainda que alguns dos acordos e convénios atrás referidos incluem, além da Assistência Tecnológica, a Formação Tecnológica. Estão neste caso a Cooperação com os Governos de Macau e Açores, com a Empresa Nacional de Urânio, com a Ferrominas (Projecto de Moncorvo), etc.

2.4 — INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA

A informação técnica para a Indústria, realizada, em colaboração com o Centro de Informação Técnica, no âmbito do ITI, reveste a forma, de respostas pontuais (pergunta-resposta) e a divulgação através de publicações dos próprios Departamentos, artigos em revistas científicas nacionais e

Comissões Técnicas Nacionais

CT-3	— Tintas e Vernizes
CT-5	— Óleos Essenciais
CT-14	— Normalização de Madeira
CT-16	— Cortiça
CT-23	— Bebidas Espirituosas
CT-29	— Vidros de Embalagens
CT-30	— Frutos e Produtos Hortícolas frescos, congelados e secos
CT-31	— Produtos Derivados de Frutos e Produtos Hortícolas incluindo os desidratados
CT-32	— Leites e Lactínicos
CT-35	— Carnes, Derivados e Produtos Cárneos
CT-37	— Alimentos para Animais
CT-38	— Produtos Petrolíferos
CT-39	— Gorduras e Óleos Vegetais
CT-42	— Higiene e Segurança
CT-48	— Adubos e Correctivos
CT-50	— Chá
CT-52	— Pneus e Câmaras de Ar
CT-53	— Aditivos Alimentares
CT-55	— Sabões, Detergentes e Produtos Similares
CT-58	— Materiais Plásticos para contacto com alimentos
CT-61	— Microbiologia dos Géneros Alimentícios
CT-64	— Matérias-Primas para a Indústria Vidreira
CT-65	— Cristalaria
CT-66	— Vidro, Chapa Plana e Vidro de Segurança para Automóveis
CT-67	— Vidraria de Laboratório
CT-69	— Cacau e Derivados
CT-70	— Café e Sucedâneos
CT-71	— Qualidade do Ar
CT-72	— Qualidade da Água
CT-74	— Mobiliário

Quadro 5

estrangeiras e de comunicação em Encontros, Colóquios, Seminários, etc.

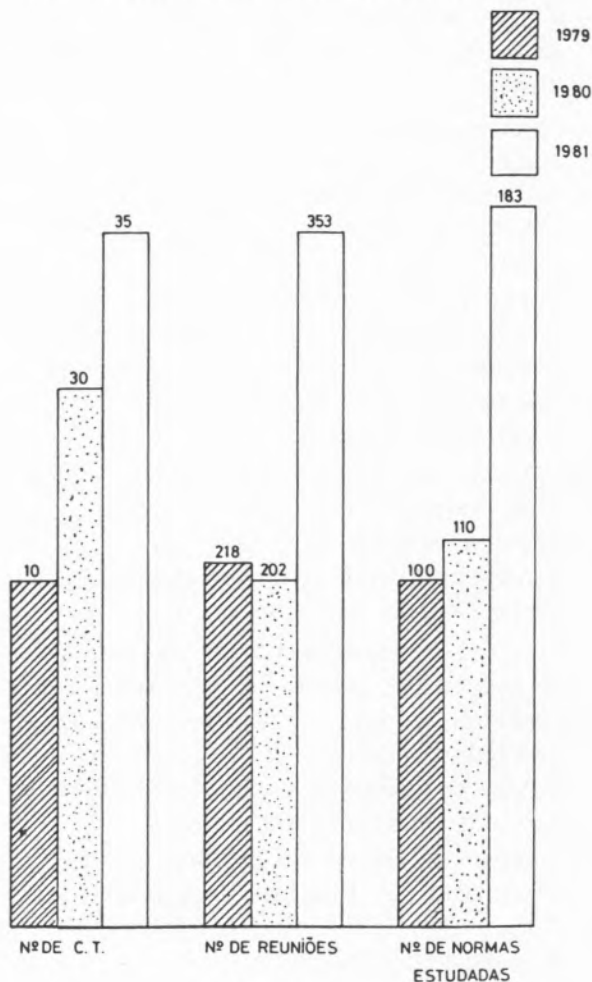
Pode referir-se que entre documentos de carácter técnico-científico nomeadamente Estudos, Informações Técnicas, Técnicas Analíticas, Relatórios de Estágio e do Progresso, Relatórios de Missões e Visitas de Estudo, Textos de Apoio e Cursos, etc., se elaboraram 31 em 1979, 39 em 1980 e 52 em 1981.

Comissões Técnicas Internacionais

ISO/TC-35	— Tintas e Vernizes
ISO/TC-34	— Produtos Agrícolas Alimentares
ISO/TC-47	— Química
ISO/TC-54	— Óleos Essenciais
ISO/TC-132	— Ligas de Ferro
ISO/TC-134	— Adubos e Correctivo.

Quadro 6

Mapa de Evolução Quantitativa — 1979-1981
Comissões Técnicas Nacionais — Apoio à Normalização



Quadro 7

2.5 — INVESTIGAÇÃO APLICADA

Durante os últimos 3 anos desenvolveram-se alguns estudos com carácter de investigação aplicada no âmbito da Química e da Biologia, da Corrosão e Protecção de Materiais e do Tratamento de Efluentes Industriais, dos Óleos Essenciais e Produtos Resinosos, da Madeira e da Cortiça, da Cerâmica e do Vidro e da Borracha e dos Plásticos.

Dos temas estudados e em estudo destacam-se:

No domínio do Desenvolvimento de Métodos Analíticos:

- Análise de impurezas em oxigénio líquido respirável;
- Estudo comparativo de métodos analíticos usados na determinação de Sn e W em rochas silicatadas e terras;

- Desenvolvimento da técnica analítica de electrodos selectivos;
- Estudo interpretativo do método da determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO);

No domínio dos Produtos Alimentares

- Estudo da composição em ácidos gordos da gordura de porco e de sebos;
- Estudo da composição em ácidos gordos de óleo de semente de tomate;
- Pesquisa, caracterização e quantificação de aditivos alimentares e contaminantes nos géneros alimentícios;
- Estudo micológico micotoxicológico de carnes congeladas e especiarias;

No domínio da Corrosão e Protecção de Materiais

- Desenvolvimento dos métodos electroquímicos para a monitorização da Corrosão;
- Estudo de Corrosão em Sistemas de Aquecimento e Arrefecimento por águas;
- Estudo e Desenvolvimento do Sistema Duplex (Protecção por pintura de aço galvanizado);
- Estudo de Protecção Anticorrosiva em Centrais Energéticas Nacionais;
- Estudo de Protecção de Interiores de Embalagens Metálicas para Alimentos;

No domínio do Tratamento de Efluentes

- Tratamento de Efluentes Industriais Cianetados;
- Tratamento de Efluentes Industriais por Células Imobilizadas;

No domínio dos Estudos de Química e de Biologia

- Síntese de compostos organo-metálicos;
- Produção de esteróides a partir de resíduos industriais, por via microbiológica;
- Estudo do poder germicida dos óleos essenciais de origem nacional;

No domínios dos Produtos Naturais

- Estracção e caracterização de óleos essenciais de: eucaliptos (rostrata, maideni e globulus, alecrim, helicrisio, mentacitrata, poejo, mangerona, gerânio, criptoméria, funcho e conteira dos Açores, lucialima);

- Extracção e purificação de corantes naturais — antocianinas de baga de sabugueiro;
- Estudo da destilação descontínua da goma do pinheiro e da evolução da composição da água-rás obtida;

No domínio da Madeira

- Estudo da destilação descontínua da gema do natural e artificial; economias energéticas e utilização de energias alternativas;
- Estudo da preservação da madeira; selecção de produtos químicos, não tóxicos, adequados ao processo;

No domínio da Cerâmica e do Vidro

- Estudo de vidrados de loiça de mesa; selecção de corantes e de técnicas de aplicação;
- Estudo de argilas nacionais para diferentes utilizações;

No domínio dos Polímeros

- Estudo e caracterização de composições poliméricas (plásticos e borracha) para promoção dos contratipos nacionais.

3 — CONCLUSÕES

Em toda esta actividade se têm desenvolvido intensos contactos com outros organismos estatais (IAPMEI, DGQ, DGI, INIA, F.F. Mineiro, Oficinas Gerais de Fardamento do E.M.E., E.M.F.A., C.N.A., S.E.A., Banco de Fomento, C.G. Depósitos, etc.) e Universidades (F.C. Lisboa, I.S.T., I.S.A., F.F. Lisboa, E.S.M. Veterinária, U.N. de Lisboa, Universidade de Aveiro, F.E. Universidade do Porto, Universidade do Minho, etc.).

Muitos destes contactos transformaram-se em convénios e acordos de cooperação em áreas de actuação comuns, com o objectivo de melhorar os serviços prestados à Indústria tanto no domínio das análises e ensaios específicos, como da assistência tecnológica, de I&D e da Formação Tecnológica. Os contratos com as grandes empresas públicas ou privadas têm-se desenvolvido em bom ritmo o que tem permitido iniciar projectos de I&D em áreas conducentes à inovação e ao desenvolvimento tecnológico.



ACTIVIDADES DE DEFESA DO AMBIENTE NA ÁREA DE SINES. CONTROLO DE EFLUENTES LÍQUIDOS, GASOSOS E SÓLIDOS (I PARTE)

São referidas as acções que o GAS tem levado a cabo na área da sua actuação directa, relativas ao domínio do controlo da poluição. Após uma introdução ao porquê da existência de Sines como plataforma industrial, referem-se os principais aspectos da política do Ambiente que tem sido adoptada pelo Gabinete desde 1973, concernente a efluentes líquidos, gasosos ou detritos sólidos e semi-sólidos, envolvendo quer actividades de coordenação e planeamento industrial, quer estudos de base e de monitoring, quer ainda alguns aspectos referentes a legislação.

Finalmente, traça-se uma panorâmica dos contactos que o GAS, através do seu Departamento de Controlo do Ambiente, mantém com organismos nacionais e internacionais, bem como ao estabelecimento de relações de colaboração científica, técnica e pedagógica, existentes com as Universidades do País.

(*) Comunicação apresentada no 5.º Encontro Nacional de Química, realizado no Porto, de 29 de Março a 3 de Abril de 1982. Texto recebido em 9. Agosto. 1982.

1 — INTRODUÇÃO

A presente exposição que o Gabinete da Área de Sines foi convidado a apresentar neste Encontro, tem como objectivo dar a conhecer e relatar as actividades que no domínio da preservação do ambiente o GAS se encontra a efectuar desde 1973 na zona da sua actuação directa, a qual cobre aproximadamente 41 000 hectares.

Esta exposição dividir-se-á em duas partes. Na primeira, far-se-á uma descrição das acções que estão sendo levadas a cabo quer na parte respeitante a controle de emissões gasosas, efluentes líquidos ou detritos sólidos. Na segunda, a apresentar pelos meus colegas especificar-se-ão os métodos, técnicas analíticas e processos de amostragem utilizados quer no domínio dos poluentes atmosféricos quer dos poluentes hídricos.

Antes de entrar propriamente no assunto, procurei avivar rapidamente o porquê de Sines:

O complexo urbano-industrial de Sines foi criado em 1971, como local, não se dirá privilegiado, mas como o mais indicado e adequado para a instalação de indústrias de base neste país. As razões apontadas na altura foram, entre outras, as seguintes:

- 1) — Corrigir deficiências de estrutura e preencher lacunas no esquema de desenvolvimento económico nacional;

- 2) — Corrigir desequilíbrios no desenvolvimento regional pela criação de um pólo de crescimento que tivesse larga influência na zona sul do país;

- 3) — Valorizar recursos minerais das regiões adjacentes anteriormente subaproveitadas.

Nestas condições foi escolhida uma larga área com cerca de 41 000 hectares em volta do Cabo de Sines para instalação de indústrias pesadas, tais como uma Refinaria, três grandes complexos industriais — Petroquímico, das Pirites e dos Adubos — uma Central Termoeléctrica e eventualmente uma fábrica de produção de automóveis.

A implantação de indústrias ligeiras nessa área subsidiárias ou não das unidades industriais acima descritas, foi de igual modo preconizada.

Toda esta concentração industrial se apoia num porto de águas profundas para carga e descarga de granéis líquidos e sólidos e para transfeça de petróleo, dado que este porto surge geograficamente em

situação ideal, em virtude de se localizar na rota dos grandes petroleiros e graneleiros.

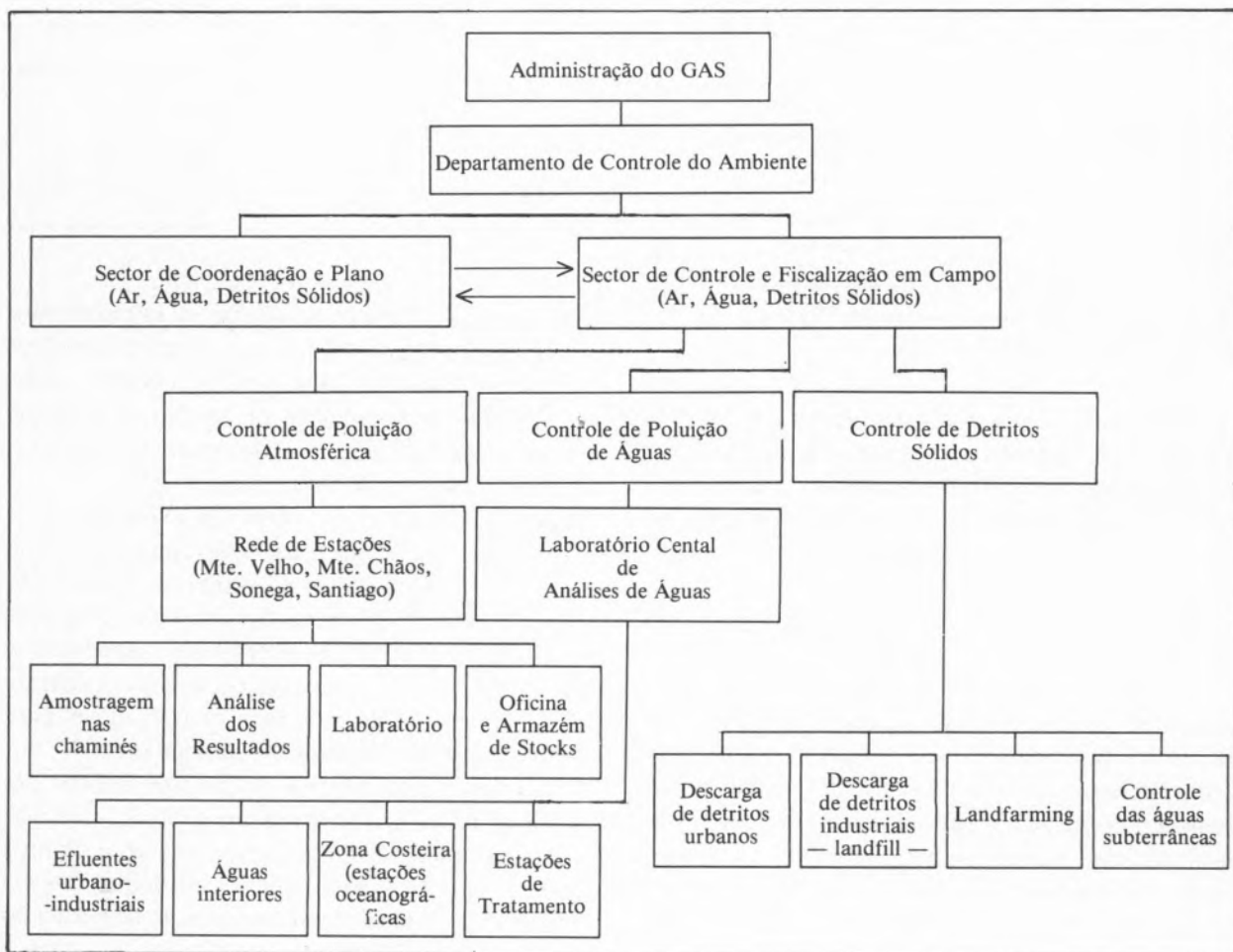
É evidente que para a existência do que foi referido se torna necessário possuir infra-estruturas de suporte tais como a construção de um centro urbano previsto para 80 000 pessoas, estradas, caminho-de-ferro, abastecimento de água e de energia, saneamento, etc.

Tudo isto implica alteração do meio ambiente. Daí o GAS se encontrar vivamente empenhado com um planeamento a longo prazo relativo aos impactos ambientais originados pelas indústrias bem como à consequente explosão demográfica.

No sentido de concretizar este objectivo foi criado o Departamento de Controlo do Ambiente o qual desenvolve estudos em três domínios — Controlo de efluentes líquidos, atmosféricos e detritos sólidos. Resultante das necessidades criadas, este departamento encontra-se dividido em dois sectores dis-

tintos mas que se interpenetram — um é de Coordenação e Planeamento, o outro o de Fiscalização e actuação em campo.

O principal objectivo deste departamento é exercer a sua acção em antecipação na resolução dos problemas ambientais resultantes da implantação industrial pois está internacionalmente provado ser significativamente menos dispendioso considerar logo do início a instalação de tecnologia adequada que tentar corrigir impactos ambientais “à posteriori”. Eis a razão porque uma das tarefas prioritárias se prende com os estudos e pareceres relativos às estruturas de tratamento de cada indústria bem como às suas tecnologias de processo, quer respeitantes a efluentes líquidos, emissões gasosas ou detritos sólidos, contribuindo assim para a decisão final relativa à implantação de cada unidade industrial, de tal forma que seja obtido um controlo efectivo da qualidade do ambiente em toda a Área, sem



que tal facto venha a implicar custos excessivos e não razoáveis para as diferentes indústrias e para o próprio país.

2 — CONTROLO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

No que respeita a este sector o Gabinete elaborou legislação própria aplicada a esta Área (Decreto-Lei 57/79) definindo também os limites máximos de concentrações dos principais poluentes atmosféricos ao nível do solo para óxidos de enxofre e partículas totais em suspensão.

Limites máximos de concentrações admissíveis ao nível do solo na Área de Sines

Poluentes	Concentração máxima $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Tempo médio de amostragem	Obs.
SO ₂	620 250 80	30 min. 24 horas Anual	a)
Partículas em suspensão TSP	500 250 80	30 min. 24 horas Anual	a)
Óxido de Azoto NO _x (como NO ₂)	500 250 100	30 min. 24 horas Anual	b) b) b)

a) — Valor seguido pelo GAS, embora não oficializado.

b) — Em vias de oficialização.

A mesma legislação considera a queima de “fuel” utilizado pelas indústrias com teores de enxofre não ultrapassando os 3,5% reservando-se o direito de em condições de emergência (condições meteorológicas adversas) exigir a utilização de “fuel” com baixos teores de enxofre.

A fim de serem garantidos os limites previamente estabelecidos, optou-se como filosofia de base pela construção de chaminés industriais suficientemente altas que garantam condições de dispersão aceitáveis dos principais poluentes gasosos acima descritos, relativamente à aplicação de tecnologia de remoção de poluentes (dessulfurização) dado estas técnicas não estarem ainda suficientemente provadas. Houve assim que calcular cientificamente as alturas das diversas chaminés industriais pela utilização de modelos matemáticos de dispersão de poluentes atmosféricos para fontes pontuais múltiplas,

implicando a formulação de várias hipóteses de desenvolvimento industrial e secundariamente contribuindo para o planeamento urbano-industrial da Área de Sines.

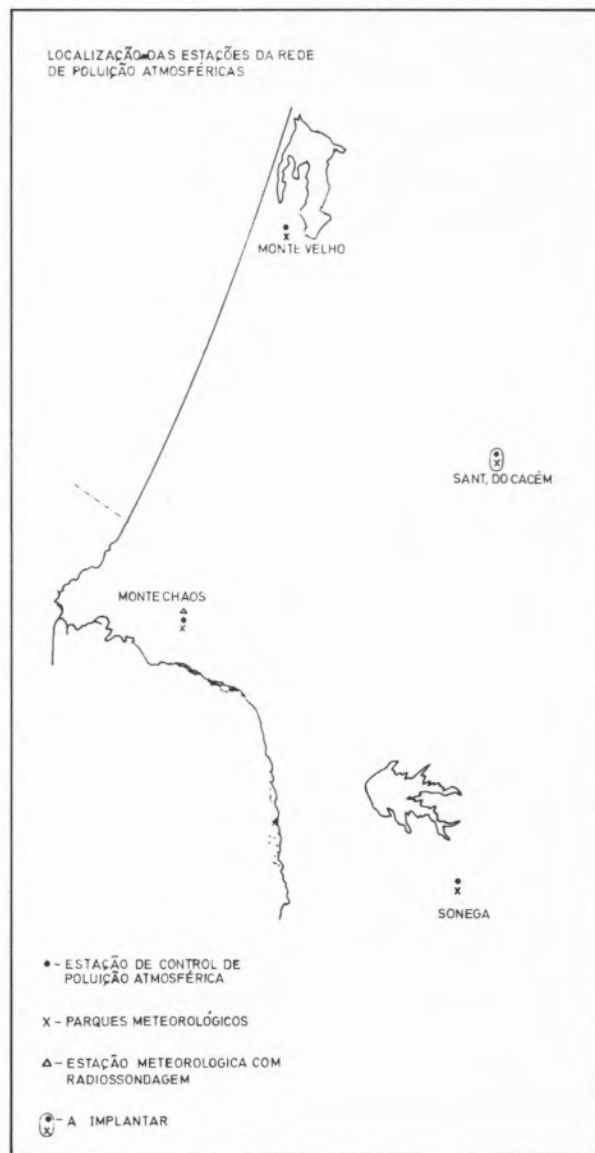
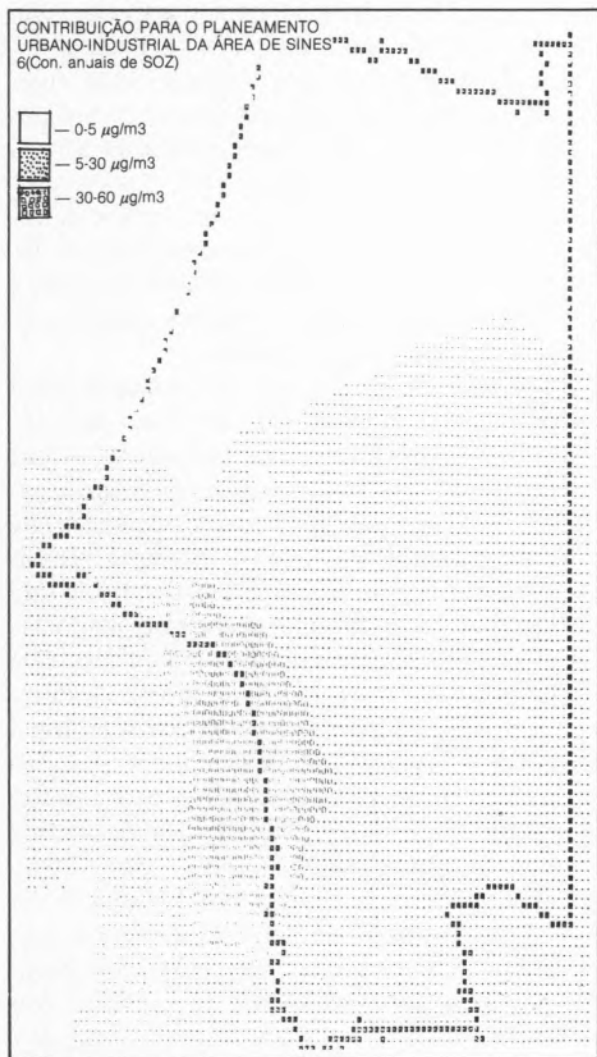
Hipóteses de desenvolvimento industrial

Hip. I	Hip. II	Hip. III
Refinaria Petroquímica/ /Cloro Metalomecânica	Refinaria Petroquímica/Cloro Metalomecânica Pirites/Metalurgias N/Ferrosas Complexo Adubeiro Central Térmica Magnésia Sintética Negro de Fumo	Refinaria Petroquímica/Cloro Metalomecânica Pirites/Metalurgias N/Ferrosas Complexo Adubeiro Central Térmica Magnésia Sintética Negro de Fumo Cimento/Sienitos Nefelinicos Siderurgia/ /Peletização/ /Redução Directa Estaleiros
Indústria Ligeira		
Hip. I	Hip. II	Hip. III
ZIL Sines I ZIL (S. ^{to} André) PORTO	ZIL Sines I ZIL (S. ^{to} André) PORTO	ZIL Sines I ZIL Sines II ZIL (S. ^{to} André) PORTO

No caso de poluentes atmosféricos internacionalmente aceites como altamente tóxicos (hazardous pollutants) estão sendo adoptadas soluções específicas através da introdução nas unidades industriais de soluções tecnológicas adequadas (ex: fachos, incineradores, tectos flutuantes).

Outra realização deste sector foi a instalação de uma Rede de Estações de Controlo de Poluição Atmosférica localizadas na Área em função dos ventos dominantes e da topografia local. Esta Rede é composta por três Estações fixas, esperando-se para muito breve a implantação de uma quarta em Santiago do Cacém e de uma estação móvel para detecção pontual de emissões anómalas.

Finalmente está também projectado instalar em algumas fontes emissoras cuja contribuição em descargas para a atmosfera seja mais relevante, equipamento específico para controle periódico ou em contínuo da velocidade e concentração de partículas e de teores de SO₂ e NO_x (stack sampling e stack monitoring).



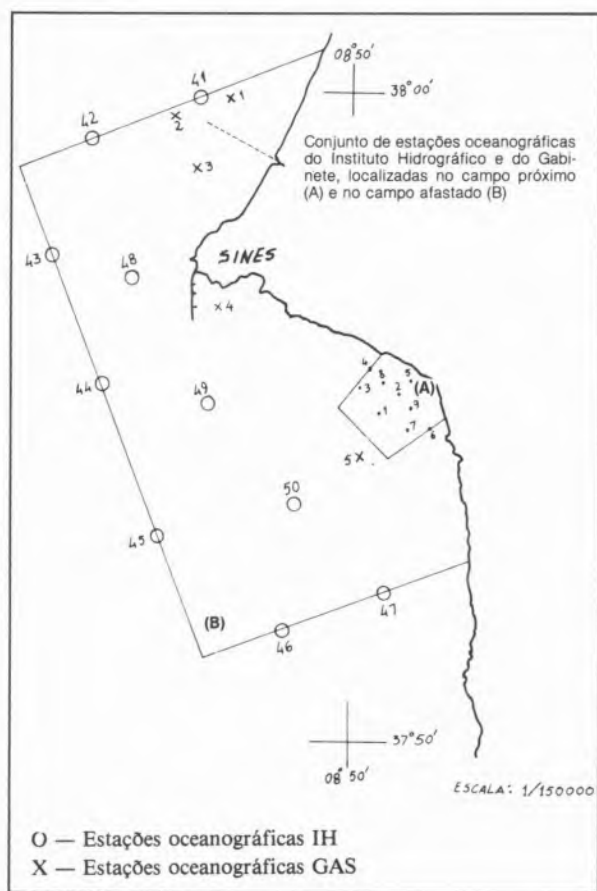
Deste modo, só pela associação de um controlo em contínuo de emissões gasosas ao nível da fonte emissora com um controlo de poluição atmosférica ao nível do solo, será possível identificar em caso de necessidade quais os eventuais prevaricadores.

3 — CONTROLO DE POLUENTES HÍDRICOS

Neste Sector, desde 1973 que se efectuam estudos de base em meios aquáticos naturais (alguns funcionando como meios receptores às rejeições de efluentes urbanos e industriais) no sentido de determinar o seu grau de poluição antes de as indústrias efectuarem as suas descargas. Assim, estudos sobre a qualidade da água foram ou estão a ser efectuados em linhas de água, albufeiras, barragens e fontes de abastecimento do Complexo, em lagos e lagoas uti-

lizados como águas recreacionais, bem como na zona costeira onde se encontra instalado a norte do Cabo de Sines, um exutor submarino com 2000 metros de comprimento, descarregando os efluentes provenientes da Refinaria, Complexo Petroquímico e Metalomecânica Pesada ou de outras indústrias que se venham a implantar a norte deste cabo. Note-se que particular atenção está sendo tomada relativamente à zona costeira a sul de Sines dado que essa região irá ficar sujeita a um considerável impacto ambiental, especificamente de ordem térmica, resultante das descargas conjuntas dos circuitos de água de refrigeração da Central Termoelectrica e do Complexo de Pirites. Dai que em con-

junto com várias entidades nacionais e internacionais se esteja a proceder à realização de estudos oceanográficos locais e à elaboração de modelos hidrodinâmicos, tendo em vista minimizar o impacto no meio receptor e também a eventuais curto-circuitos hidráulicos entre captação e descarga desse circuito de refrigeração.



Presentemente está já sendo efectuada o controlo dos efluentes da primeira unidade industrial que já se encontra em laboração — a Refinaria — tendo-se recentemente iniciado um segundo programa de análises respeitantes ao Complexo Petroquímico. Refira-se que neste domínio a filosofia adoptada é a seguinte:

Todos os efluentes industriais são descarregados no colector geral após pré-tratamento em cada indústria de acordo com os limites máximos permissíveis de descarga previamente definidos pelo GAS num documento distribuído às indústrias. Os efluentes industriais são misturados com os efluentes urbanos e descarregados conjuntamente na ETAR na qual

após tratamento biológico (lamas activadas) são lançadas no mar através do exutor submarino.

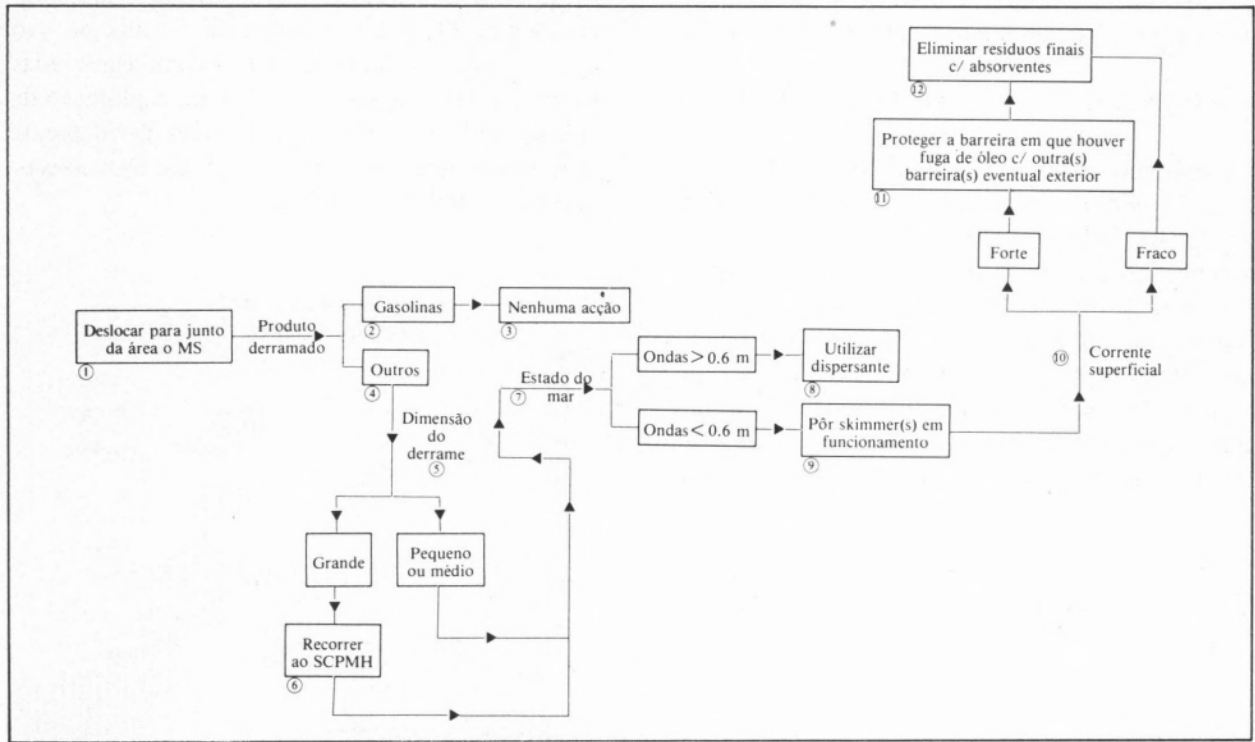
No sentido de controlar estas descargas, este departamento possui um Laboratório Central de Análises apetrechado com aparelhagem avançada e com capacidade de automatização.

Num programa muito recente que iremos desenvolver com o Instituto Nacional de Investigação das Pescas ir-se-ão efectuar estudos de bioacumulação e toxicidade em organismos marinhos, escolhendo diferentes elos da cadeia alimentar.

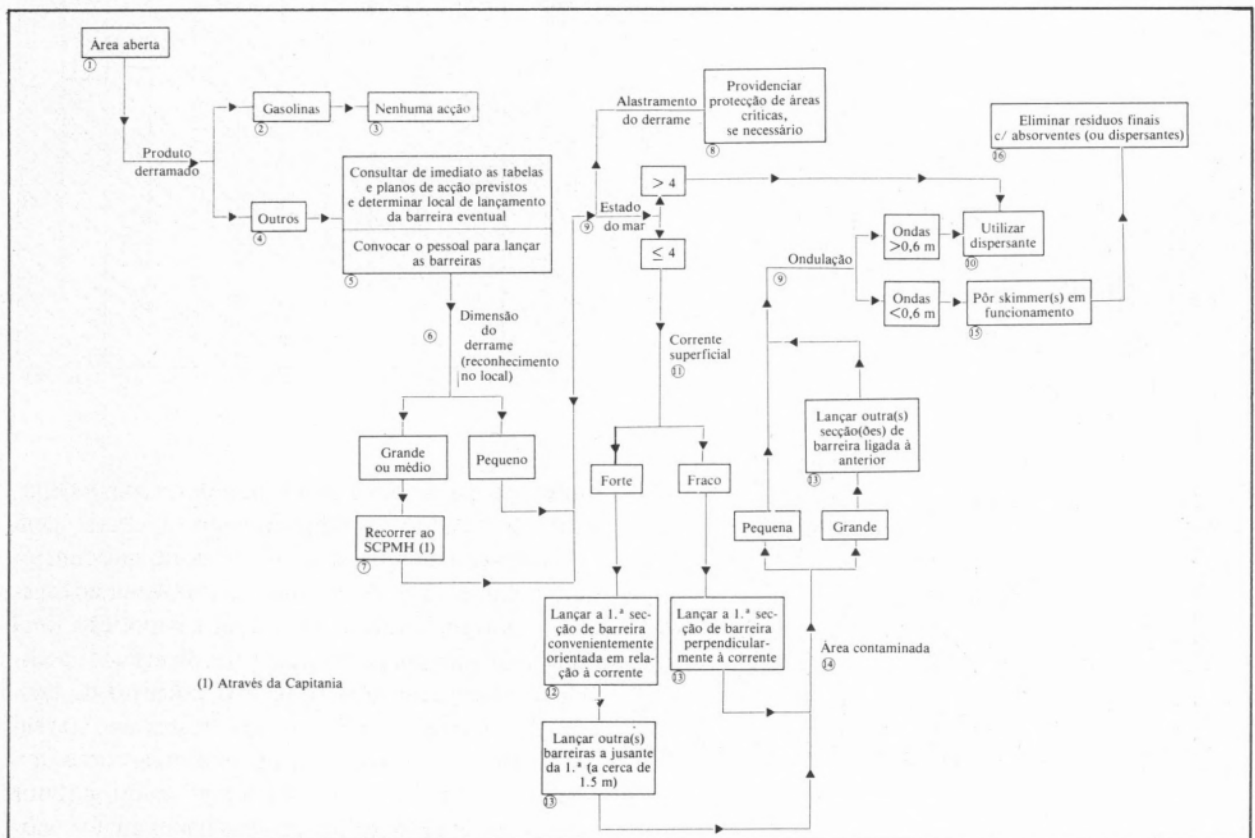
Para além destas acções este departamento foi o dinamizador da elaboração de um Plano de Combate a Derrames de Produtos Petrolíferos o qual não é mais que um Plano de emergência em actualização permanente para actuação extremamente rápida em caso de derrames de produtos petrolíferos na área interior ao porto de Sines, tendo sido concebido levando em conta as correntes marítimas locais e as direcções e velocidades do vento. Este documento já de posse da Administração do Porto de Sines, também refere como objectivo principal a selecção e aquisição de equipamento específico o qual inclui barreiras eventuais e permanentes, skimmers, absorventes e dispersantes e igualmente técnicas de limpeza aplicadas caso a caso. Como exemplo apresenta-se um esquema de actuação em dois casos possíveis de derrame em áreas delimitadas e em áreas abertas, servindo estas transparências para dar uma ideia das soluções em alternativa.

Outra dinamização deste sector traduz-se na elaboração de um Plano de Emergência Terrestre concebido para contenção e combate a derrames de produtos petrolíferos em zonas terrestres principalmente naquelas sujeitas a acidentes repentinos com produtos petrolíferos na esteira de tubagens Refinaria-Porto, Complexo Petroquímico-Porto e Refinaria-Complexo Petroquímico. Este plano prevê a construção em pontos-chave das esteiras (pontos-chave são definidos como aqueles em que a cota do terreno é a mais baixa) de uma série de bacias de retenção cujo dimensionamento é equivalente à capacidade das tubagens remanescentes entre essa bacia e os pontos de cota mais elevada. Dado que existem diferentes tipos de produtos petrolíferos, estão a ser estudados para uma segunda fase os diversos modos de actuação face aos vários produtos em presença, ou seja, as medidas correctivas aplicadas a cada caso.

ESQUEMA DE ACTUAÇÃO EM ÁREAS DELIMITADAS



ESQUEMA DE ACTUAÇÃO EM ÁREAS ABERTAS



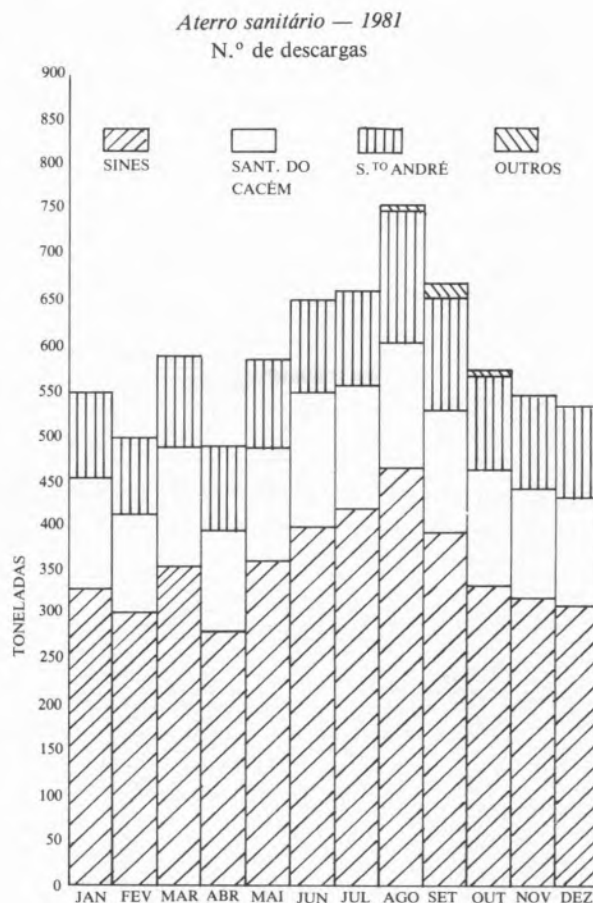
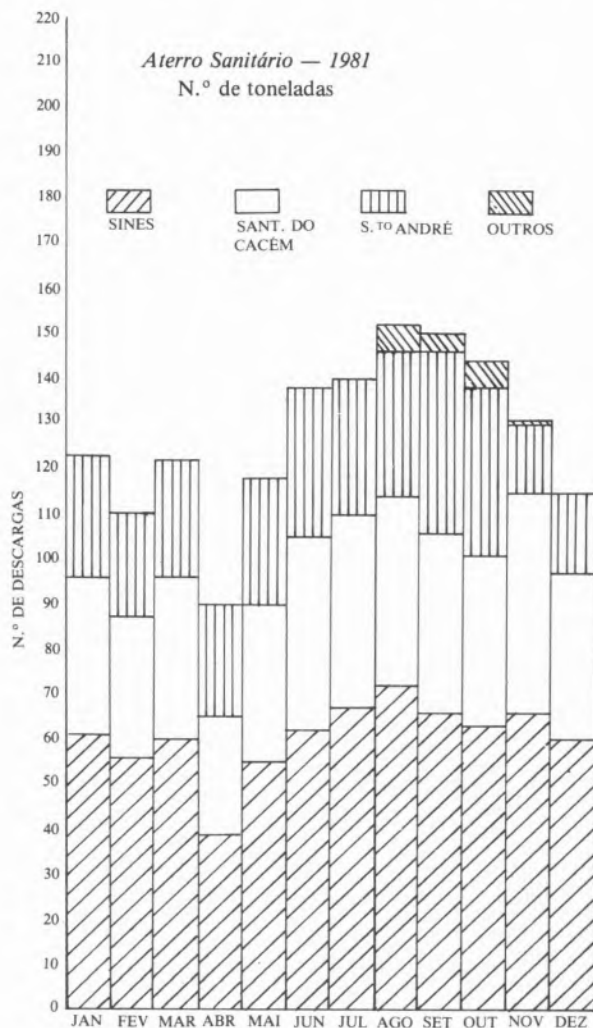
No respeitante a legislação foi publicado um decreto-lei específico para a Área de Sines relativo à descarga de efluentes líquidos (Decreto-Lei 444/79).

4 — CONTROLO DE DETRITOS SÓLIDOS

No referente à poluição por detritos sólidos, foi definido como primeira prioridade, a deposição final de lixo urbano proveniente de diversos centros urbanos localizados na área de Sines dado o afluxo constante de população em toda a Área.

Assim, foi efectuado um programa de estudos geomorfológicos para determinação da profundidade dos aquíferos em determinadas zonas. Em consequência foi escolhida uma área de 20 hectares onde se implantou um aterro sani-

tário. Em começos de 1977 iniciou-se a exploração do aterro após desenvolvimento e modernização dos diferentes circuitos de recolha de lixo e do respectivo equipamento. Foram elaboradas normas gerais e de rotina diária para exploração de aterros sanitários, bem como mapas devidamente preenchidos que permitiram uma visão técnico-económica da actividade do aterro.



Outra realização deste sector prende-se com a deposição de resíduos sólidos industriais. Para além da instalação de uma área de 4 hectares que funcionará como parque de sucata, um problema de especial importância relaciona-se com a deposição final das lamas oleosas provenientes de diversas origens. Inicialmente pensou-se utilizar o processo de incineração. Contudo, estudos posteriores apontaram como ecológica e economicamente mais correcta a disposição final em "landfarming" dado garantir uma completa biodegradação das lamas em terrenos

demarcados e permitir uma posterior utilização desses terrenos. Mais tarde, por razões económicas, considerou-se a disposição final conjunta em "land-farming" de lamas oleosas provenientes da Refinaria, Complexo Petroquímico, Estações de Trata-

mento de Águas Residuais e Águas de Lastro. O projecto respectivo foi já iniciado, tendo-se adoptado uma solução transitória de "landfill", para as primeiras lamas que já começaram a ser geradas pela Refinaria e pelo Complexo Petroquímico, dis-

Movimento de Resíduos Industriais — Controle
(Preencher dactilografado ou em maiúsculas
— Ver instruções no verso)

IMPRESSO N.º

I — Para ser preenchido pelo **PRODUTOR** do resíduo

Empresa
Morada (escritórios)
Morada da origem do resíduo:

N.º telefone de emergência

DESTINO:

Entidade receptora
Morada (escritórios)
Morada do destino do resíduo

(1)	Código do resíduo	(2)	Quantidade Unidades	(3)	Propriedades perigosas	(4)	Descrição
.....
.....
.....
.....
.....

.....
Data do Carregamento

Os resíduos acima descritos foram entregues ao transportador indicado abaixo.
Declaro que o aqui indicado é verdade

Assinatura do responsável

II — Para ser preenchido pelo **TRANSPORTADOR/CONDUTOR**

Empresa Tel.:
Morada (escritórios)

Declaro que os materiais na quantidade acima descrita me foram entregues para transporte ao destino abaixo indicado.
Data do Carregamento

Assinatura do Responsável

III — Para ser preenchido pelo **RECEPTOR**

Empresa Tel.:
Morada (local de descarga)
Comentários do receptor

.....
Data de entrega

Declaro que os materiais na quantidade acima descritos foram por mim recebidos.

Assinatura do Responsável

I — Instruções para o PRODUTOR:

1. Na 1.ª linha inscrever o nome da empresa ou unidade produtora dos resíduos.
2. Colocar a morada correcta da empresa.
3. Indicar a morada do local onde são produzidos os resíduos; se for a mesma da indicada acima, escrever "MESMA".
4. Indicar o n.º de telefone onde o responsável da empresa pelos resíduos pode ser contactado em qualquer emergência.
5. Indicar o nome da empresa ou entidade que deverá receber os resíduos.
6. Indicar a morada da empresa destinatária.
7. Indicar a morada do local de descarga dos resíduos.
8. Complete o quadro de descrição dos resíduos.
 - a. Na coluna (1) colocar o código referente a cada tipo de resíduo, se tiver sido definido;
 - b. Na coluna (2) indicar a quantidade e as unidades de medida correspondentes: tons, m³, l, bidons (capacidade em litros) ou outras;
 - c. Na coluna (3) devem ser indicadas as propriedades perigosas conhecidas: Tóxico, Inflamável, Explosivo, Corrosivo, Reactivo, Irritante, Infeccioso, Radioactivo. Se não possuir nenhum deles, escrever "NENHUMA";
 - d. Na coluna (4) indicar a identificação do tipo de resíduos de acordo com o que tiver sido inicialmente estipulado.
9. A parte I deve ser assinada pelo representante autorizado do Produtor.
A parte II deve ser assinada pelo Transportador/Condutor na presença do representante do Produtor e antes do carregamento.
10. Reter 1 cópia e enviar as outras 3 com o condutor.

II — Instruções para o TRANSPORTADOR/CONDUTOR:

1. Escrever o nome da empresa ou entidade responsável, sua morada e n.º de telefone. Se se tratar da firma Produtora ou da Receptora, então dever-se-á apenas indicar "MESMA QUE PRODUTOR" ou "MESMA QUE RECEPTORA", conforme o caso.
2. Como condutor do veículo terá a responsabilidade de assegurar o transporte de todos os resíduos recebidos no destino indicado.
3. Assinar a sua parte na presença do representante do Produtor.
4. **Se por alguma razão não puder entregar o carregamento, então telefone para o Produtor — n.º de emergência indicado — explicando o que se passa.**
5. O Receptor deverá preencher a parte III na sua presença.
6. Uma das cópias completamente preenchidas ficará no Receptor, uma outra ficará no Transportador e o original deverá entregá-lo no Produtor.

III — Instruções para o RECEPTOR:

1. Escrever o nome da empresa ou entidade responsável pela recepção dos resíduos, morada do local de descarga e n.º de telefone.
2. Verificar se os resíduos e respectivas quantidades coincidem com o indicado na parte I.
3. Date e assine na presença do condutor, ficando com uma das cópias completamente preenchidas.

pondo-as no terreno em piscinas rectangulares devidamente impermeabilizadas.

Quanto aos restantes detritos sólidos industriais previstos, têm vindo a ser objecto de estudos no sentido de ser escolhida uma solução mais correcta para a sua disposição final. Assim, já se iniciaram os estudos tecnológicos necessários referentes às unidades da 2.ª fase do Complexo Petroquímico, Complexo de Pirites (gessos e compostos arseniosos) Central Termoeléctrica (cinzas), Complexo Adubeiro (gesso), Siderurgia e Fábricas de Automóveis. As soluções a adoptar terão de ser sempre avaliadas sob um prisma integrado, tendo em conta o binário ecologia-economia e um correcto desenvolvimento dum plano de gestão global dos detritos

sólidos para a Área. Daí já se terem elaborado fichas para controlo de movimentação de resíduos industriais, a preencher quer pelo produtor (gerador) do resíduo, quer pelo transportador, quer ainda pelo receptor. A fiscalização será efectuada pelo Gabinete.

Está-se assim a desenvolver um programa de sondagens que permitirá a localização óptima das áreas necessárias para disposição das diversas classes de resíduos, bem como o planeamento das acções de "monitoring" a realizar nessas áreas. Refira-se que os resíduos industriais foram classificados em 3 classes (de I — tóxico ou perigoso a III — inerte). O facto é que a área necessária para deposição dos detritos industriais desde 1982 até ao ano 2000 pode

ultrapassar os 850 hectares, podendo o quantitativo de resíduos ser superior a 25 milhões de metros cúbicos.

Uma questão desde já se põe. A necessidade de reaproveitamento destes enormes quantitativos de resíduos industriais o que para além de ser uma

solução economicamente positiva poderá reaproveitar áreas para outros fins. Este assunto encontra-se a ser estudado, apontando-se no quadro seguinte o reaproveitamento daqueles detritos que pela sua abundância constituem cerca de 92% da totalidade de resíduos industriais previstos até o ano 2000.

Unidades requeridas a partir de Janeiro de 1983

Célula de disposição	Detritos a dispor e sua origem	Volume total gerado/área necessária (prof. 3m)					
		Dezembro 1985		Dezembro 1990		Dezembro 2000	
		Volume	Área	Volume	Área	Volume	Área
Ponding Classe I	Gesso c/Arsénio, Etc. EMMA	60300	2,0	221800	7,4	544800	18,2
Landfill Classe I	Resíduos diversos CNP + Ford	28600	1,0	83300	2,8	192700	6,4
Ponding Classe I	Resíduos diversos Ford + Metalsines	13700	0,5	36400	1,2	81900	2,7
Landfill Classe I	Resíduos diversos Siderurgia	—	—	—	—	690800	23,0
Ponding Classe II	Cinzas — EDP	198800	6,3	1856300	61,9	6317800	210,6
Ponding Classe II	Lamas dessulfurização	—	—	2037400	67,9	8463000	282,1
Ponding Classe II	Gessos - EMMA	490200	16,3	1307200	43,6	2941200	98,0
Landfill Classe II	Resíduos diversos — CNP	36700	1,2	91200	3,0	200100	6,7
Landfill Classe II	Polímeros atálicos — EPSI	41500	1,4	85500	2,9	173500	5,8
Ponding Classe II	Fosfogesso — ADUBOS	—	—	1832800	61,1	5498500	183,3
Landfill Classe III	Resíduos diversos — Ford + + Construção Civil	24300	0,8	64700	2,2	145600	4,9
TOTALS		894100	29,5	7616600	254,0	25249900	841,7

Reutilização de Resíduos Industriais

Resíduo obtido	Quantidade (ton/ano)	Reutilização em:	Acções já tomadas ou a tomar pelas Indústrias	Acções já tomadas ou a tomar pelo GAS
1) Cinzas da Central Termoeléctrica	800 000	Construção de estradas, indústria do cimento, correcção de solos, fabrico de agregados, tijolos, depuração de águas, fabrico de lâ mineral, extracção de metais.	Conversações da EDP com a indústria do cimento.	Conversações com os produtores de resíduos. Estudos de realizações possíveis e das acções tomadas para a instalação em Sines de indústrias consumidoras de resíduos e de matérias-primas existentes na região.
2) Gessos do Complexo de Pirites	1. ^a Fase 173 000 2. ^a Fase 180 000 escórias granuladas	Em estudo. Algumas aplicações semelhantes a 3) são possíveis. Escórias granuladas — utilizadas na construção de estradas e na indústria do cimento.	Reutilização prevista para as escórias granuladas do forno eléctrico da metalurgia do cobre.	<i>idem</i>
3) Fosfogesso do fabrico de ácido fosfórico	600 000	Construção de estradas, fabrico de gesso, indústria do papel, correcção de solos, indústria do cimento, fabrico de enxofre, ácido sulfúrico e sulfato de amónio.	A Quimigal prevê a possibilidade de uma instalação em Sines para o fabrico de gesso.	<i>idem</i>
4) Lamas da dessulfurização dos efluentes gasosos da Central Termoeléctrica	960 000	Possibilidades semelhantes a 1)		<i>idem</i>
TOTAL	2 800 000	(92% da quantidade total dos resíduos)		

NOTA: Qualquer reutilização não é ainda segura. O resíduo com melhores possibilidades de reutilização é o proveniente das escórias granuladas do Complexo de Pirites (2.^a Fase).

Estas são de um modo geral as acções que o GAS tem vindo a desenvolver há cerca de seis anos na zona da sua acção directa e relativas a controlo de ambiente.

Com a expansão e alargamento destas actividades considerou-se da maior vantagem o estabelecimento de relações de colaboração científica, técnica e pedagógica, com a entidade regional ligada à Universidade Portuguesa e que desempenha um papel fundamental na zona do Alentejo — a Universidade de Évora. Nestas condições encontra-se prestes a ser ratificado um protocolo de cooperação e prestação mútua de serviços entre o Gabinete da Área de Sines e esta Universidade, o qual prevê diversos tipos de acções nomeadamente de informação, de formação, de especialização, de investigação e de transferências.

Apesar deste protocolo não se encontrar ainda oficialmente aprovado, já foram estabelecidos contactos entre técnicos de ambas as entidades. Neste documento contemplam-se, numa primeira fase, os seguintes aspectos:

- 1 — Estabelecimento de campos experimentais para observação e controlo da acção de poluentes atmosféricos em cultivos e espécies pecuárias.
- 2 — Definição e apuramento da metodologia de análise química a seguir no controlo de poluição de águas.
- 3 — Tratamento de resíduos sólidos (lixos, cinzas,

gessos) para sua eventual absorção, reciclagem e utilização.

4 — Ordenamento biofísico da área de influência do GAS.

Mas as ligações e contactos que o Gabinete mantém actualmente com a Universidade neste domínio, não fica por aqui. Assim, existe uma colaboração estreita com a faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, através da Electricidade de Portugal, na efectivação de estudos referentes ao levantamento ecológico da fauna e flora de fundo da zona costeira de S. Torpes, área marítima que, como já referido nesta exposição, irá ficar sujeita a impactos ambientais consideráveis resultantes das descargas da central térmica.

Com a Universidade de Aveiro têm existido contactos no domínio do controlo de poluição do ar, traduzidos por visitas efectuadas por alunos do curso de Engenharia do Ambiente, à Rede de Estações do GAS.

Para além destes contactos está o Gabinete, através do Departamento de Controlo do Ambiente, em ligação com outras entidades nacionais e internacionais num esforço de se manter permanentemente actualizado nos diferentes sectores que tem a seu cargo, no sentido de continuar com aquilo que já foi feito no domínio do controlo de poluição e que é ponto prioritário e o garante do nível da qualidade de vida das populações que vivem em Sines e das que irão aí viver.

FRANCISCO JOSÉ G. BARRACHA

Gabinete da Área de Sines
Rua Artilharia Um, 33
1297 LISBOA Codex



ACTIVIDADES DE DEFESA DO AMBIENTE NA ÁREA DE SINES CONTROLO DE EFLUENTES LÍQUIDOS, GASOSOS E SÓLIDOS (II PARTE)

CONTROLO DOS EFLUENTES GASOSOS

A implantação de um Complexo Industrial das dimensões do da Área de Sines composto essencialmente por indústrias de base de características altamente poluidoras, onde os níveis de poluição poderão ser de certo modo significativos, pôs desde início ao Departamento de Controlo do Ambiente um desafio no sentido de salvaguardar as condições de vida da população em geral, e de um modo mais restrito, manter a qualidade do Ar dentro dos níveis recomendados pela OMS e seguidos em países industrializados.

Podemos portanto, de um modo muito breve dizer que as acções desenvolvidas e em curso se agrupam em três áreas:

- Legislativa
- Planeamento
- Controlo

ÁREA LEGISLATIVA

Tal como já afirmado na introdução o GAS elaborou legislação própria que ao ser aprovada, constitui o primeiro documento sobre poluição atmosférica realmente efectuado em Portugal.

Desse documento resultou a publicação, mais tarde, de um despacho normativo fixando, não só o limite de concentração ao nível do solo para alguns dos principais poluentes — SO_2 e partículas em suspensão — como oficializou os métodos de análise dos poluentes recolhidos.

Os valores fixados são, como podem ver, da mesma ordem de grandeza dos standards de outros países e tiveram em conta não só a protecção das populações, como a salvaguarda da actividade agrícola e dos materiais.

Ainda dentro deste campo o Departamento tem actuado ao nível da obrigatoriedade da existência de infra-estruturas nas chaminés, necessárias às operações de amostragem e que se destinam essencialmente à verificação do bom funcionamento da Unidade Industrial.

Esta nossa acção, também já seguida por outros organismos públicos, vai dentro em breve ser *normalizado* e adoptado para todo o país.

É evidente que o que existe, não chega para levar a cabo um programa eficaz de controlo da Qualidade do Ar.

(*) Comunicação apresentada no 5.º Encontro Nacional de Química, realizado no Porto, de 29 de Março a 3 de Abril de 1982. Texto recebido em 9. Agosto. 1982.

Quadro II.1
Comparação dos standards para vários países

Poluentes	Tempo médio de Amostragem	Standards (2)						
		G.A.S.	E.U.A.	R.F.A.	U.R.S.S.	Suíça	Suécia	C.E.A. Valores Guias
SO ₂	Anual	80	80	140 (IW1)	—	—	—	40 — 60
	24 horas	250	365	—	50	520	250	100 — 150
	3 horas	—	1300	—	—	—	—	—
	1 hora	—	—	400 (IW2)	—	—	—	—
TSP	30 min.	620 (1)	—	—	500	750	625	—
	Anual	80	75	100 (IW1)	—	—	—	40 — 60
	24 horas	250	260	—	150	—	—	100 — 150
	5 horas	—	—	—	—	—	—	—
NO _x (as NO ₂)	3 horas	—	—	—	—	—	—	—
	1 hora	—	—	200 (IW2)	—	—	100	—
	30 min.	500 (1)	—	—	500	—	—	—
	Anual	100 (1)	100	100 (IW1)	—	—	—	—
	24 horas	250 (1)	—	—	85	—	—	—
	1 hora	—	—	300 (IW2)	—	—	—	—
	30 min.	500 (1)	—	—	85	—	—	—

(1) — Ainda não foram implementados

(2) — As unidades são em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(IW1) — Longos períodos

(IW2) — Pequenos períodos.

Existem lacunas graves na legislação, quer para esta zona prioritária quer, evidentemente, para o resto do país, as quais a não serem brevemente colmatadas irão causar problemas na Gestão do Ar em Portugal.

PLANEAMENTO

Dentro do Planeamento Industrial, cabe neste campo um papel fundamental ao Departamento. Não só intervindo antecipadamente ao nível dos projectos procurando, com os industriais adoptar o melhor processo de fabrico e a melhor tecnologia, como dando o seu parecer prévio, nos processos de licenciamento o qual tem sido invariavelmente, confirmado pelos organismos competentes, é nesta área, como dizia, que o nosso papel tem sido prioritário. Isso traduz-se quer sob o ponto de vista da localização das indústrias quer estudando os seus impactos, calculando e fixando a altura para as chaminés que garantam condições de dispersão aceitáveis em detrimento de soluções tecnológicas que há 6 ou 7 anos representavam investimentos avultados com duvidosa eficiência.

Este conceito, tende a ser revisto o que acompanha não só o evoluir da técnica, como a filosofia internacional, onde os países da CEE desempenham um lugar de destaque.

É possivelmente em Sines e como exemplo, onde irão ser instalados pela primeira vez em Portugal

equipamentos destinados à remoção do SO₂ dos gases de queima de uma Central Térmica.

Como ferramenta matemática indispensável ao planeamento industrial, mas também a outras actividades do Departamento, foram desenvolvidas e aplicadas à Área de Sines modelos matemáticos de dispersão de poluentes gasosos (essencialmente ao SO₂ e às partículas em suspensão) modelos estes aprovados pela Agência de Controlo do Ambiente dos Estados Unidos e utilizados pelos Texas Air Control Board.

Quadro II.2

Total anual de emissões gasosas previstas para o complexo

Industriais	Emissões de SO ₂ (ton/ano)	Emissões de partículas (ton/ano)
Refinaria	40 261	2 782
Complexo Petroquímico (*)	47 389	3 589
Siderurgia Integrada	20 300	23 050
Peletização	4 687	39 940
Complexo de Pirites	4 505	(***)
Ácido Sulfúrico	2 666	(***)
Complexo Adubeiro	3 396	2 145
E.D.P. (**)	209 880	7 698
Negro de Fumo	365	58

(*) — Na fase final de desenvolvimento.

(**) — Central Térmica com 2 × 300 MW + 4 × 300 MW queimando carvão com 1,5% S e considerando 4 grupos c/ redução de 85%.

(***) — Desprezável.

NOTA: Todas as unidades industriais à excepção da Central Térmica E.D.P. e Negro de Fumo vão queimar fuel com 3,5% S; Negro de Fumo vai queimar fuel-oil de pirólise com 0,5% S.

Assim efectuado o inventário das emissões gasosas, baseado nos dados do projecto (Quadro II.3) tendo-se definido a hipótese de desenvolvimento industrial pretendida e ao mesmo tempo caracterizados os vários pontos de emissão de cada indústria (Quadro II.4) e introduzidas como INPUT todos os parâmetros necessários ao funcionamento do modelo pode obter-se vários OUTPUT que nos permitem não só atribuir taxas de emissão a cada indústria, como visualizar o grau de degradação, de modo a corrigir estratégias e ao mesmo tempo, garantir que teoricamente as concentrações ao nível do solo dos principais poluentes não vão além dos normalizados para a Área. Não podemos esquecer que em geral estes modelos dão uma estimativa que geralmente é superior em duas ou três vezes àquela que na prática se verifica.

Quadro II.3

Inventário de emissões para as unidades industriais a instalar no Complexo de Sines

Fonte emissora	Emissões de SO ₂ (g/seg)	Emissões de partículas (g/seg)
Refinaria		
Central Térmica	1 331,4	92,0
Complexo Petroquímico		
Central Térmica	1 346,7	89,0
Polietileno AD	0,0	4,3
Polietileno BD	0,0	1,1
Polipropileno	0,0	2,38
ACN — Incinerador	39,0	1,39
VCM	39,0	0,36
Estireno	101,2	3,61
FVC	0,0	4,30
Poliestireno	0,0	2,70
Etileno	41,1	9,00
SBR	0,0	0,55
Complexo Siderúrgico		
Alto forno	0,0	149,5
Coqueria	264,3	90,05
Aciaria	0,0	388,1
Sinterização	305,1	138,8
Outros 1	50,7	1,9
Outros 2	50,7	1,9
Peletização	155,0	1 320,8
Complexo de Pirites		
Flash Smelting	140,03	0,0
Ustulação	17,9	0,0
Ácido Sulfúrico (4 linhas)	93,56	—
Complexo Adubeiro		
Amónia	58,6	60,0
Ureia	58,6	12,4
Mono Fosfato de Amónio	0,0	2,85
Central Térmica EDP		
Grupos 1,2	1 940	90
Grupos 3,4 (*)	291	90
Grupos 5,6 (*)	291	90
Negro de Fumo	13,2	2,10

(*) — Considerado uma redução de 85%

Quadro II.4

Características físicas das chaminés das unidades industriais a instalar no Complexo de Sines

Indústria	Altura (m)	Diâmetro (m)
Refinaria		
Central Térmica	234	6,0
Complexo Petroquímico		
Central Térmica	150	9,0
Polietileno AD	46	1,0
Polietileno BD	46	1,0
Polipropileno	46	1,0
ACN — Incinerador	40	3,7
VCM	61	3,7
Estireno	61	3,7
PVC	61	3,7
Poliestireno	61	3,7
Etileno	50	2,0
SBR	50	2,0
Complexo Siderúrgico		
Alto forno	76	5,8
Coqueria	68	2,7
Aciaria	67	4,2
Sinterização	92	1,8
Outros 1	54	1,8
Outros 2	54	1,8
Peletização	140	10,5
Complexo de Pirites		
Flash Smelting	1000	1,8
Ustulação	40	1,3
Ácido Sulfúrico (4 linhas 2 chaminés)	90	1,5
Complexo Adubeiro		
Amónia	50	3,1
Ureia	31	3,1
Mono Fosfato de Amónio	31	3,1
Central Térmica EDP (**)		
Grupos 1,2	225	6,0
Grupos 3,4	225(100)***	6,0
Grupos 5,6	225(100)***	6,0
Negro de Fumo	60	2,0

(**) — Simularam-se diversas hipóteses alternativas para alturas de chaminés variando entre 215 e 270 metros.
 (***) — Considerando que há dessulfurização.

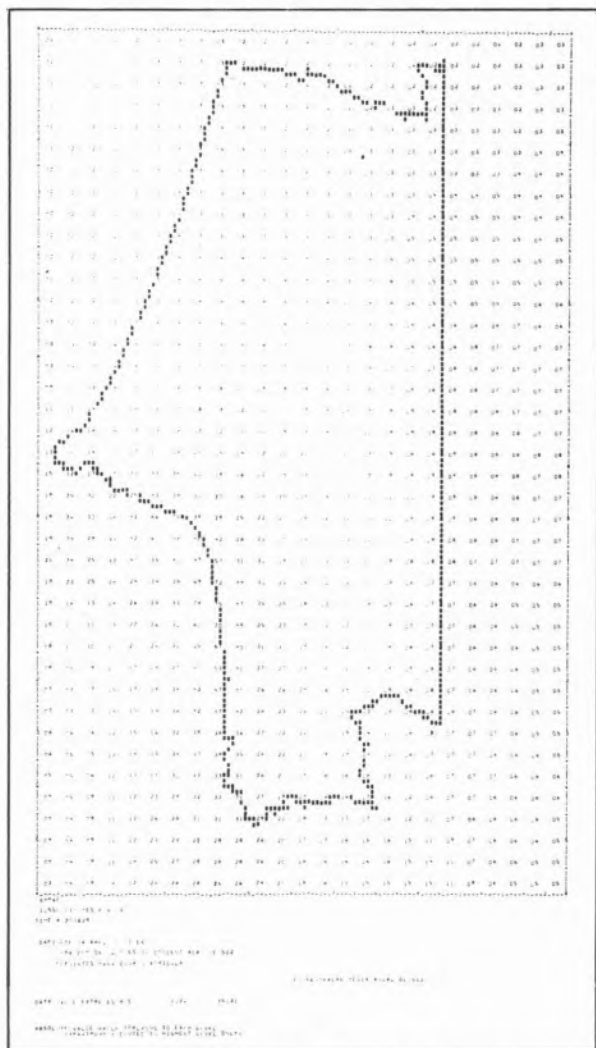
CONTROLO E FISCALIZAÇÃO

Baseada numa política de Gestão da Qualidade do Ar, similar à que foi aplicada nos U.S.A. e em alguns países europeus em zonas de desenvolvimento industrial, intenso, o Gabinete da Área de Sines implantou na Área da sua competência uma Rede de Estações de Controlo de Poluição Atmosférica, cuja localização tem em conta as condições meteorológicas e topográficas da área e os resultados dos modelos de dispersão.

A Rede é composta actualmente por três estações fixas localizadas respectivamente a Norte do Complexo (St.º André), outra na zona central junto a

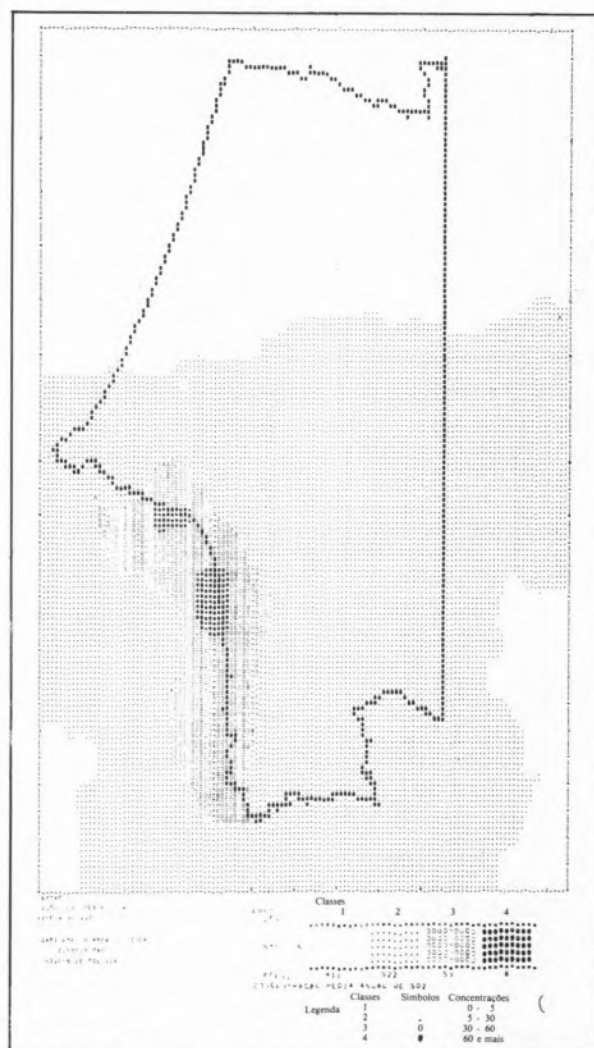
Mapa 1

Valores de concentração de SO_2 previstos para cada quadrícula de 1 km \times 1 km. Média anual



Mapa 2

Concentração média anual de SO_2 . Distribuição de frequências por níveis de poluição



Sines e por último uma outra localizada a Sul, Sonega (Mapa 3).

Nestas localizações pretende-se em primeira análise tentar proteger as zonas mais sensíveis (agregados populacionais), pois estão na direcção dos ventos dominantes.

Em curso de instalação encontra-se outra Estação localizada a NE na vila de Santiago. Em projecto uma Estação móvel.

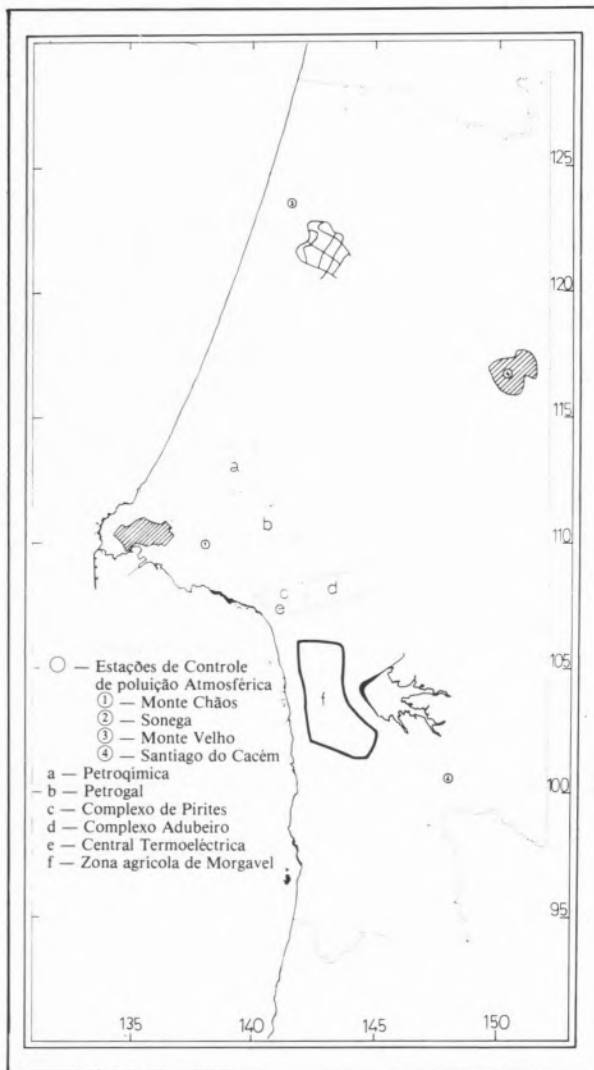
A rede está equipada com os analisadores necessários à medição dos principais poluentes gasosos e cujos métodos de análise são considerados de referência ou de equivalência pelo EPA (Quadro II.5). As estações são consideradas como semi-automáticas, pois a leitura dos dados faz-se manualmente. A leitura e tratamento da informação é morosa

segundo um processo, que dificilmente e em tempo útil, teremos os resultados.

No sentido de ultrapassar este aspecto negativo está em curso uma remodelação de recolha de dados a qual permitirá no seu último estágio a obtenção de dados em tempo real, transformando-se a rede, constituída então por mais estações, numa rede de vigilância e alerta (Quadro II.8).

Em complemento da actividade atrás descrita, teve o GAS que criar e explorar um pequeno, mas importante, sector de meteorologia com vista a fundamentalmente efectuar a determinação dos principais parâmetros meteorológicos em altitude, de modo a poder caracterizar a área, e efectuar para Sines uma distribuição de frequências das Classes de Estabilidade e de regimes de ventos, a qual será um

Mapa 3



importante passo para a calibração dos modelos de dispersão utilizados e a detecção de situações episódicas de poluição.

Dentro do capítulo da fiscalização, embora ainda incipientes, é nossa grande preocupação o controlo das emissões das indústrias principalmente o SO₂ e as partículas.

Estamos assim a pôr em prática a legislação existente, indicando a montagem de medidores automáticos daqueles poluentes, além da montagem da infra-estrutura de suporte já referida.

De igual modo temos sensibilizado os departamentos estatais competentes para a necessidade de legislar sobre este campo.

Quadro II.5

Equipamento constante das estações da rede de controlo de poluição atmosférica da Área de Sines

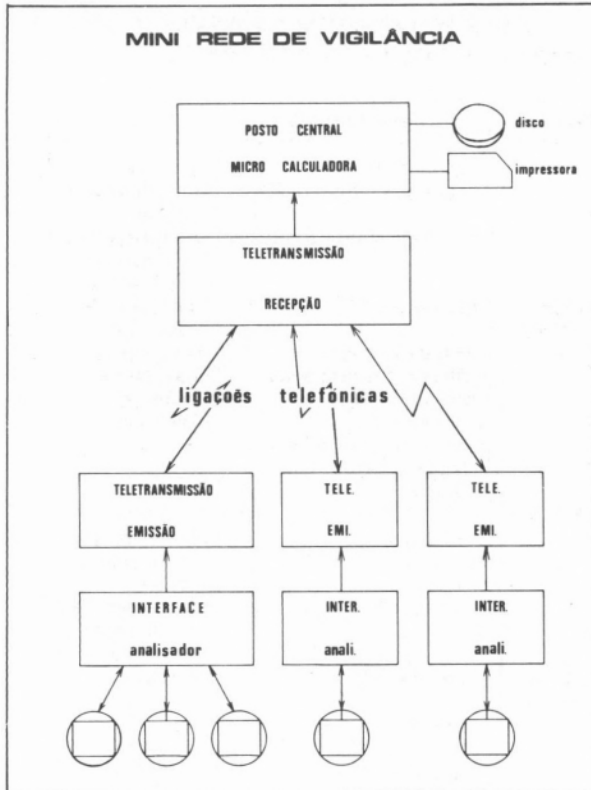
Estações	Equipamento	Método	Obs.
Monte Chãos	Analizador SO ₂ Analizador NO-NO _x -NO ₂ Analizador Hidrocarbonetos	Fluorescência Quemiluminiscência Cromatografia e ionização de chama	
	Analizador CO Analizador ozono Partículas em suspensão Analizador CO ₂ Analizador SH ₂ Equipamento de radiossondagem e Parque Climatológico	Ionização de chama Absorção UV Gravimetria Volumetria Colorimetria	
Monte Velho	Analizador SO ₂ Analizador NO-NO _x -NO ₂ Analizador Hidrocarbonetos	Fluorescência Quemiluminiscência Cromatografia e ionização de chama	a)
	Analizador CO Analizador ozono Partículas em suspensão Analizador CO ₂ Analizador SH ₂ Parque Climatológico	Ionização de chama Absorção UV Gravimetria Volumetria Colorimetria	
Sonega	Analizador SO ₂ Analizador NO-NO _x -NO ₂ Analizador Hidrocarbonetos Analizador CO Analizador ozono Partículas em suspensão Analizador CO ₂ Analizador SH ₂ Medidor da velocidade e direcção do vento	Fluorescência Quemiluminiscência Cromatografia e ionização de chama Ionização de chama Absorção UV Gravimetria Volumetria Colorimetria	b)
Santiago Cacém	Em fase final de projecto Equipamento em fase de entrega		

a) — Pertence ao I.N.M.G.

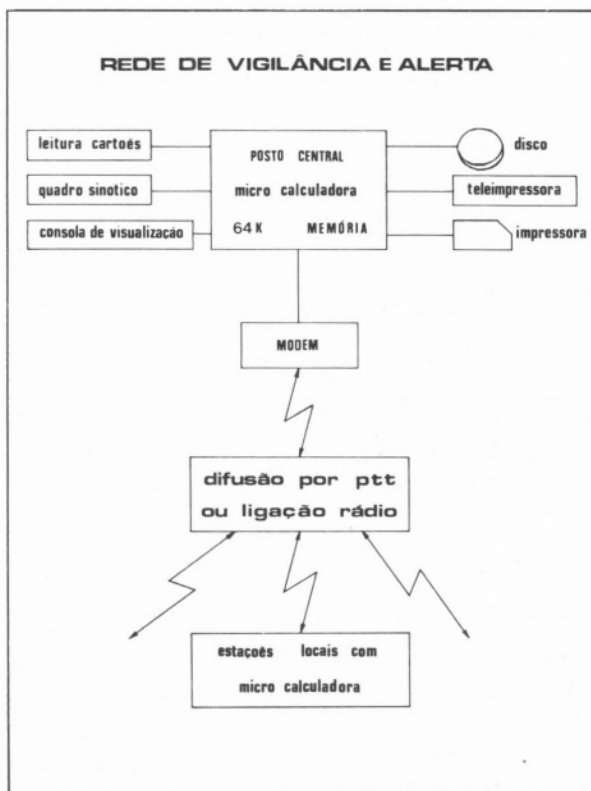
b) — Em fase de entrega.

Demos uma panorâmica daquilo que nos propuseram executar, o trabalho não está acabado, contudo parece-nos ter havido por parte do GAS uma contribuição significativa para a política de Gestão do Ar em Portugal, servindo de experiência para outras zonas onde se venha a aplicar.

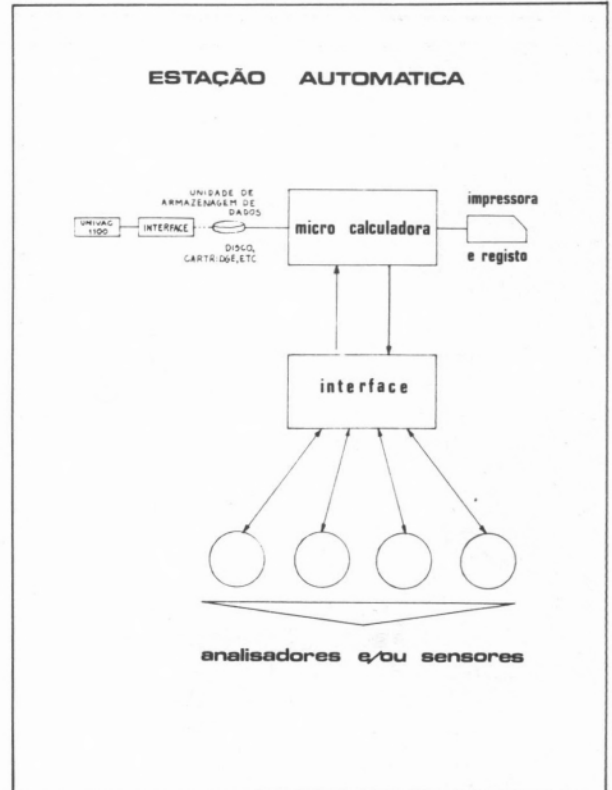
Quadro II.6



Quadro II.8



Quadro II.7



A. CONTENTE MOTA

Gabinete da Área de Sines
Rua Artilharia Um, 33
1297 LISBOA Codex

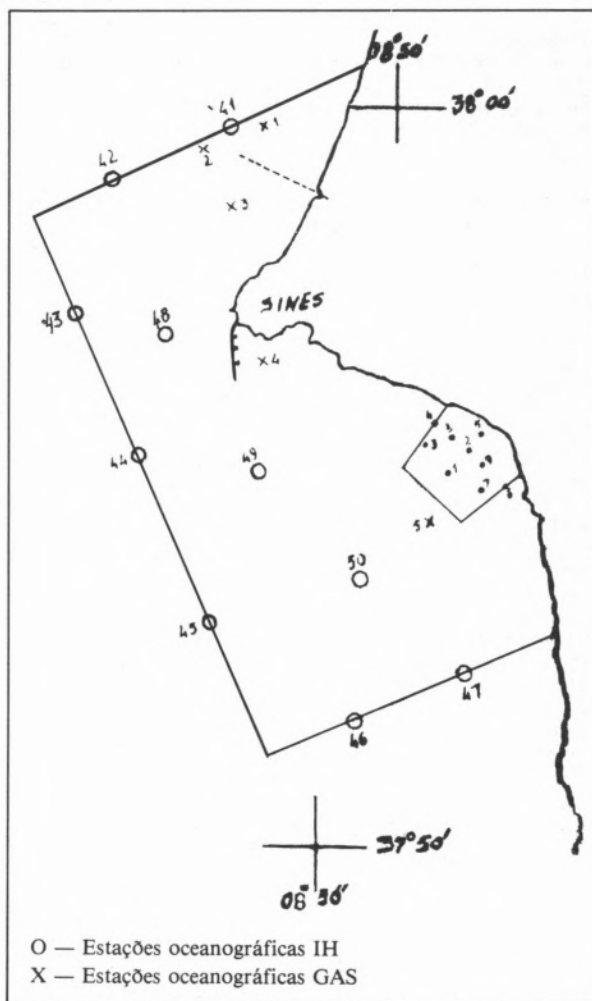


ACTIVIDADES DE DEFESA DO AMBIENTE DA ÁREA DE SINES CONTROLO DE EFLUENTES LÍQUIDOS, GASOSOS E SÓLIDOS (III PARTE)

(*) Comunicação apresentada no 5.º Encontro Nacional de Química, realizado no Porto, de 29 de Março a 3 de Abril de 1982. Texto recebido em 9. Agosto. 1982.

Na sequência do que já anteriormente foi dito relativamente aos efluentes líquidos e a fim de manter tanto quanto possível sob controle a qualidade dos efluentes descarregados pela indústria e determinar os seus efeitos sobre os meios aquáticos naturais foram estabelecidos programas de amostragens periódicas. A análise futura dos seus resultados permitir-nos-á ter uma noção muito concreta do que vai acontecendo ao longo do tempo, sob o ponto de vista ambiental, na Área de Sines.

No mar, foram estabelecidos cinco pontos de amostragem, cuja localização poderá ser mais bem compreendida por análise do Mapa 1.



A Estação Mar 1 está situada a norte do exutor submarino por onde são descarregados os efluentes industriais e pretende-se que funcione como “branco” em relação à zona de Sines; a 2 está situada na saída do exutor e a 3 a sul do mesmo.

Esta distribuição permite controlar toda a zona a norte do cabo de Sines. A sul do mesmo cabo foram estabelecidas mais duas estações. A Mar 4, cuja finalidade é essencialmente controlar o que se passa no porto de Sines e a Mar 5, com dois objectivos complementares:

1 — Detectar qualquer possível concentração dos poluentes vindos de norte, por se situar numa suposta zona de sombra:

2 — Funcionar como “branco” em relação ao futuro exutor submarino a construir na zona sul para a descarga dos efluentes das unidades industriais a localizar futuramente naquela área.

A periodicidade das colheitas é mensal e os parâmetros analisados são os que constam do Quadro 1. Podem ainda ver-se no mesmo Quadro os parâmetros que controlamos nos efluentes da Refinaria da Petrogal e Petroquímica, Lagoa de St.º André e

Quadro 1
Parâmetros recolhidos pelo Laboratório de Análise de Águas

Periodicidade	Mensal	Mensal	Bissem.	Mensal	Quizen.	Mensal	Mensal	Bissem.
Locais de Colheita	Lagoa de Sto. André	Tribut. Lagoa S.º André	Refinaria Petrogal	Mar	Porto de Sines	ETAR Santo André	Praias	CNP
Parâmetros								
pH	×	×	×	×		×		×
Nitratos (NO ₃)	×	×	×	×		×		×
Nitratos (NO ₂)	×	×	×	×		×		×
Amónia (NH ₄)	×	×	×			×		×
Azoto Orgânico (N)	×	×				×		
Sólidos em Suspensão Totais (TSS) (2 fracções — org. + inorg.)		×	×	×				×
Fósforo Total (P)	×	×				×		×
Fosfatos (PO ₄)		×	×	×		×		
BOD	×	×	×			×		×
COD		×	×					×
TOC	×	×	×			×		×
Salinidade ‰	×	×		×			×	
Turbidez NTU	×			×				
Alcalinidade	×	×		×				
Temperatura (°C)	×			×	×			×
Oxigénio Dissolvido (O.D.)	×			×	×			
Pigmentos	×			×				
Produção Primária	×			×				
Sulfuretos (s)			×					
Óleos e Gorduras			×	×	×		×	×
Hidrocarbonetos				×	×		×	
Fenóis			×	×				×
Cloretos			×					×
Condutividade	×		×					×
Metais Pesados (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe)		×	×	×	×			×
Bactérias							×	
							(Verão)	
Silicatos				×				
Fitoplancton				×				

respectivos afluentes, Estação de Tratamento de Águas Residuais do novo centro urbano de St.º André e praias da Área de Sines e ainda as respectivas periodicidades.

As colheitas dos efluentes industriais são feitas imediatamente após a saída das unidades, em diferentes dias e horas, de modo a evitar tanto quanto possível, a rotina da amostragem, que poderia ser aproveitada negativamente pela indústria. As colheitas, que até aqui têm sido feitas manualmente, passarão dentro de muito pouco tempo a ser feitas através de colhedores automáticos, já adquiri-

dos e que nos permitirão programar colheitas de hora a hora, com as consequentes vantagens na formação do *compositum* diário, que daí advirão e que se traduzirão numa fidelidade muito grande da qualidade dos efluentes descarregados num período de 24 horas. A indústria de uma forma geral e exceptuando as fases de arranque das unidades, têm cumprido com o preceituado na Regulamentação Geral de Descargas, documento interno do Gabinete da Área de Sines onde estão definidos os limites máximos permissíveis de descarga dos vários parâmetros que analisamos.

As excepções que se têm verificado foram ao nível das concentrações de sulfuretos, em que por avaria da unidade de extracção de enxofre na Refinaria da Petrogal se têm verificado algumas violações, o mesmo acontecendo com os óleos/gorduras, por problemas surgidos ao nível dos separadores da Estação de pré-tratamento dos efluentes.

Quadro 2

	Local de colheita	Data	Fenóis mg/l	Óleos e gorduras mg/l
1. ^o S E M E S T R E	MAR 1S	23-1-78	0.004	0.073
	» 2S	23-1-78	0.006	<0.005
	» 3S	23-1-78	0.012	<0.005
	» 4S	24-1-78	<Limite de Detecção	<0.005
	» 5S	24-1-78	0.007	<0.005
	» 2S	14-2-78	0.002	
	» 4S	14-2-78	<Limite de Detecção	
	» 5S	14-2-78	0.001	
	» 1S	9-5-78	<Limite de Detecção	<0.005
	» 2S	9-5-78	»	<0.005
	» 3S	9-5-78	»	<0.005
	» 4S	10-5-78	»	<0.005
	» 5S	10-5-78	»	<0.005
	» 1S	13-6-78	»	0.102
	» 2S	13-6-78	»	0.019
1. ^o T R I M E S T R E	MAR 1S	20-1-81	<Limite de Detecção	0.044
	» 2S	20-1-81	»	0.039
	» 3S	20-1-81	»	0.042
	» 4S	20-1-81	»	0.054
	» 5S	20-1-81	»	0.031
	» 1S	17-2-81	0.001	0.039
	» 2S	17-2-81	<Limite de Detecção	0.075
	» 3S	17-2-81	»	0.114
	» 4S	17-2-81	»	0.060
	» 5S	17-2-81	0.003	0.065
1. ^o 9 8 1	» 1S	25-3-81	<Limite de Detecção	0.022
	» 2S	25-3-81	0.007	0.020
	» 3S	25-3-81	<Limite de Detecção	0.024
	» 4S	25-3-81	»	0.405
	» 5S	25-3-81	0.005	0.097

Relativamente aos poluentes analisados no mar, poderei citar a título exemplificativo, o que se passa com os fenóis e óleos/gorduras relativos ao primeiro semestre de 1978, período em que se iniciou a fase de arranque e o conseqüente início da laboração da Refinaria da Petrogal. Comparativamente, citarei os valores relativos ao primeiro trimestre de 1981, três anos depois do início da laboração da Refinaria. Como se constata os valores de óleos/gorduras estão abaixo do limite de detecção (5 ppb) nos primeiros cinco meses do ano de 78, começando a tornar-se detectáveis em Junho, com valores que variam entre os 19 e os 129 ppb. Em 1981 todas as amostras apresentavam concen-

trações detectáveis, que se situavam, regra geral, entre os 20 e os 100 ppb. A excepção verificou-se na Estação 4, no mês de Março, em que pelo facto de ter havido um pequeno derrame no terminal petrolífero se verificou um aumento do respectivo valor para 400 ppb.

Quanto aos fenóis verificaram-se em Janeiro/Fevereiro de 78 concentrações que variavam entre os 4 e os 12 ppb e em Maio/Junho deixaram de ser detectáveis pelos métodos analíticos utilizados. No primeiro trimestre de 1981, as concentrações de fenóis ou se encontram abaixo do limite de detecção ou se apresentam com valores muito pequenos, variando agora entre 1 e 5 ppb, ligeiramente inferiores portanto, aos encontrados no primeiro trimestre de 1978. Isto leva-nos a concluir, que as concentrações de fenóis detectadas em 78 eram importadas para a Área de Sines através do sistema de correntes marítimas, predominantes no sentido norte/sul.

Os metais pesados só começaram a ser analisados com regularidade em águas de mar, a partir de 1980. Vários factores motivaram que isto tivesse acontecido. Poderemos citar como determinantes, as deficientes condições de trabalho que temos no actual Laboratório, a dificuldade de leitura das águas do mar por espectrofotometria de absorção atómica e ainda, os pequenos teores existentes nas amostras, motivando elevadas concentrações prévias à leitura, de modo a tornarem-se detectáveis pelos métodos analíticos utilizados. Da bibliografia sabíamos também, que os teores de metais pesados em águas de mar não são significativos em parte alguma do mundo, onde os coeficientes de diluição do meio receptor são grandes. Cite-se a propósito que o coeficiente de diluição dos efluentes descarregados pelo exutor situado a norte da cabo de Sines é de 1/80.

No quadro 3 apresentam-se os valores encontrados nas análises de metais pesados até agora efectuadas em águas de mar e como se constata os valores são realmente muito baixos, o que vem confirmar o que se disse relativamente às concentrações destes poluentes naquele meio aquático natural. Os resultados são todos de amostras de superfície. As Estações precedidas de "Mar" são da rede de controle do GAS e aquelas outras precedidas por "C" são Estações da rede do Instituto Hidrográfico e estão integradas num programa, que está a ser desenvolvido por aquele organismo para a EDP e

Quadro 3
 Metais Pesados — MAR em mg/l

Local de Colheita	Parâmetros Data	Zn	Pb	Cr	Cd	Cu	Mn	Ni
C-41-S	3-12-80	0.0071	<0.02	<0.002	<0.005	0.0029	0.0009	
C- 6-S	12-12-80	0.0081	<0.02	<0.002	<0.005	0.0042	0.0005	
C- 1-S	16-12-80	0.0146	<0.02	<0.002	<0.005	0.0038	0.0015	
MAR 1S	20- 1-81	0.0067	<0.02	<0.002	<0.005	0.0013	0.0015	0.0003
» 2S	20- 1-81	0.0079	<0.02	<0.002	<0.005	0.0016	0.0050	<0.0001
» 3S	20- 1-81	0.0148	<0.02	<0.002	<0.005	0.0080	0.0803	0.0005
» 4S	20- 1-81	0.0229	<0.02	<0.002	<0.005	0.0164	0.0913	0.0003
» 5S	20- 1-81	0.0208	<0.02	<0.002	<0.005	0.0240	0.1603	<0.0001
C- 3-S	27- 1-81	0.0408	<0.02	<0.002	<0.005	0.0033	0.0008	
C-45-S	26- 2-81	0.0314	<0.02	<0.002	<0.005	0.0047	0.0201	
C-48-S	26- 2-81	0.0328	<0.02	<0.002	<0.005	0.0064	0.0009	
MAR 1S	7- 7-81	0.004	<0.02	<0.004	<0.005	<0.005	0.005	
» 2S	7- 7-81	0.002	<0.02	<0.006	<0.005	<0.005	0.009	
» 3S	7- 7-81	0.001	<0.02	<0.005	<0.005	<0.005	0.002	
» 4S	7- 7-81	0.004	<0.02	<0.006	<0.005	<0.005	0.013	
» 5S	7- 7-81	0.004	<0.02	<0.002	<0.005	<0.005	0.007	

relacionado com a instalação da Central Termoelétrica na Área de Sines.

A localização das Estações poderá ser mais bem compreendida consultando o Mapa 1.

As concentrações de chumbo e cádmio são sempre inferiores aos limites de detecção, mesmo depois de se concentrarem as amostras cem vezes. O crómio é inferior ao limite de detecção em Dezembro/80 e Janeiro/Fevereiro/81, aparecendo em Julho com

concentrações detectáveis, mas muito baixas, entre 2 e 6 ppb. O zinco apresenta-se variando entre 1 e 40 ppb. Estes valores são igualmente muito baixos, especialmente se nos lembrarmos que, segundo as normas estabelecidas pela Organização Mundial de Saúde, uma água potável pode ter como concentração máxima admissível 15 mg/l Zn. O cobre e o manganés estão dentro dos valores já mencionados para o zinco e os poucos dados exis-

Quadro 4
 Aparelhagem e respectivos parâmetros utilizados para controle de meios aquáticos naturais, efluentes da Refinaria e da ETAR da Ribeira dos Moinhos

Aparelhagem	Parâmetros e respectivas fases de actividade	Aparelhagem	Parâmetros e respectivas fases de actividade
Autoanalyser II	Nutrientes (NH ₄ , NO ₃ , NO ₂ , PO ₄ , SiO ₃)	Microscópios — Normal, de Inversão e Lupas Estereoscópicas. Triagens	Fitoplankton, Zooplankton, Fauna Bentónica e respectivas Biomassas
Espectrofotómetro de Infravermelhos	Hidrocarbonetos	Aparelhagem clássica n/Especificada para outras determinações	Oxigénio Dissolvido, Sólidos Totais e Fracções, Alcalinidade, Sulfatos, Azoto, Amóniacal e Albuminóide. Fenóis, BOD e COD, Cianetos
Espectrofluorímetro	Pigmentos e Hidrocarbonetos	Cromatógrafo de Fase Líquida	Hidrocarbonetos Halogenados e Aromáticos, PCB, Vitaminas
Salinómetro	Salinidade	Espectrofotómetro U.V.	Clorofila e Feopigmentos
Analizador de Carbono	Carbono Orgânico Total e Fracções de Carbono	Colhedores Automáticos	Amostragens em efluentes industriais
Contador de cintilações líquidas	Produção Primária e ATP	Espectrofotómetro de Absorção Atómica	Metais Pesados (Cr, Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Ni, Fe)
Medidores de pH e de Oxigénio	pH e Oxigénio dissolvido	Condutivímetro	Condutividade
Turbidímetro	Turbidez		
Batitermógrafo	Estrutura térmica da Coluna de Água		

tentes não permitem ainda determinar qualquer possível ponto de concentração dentro da rede de amostragem utilizada.

Além dos poluentes até aqui mencionados, são analisados no Laboratório do GAS em Sines outros parâmetros químicos intimamente relacionados com os processos biológicos. No quadro 4 estão condensados todos os aparelhos com que o Laboratório está equipado e os parâmetros analisados por cada um. A sua consulta será suficiente para se ter uma percepção, no sentido lato, de todo o trabalho desenvolvido no GAS visando o controle de efluentes e dos meios aquáticos naturais para onde aqueles são descarregados.

Logo que possível é nossa intenção começar com um programa de investigação muito concreto, onde através de testes de bioacumulação e toxicidade tentaremos saber quais os limites toleráveis por diferentes espécies da costa portuguesa, dos vários poluentes lançados no meio ambiente.

Igualmente se prevêem logo que se processe a mudança para as novas instalações, começar a fazer determinações das concentrações de poluentes em organismos vivos. Tencionamos usar o mexilhão nessas experiências, animal que pela sua fisiologia muito própria (filter feeding), larga distribuição

geográfica e abundância na costa portuguesa, permite utilizá-lo como indicador da qualidade da água em determinados locais que se pretendem testar, sem grandes custos adicionais.

Na fase actual e enquanto o Departamento de Saneamento Básico não lança as suas próprias estruturas, tem sido o Laboratório do Ambiente que se tem vindo a encarregar de algumas missões que àquele Departamento dizem respeito. Citaremos, entre outras, as análises químicas e bacteriológicas para o controlo de:

- 1 — Água de abastecimento urbano e industrial;
- 2 — Funcionamento da Estação de Tratamento de Esgotos Residuais da Ribeira dos Moinhos, lagoa de oxidação do centro urbano de St.º André e Estação de Tratamento de águas de Lastro;
- 3 — Efluentes industriais.

O Laboratório desempenha ainda uma acção muito importante na detecção de descargas líquidas imprevistas e que possam ser violadoras das normas vigentes e ainda no lançamento de alertas em situações anormais, que possam provocar degradação do equilíbrio ecológico dos meios aquáticos naturais ou que representem perigo imediato para a saúde pública.

J. SIMÃO

Universidade do Minho, Braga

M. HELENA LOPES

Laboratório Ferreira da Silva

Faculdade de Ciências

Universidade do Porto



ESTUDOS CICLO-VOLTAMÉTRICOS DO SISTEMA Pd(II)/Pd(0) NO ELÉCTRODO DE CARBONO VÍTREO

Estuda-se o comportamento electroquímico do sistema Pd(II)/Pd(0) no eléctrodo de carbono vítreo a partir dos meios aquosos perclorato, acetato e nitrato.

Verifica-se que o paládio depositado no ciclo catódico não é redissolvido no ciclo anódico seguinte, pelo que, após alguns ciclos, o eléctrodo de carbono vítreo se comporta como um eléctrodo de paládio.

Dá-se particular atenção à fixação e conseqüente libertação do oxigénio, admitindo-se nesse contexto que o próprio eléctrodo de carbono vítreo, na presença do Pd depositado, deve ser reactivo.

Finalmente, sugere-se que em meio acético a espécie electroquimicamente activa é o PdAc₂.

Uma versão preliminar deste trabalho foi apresentado no 2.º Encontro Nacional de Electroquímica (comunicação C7) realizado em Coimbra (1981).

Dado o grande interesse do paládio como catalisador dum elevado número de reacções químicas, tanto em meio aquoso como noutros meios, propusemo-nos estudar o comportamento electroquímico do sistema Pd(II)/Pd(0) no eléctrodo de carbono vítreo a partir de soluções não aquosas, em particular em soluções de ácido acético anidro. Pretendia-se, igualmente, colher informações sobre a natureza das espécies de Pd existentes naquelas soluções. Tendo encontrado algumas dificuldades na referenciação dos resultados que iam sendo obtidos, tentámos soluções aquosas a fim de conseguir um comportamento referencial que permitisse uma transição gradual para os meios não aquosos.

Sabe-se, por estudos recentes [1,2] do sistema Pd(II)/Pd(0) em soluções aquosas, que, em meio clorídrico, o Pd(II) forma vários cloro-complexos [PdCl_x]. Estes complexos estão em equilíbrio uns com os outros, sendo o [PdCl₂] a espécie redutível. É objecto deste trabalho o estudo do comportamento electroquímico do Pd(II) nos meios perclorato, acetato e nitrato, no eléctrodo de carbono vítreo. Em qualquer dos casos, começou-se por usar soluções aquosas dos respectivos sais (perclorato de lítio, acetato de sódio e nitrato de sódio), acidificando, em seguida, com os correspondentes ácidos.

APARELHAGEM E REAGENTES

Utilizou-se o Programador Universal modelo 175 da PAR, acoplado ao modelo 174-A da mesma firma, e a um registador Houston 2000 Omnigraphic. Usou-se uma célula de três eléctrodos, termostatada a 25,0 ± 0,1°C. O eléctrodo auxiliar era uma vareta de grafite e o de referência era o eléctrodo de calomelanos saturado (SCE).

As soluções de Pd(II), geralmente 10⁻³ M, obtinham-se a partir de nitrato de paládio. Todos os outros reagentes eram de grau *pro-análisi*. Os electrólitos de suporte (geralmente com concentração 1 M) eram CH₃COONa, NaNO₃, LiClO₄. Todas as soluções foram feitas em água previamente desionizada e, depois, bidestilada.

Ao serem preparadas, as soluções de paládio eram límpidas, mas, passada cerca de uma hora, notava-se o aparecimento dum precipitado gelatinoso e acastanhado, por vezes preto. Antes das medições, as soluções eram desoxigenadas, fazendo borbulhar azoto purificado de modo a ficar isento de oxigénio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos três meios estudados, o comportamento do Pd(II) apresenta uma característica comum: Pd(II) reduz-se, durante o ciclo catódico, para potenciais que precedem a libertação de hidrogénio, mas não se redissolve no ciclo anódico subsequente. Se este ciclo for levado a potenciais suficientemente positivos, há deposição de oxigénio que é fixado pelo Pd com formação de um óxido.

Como consequência, à medida que os ciclos se sucedem, o Pd vai-se acumulando no eléctrodo de carbono vítreo por forma que este acaba por se comportar como se fosse um eléctrodo de paládio. De facto, os ciclovoltamogramas obtidos assemelham-se aos descritos na literatura para eléctrodos de camada fina de paládio [3].

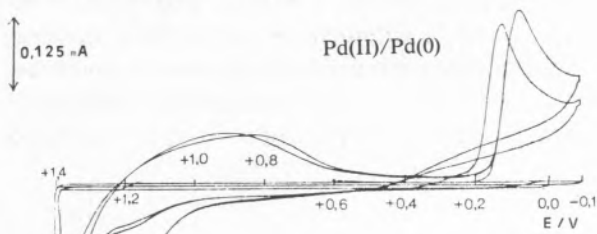


Fig. 1
Ciclovoltamogramas do Pd(II) em LiClO₄ 1 M.
Pd(NO₃)₂ 10⁻³ M, ν = 100 mV/s

A fig. 1 mostra o pico de deposição do Pd(II) em meio perclorato e pode observar-se a típica sobreposição das linhas, característica da nucleação. Mas também aqui se não vê a redissolução do paládio depositado.

A fig. 2 mostra uma família de ciclovoltamogramas do Pd(II) em acetato de sódio 1 M (solução neutra). Observa-se o pico de deposição do Pd(II) a -0,47 V (vs. SCE).

Logo que esta deposição se começa a dar, observa-se no ciclo anódico seguinte um aumento de intensidade da corrente a partir de +1,0 V, aumento que se acentua à medida que a quantidade de Pd

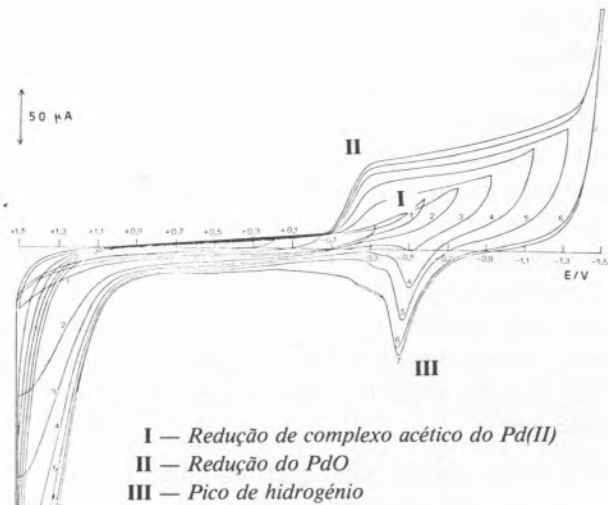


Fig. 2
Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaCH₃COO 1 M, com diferentes inversões catódicas dos ciclos.
Pd(NO₃)₂ 10⁻³ M, ν = 100 mV/s

sobre o eléctrodo vai sendo maior. Simultaneamente, aparece na varredura catódica a corrente correspondente à libertação do oxigénio.

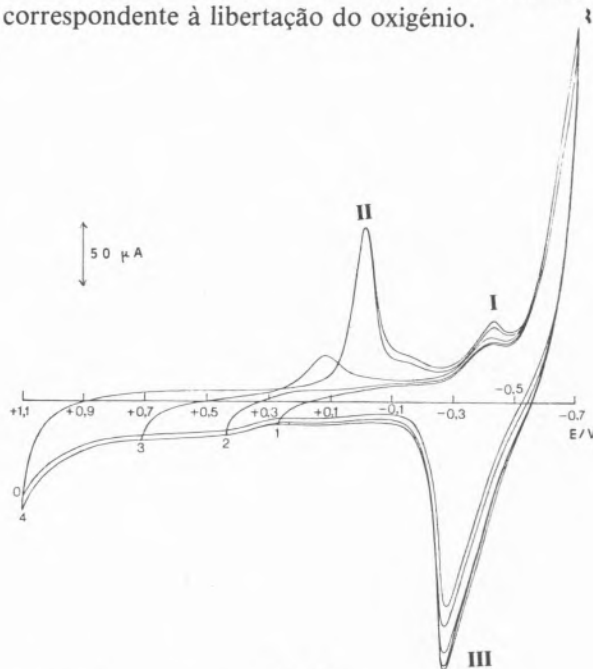


Fig. 3
Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaCH₃COO 1 M, com diferentes inversões anódicas dos ciclos. Identificação dos picos como na fig. 2
Pd(NO₃)₂ 10⁻³ M, ν = 100 μV/s

A fig. 3 mostra como este pico catódico de libertação do oxigénio depende do potencial de inversão do ciclo anódico. A sua intensidade também depende, naturalmente, da quantidade de Pd depositado sobre o eléctrodo de carbono vítreo.

Quando se leva a inversão catódica a potenciais suficientemente negativos ($-0,6$ V), aparece a onda correspondente ao hidrogénio (que pode ser adsorvido ou incorporado no paládio, ou mesmo libertado na forma de gás) e surge, então, no ciclo anódico seguinte, o pico anódico correspondente à sua oxidação. O potencial destes picos do hidrogénio desloca-se para valores mais positivos à medida que se acidifica a solução.

Em meio nitrato, o comportamento do sistema não é essencialmente muito diferente do meio acético. Há, no entanto, algumas particularidades a salientar:

- 1 — Aparecimento dum pico anódico a $+0,8$ V que parece estar relacionado com o pico catódico a $+0,4$ V (figs. 4 e 5);
- 2 — À medida que a inversão do ciclo anódico se vai fazendo a potenciais cada vez mais posi-

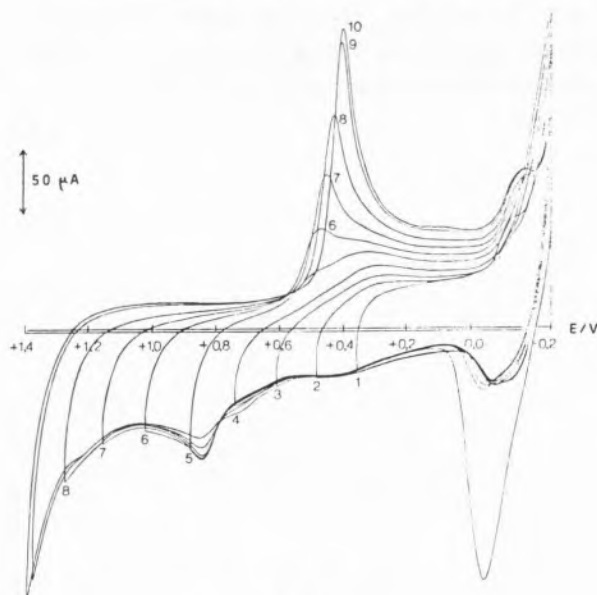


Fig. 4

Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaNO_3 1 M, com diferentes inversões anódicas dos ciclos.
 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, $v = 100$ mV/s

tivos, o pico correspondente à redução do óxido formado cresce e desloca-se para potenciais ligeiramente mais negativos, o que sugere uma estabilização do óxido formado (fig. 4);

- 3 — Desdobramento do pico do oxigénio em dois quando a inversão do ciclo anódico se faz para além de $+1,0$ V. Parece mesmo haver uma sobreposição dos dois picos (fig. 5).

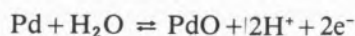
Tal como em meio acético, também aqui, quando

se acidula o meio, os potenciais dos picos deslocam-se em sentido positivo.

Do que acaba de dizer-se parece poder concluir-se que a partir das soluções estudadas (perclorato, acetato e nitrato) o paládio depositado sobre o eléctrodo de carbono vítreo não é removido no ciclo anódico, pelo menos na sua maior parte.

Daí que, em ciclos sucessivos, vá aumentando a quantidade de paládio sobre o eléctrodo. Uma vez que esse depósito é constituído por pequenos núcleos dispersos [1], não é difícil atribuir a um eléctrodo desta natureza especiais propriedades catalíticas.

Durante o ciclo anódico, o paládio fixa oxigénio segundo a reacção



O oxigénio é, depois, libertado, pela reacção inversa, no ciclo catódico. A permanência do eléctrodo em potenciais positivos estabiliza o óxido formado, dificultando, por consequência, a reacção de decomposição correspondente, o que explica o

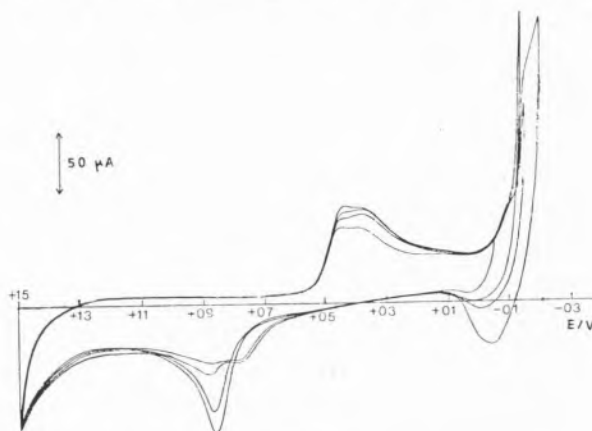


Fig. 5

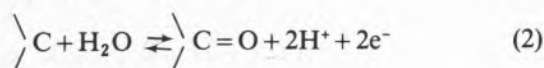
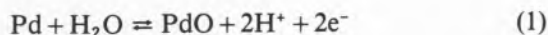
Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaNO_3 1 M, mostrando o desdobramento do pico catódico do oxigénio.
 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, $v = 100$ mV/s

observado deslocamento daquele pico para potenciais mais negativos.

Para obter, em meio acetato, a deposição de oxigénio, é preciso levar o potencial anódico a valores bastante mais positivos do que nos outros meios. Talvez esse facto esteja relacionado com a possível ocorrência da reacção de Kolbe do ião acetato, a qual, no eléctrodo de Pt, se dá para os potenciais a que, nos outros meios, costuma notar-se a deposição do oxigénio [4].

No que se refere ao desdobramento do pico catódico do óxido em meio nitrato, poderíamos tirar duas conclusões:

- 1.^a — Ambos os picos se devem atribuir à redução do óxido formado no eléctrodo durante o ciclo anódico anterior;
- 2.^a — Está-se em presença de dois compostos de oxigénio diferentes, um dos quais seria com o paládio e o outro com o carbono do eléctrodo, formados segundo:



Esta segunda conclusão, no que diz respeito aos compostos com o carbono, parece ser apoiada por estudos de LASER e ARIEL [5], que mostraram que no eléctrodo de carbono vítreo se podem formar, por oxidação, certos grupos superficiais, por exemplo, grupos carbonilo, os quais poderão ser subsequentemente reduzidos para potenciais de eléctrodo mais negativos.

No entanto, uma vez que estes picos não surgem no eléctrodo de carbono vítreo senão após a deposição do paládio, pode dizer-se que o aparecimento do grupo CO na superfície do eléctrodo resulta de uma oxidação do carbono vítreo catalisada pelo paládio ali presente.

Poder-se-á pôr o problema de saber se, por oxidação do carbono vítreo no ciclo anódico, se forma o grupo C=O na estrutura do eléctrodo, ou se se liberta o monóxido de carbono que ficaria adsorvido na superfície do paládio segundo uma relação Pd:CO de 1:1 ou 2:1



ou ambas simultaneamente.

Estudos de GOSSNER e MIZERA [6] sobre a influência do CO adsorvido num eléctrodo de uma liga de Au e Pd, mostram que, numa solução saturada com CO, o pico de dessorção do oxigénio também se desdobra em dois, concluindo daí que o CO é adsorvido somente pelo paládio e que, sobre a superfície deste, o CO e o oxigénio formam domínios separados, o que explicaria o aparecimento dos dois picos. No entanto, tendo em consideração que em meio

nítrico se obtêm voltamogramas que sugerem a existência dum par redox irreversível, quando se faz a inversão anódica ao potencial +1,0 V (vs, SCE), e que aparece um segundo pico catódico a potencial mais positivo quando a inversão do ciclo anódico se faz a potencial mais elevado, talvez seja de atribuir o referido par redox ao grupo carbonilo, sendo o pico mais anódico o do óxido de paládio. Além disso, se se tratasse do CO adsorvido pelo Pd, ele iria competir com a fixação do oxigénio directamente sobre a superfície daquele metal. No entanto, o voltamograma obtido (fig. 6) mostra que os dois picos crescem simultaneamente à medida que a quantidade de Pd depositado aumenta, o que parece desfavorecer a hipótese da adsorção do CO.

IDENTIFICAÇÃO DO PICO DE REDUÇÃO DO Pd(II) EM MEIO ACÉTICO

Fizemos, com este objectivo, uma série de ensaios com diferentes concentrações de Pd(NO₃)₂, todas maiores do que 10⁻³ M. Isto só foi possível em meio acetato, porque o Pd(NO₃)₂ não é suficientemente solúvel nos outros meios.

Embora a variação da intensidade do pico de redução do paládio com a concentração não fosse

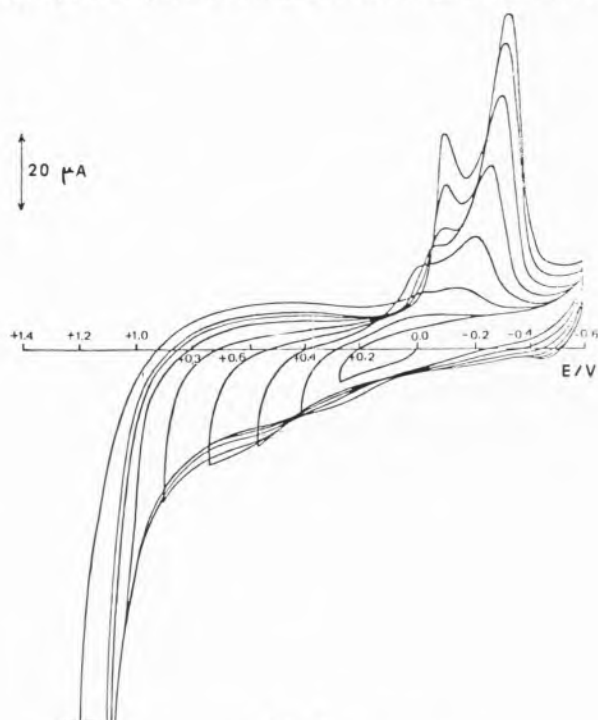


Fig. 6
Ciclovoltamogramas do Pd(II) em NaNO₃ 1 M, mostrando os dois picos catódicos do oxigénio.
Pd(NO₃)₂ 10⁻³ M, v = 100 mV/s

uma função linear, ela era, contudo, suficientemente nítida para permitir a sua identificação.

Em seguida, estudámos a variação do potencial deste pico com o pH, acidulando as soluções com CH_3COOH e, também, com HNO_3 . A variação observada (fig. 7) é igual a 53 mV por unidade de

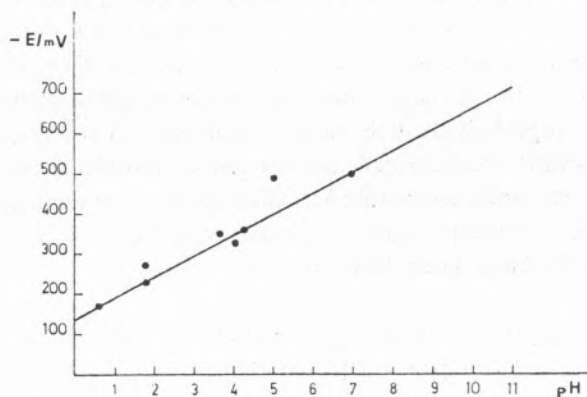
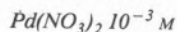
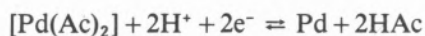


Fig. 7

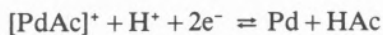
Potencial do pico de redução do Pd(II) em função do pH da solução.



pH, valor que fica compreendido entre $\Delta E/\Delta \text{pH} = 60 \text{ mV}$ correspondente a uma reacção em que entram dois protões:



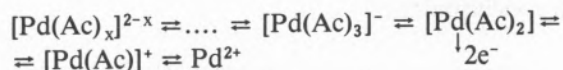
e $\Delta E/\Delta \text{pH} = 30 \text{ mV}$ para uma reacção em que entra um protão



mas muito mais próximo da primeira.

Tendo em consideração a elevada concentração do ião Ac^- nas soluções acéticas, pode admitir-se que a espécie predominante de paládio em solução seja um acetatocomplexo de fórmula genérica

$[\text{Pd}(\text{Ac})_x]^{2-x}$, em equilíbrio com outras espécies:



sendo a espécie redutível $[\text{Pd}(\text{Ac})_2]$.

Este trabalho insere-se nas actividades da Linha 3 do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (INIC).

Recebido 8. Abril. 1982

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.F. BELL, J.A. HARRISON, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 15, (1973).
- [2] J.A. HARRISON, R.P.Y. HILL, J. THOMPSON, *J. Electroanal. Chem.*, **47**, 431 (1973).
- [3] J. HORKANS, *J. Electroanal. Chem.*, **106**, 245 (1980).
- [4] R. WOODS in *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, vol. 9, pág. 76.
- [5] D. LASER, M. ARIEL, *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 291 (1974).
- [6] K. GOSSNER, E. MIZERA, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 37 (1979).

ABSTRACT

Cyclo-voltammetric studies of the Pd(II)/Pd(0) system on the Glassy Carbon Electrode.

The electrochemical behaviour of the system Pd(II)/Pd(0) on the glassy carbon electrode is studied in aqueous media of perchlorate, acetate and nitrate.

It is observed that the palladium deposited in the cathodic cycle is not dissolved in the following anodic cycle; as a result, the glassy carbon electrode, after a few cycles, behaves as a palladium electrode.

Special attention is paid to the adsorption-desorption of oxygen; in this context it is considered that the glassy carbon electrode, in the presence of deposited palladium, must be reactive. Finally, it is suggested that the electrochemically active species, in acetic media, is PdAc_2 .



AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO COMERCIAL SENSÍVEL A ANIÃO CLORETO COM MEMBRANA DE Hg_2Cl_2/HgS^*

Relata-se a avaliação das características de funcionamento de um eléctrodo comercial sensível a cloreto cujo sensor é constituído por uma mistura de cloreto de dimercúrio (I) e sulfureto de mercúrio (II) (Graphic Controls, ref. PHI 91100). Foram estudadas experimentalmente as seguintes características: reprodutibilidade, estabilidade e velocidade da resposta, zona de resposta linear e declive e potencial normal respectivos, extensão de interferências e características de resposta a catião dimercúrio (I). Em resposta a cloreto o eléctrodo comporta-se como um eléctrodo de segunda espécie. Discutem-se as vantagens e desvantagens deste tipo de eléctrodo sobre os que utilizam sais de prata como sensor.

(*) Um número restrito de resultados, obtidos numa fase prévia deste trabalho, foi objecto de uma Comunicação à Segunda Reunião Nacional de Electroquímica, realizada em Coimbra em Julho de 1981 (ref. 1).

1 — INTRODUÇÃO

No âmbito de um projecto em curso [2-6], que tem por objectivo a construção e avaliação de eléctrodos selectivos de iões com sensor sólido fixado numa base de resina condutora, tem-se entre mãos [7] o desenvolvimento de eléctrodos com sensores constituídos por misturas de halogenetos de dimercúrio(I) e sulfureto de mercúrio(II), introduzidos por LECHNER e SEKERKA [8-12]. Em face de dificuldades surgidas na fase de avaliação dos eléctrodos preparados [7], e de discrepâncias encontradas na literatura sobre as características de funcionamento de eléctrodos protótipos com o mesmo tipo de sensores, nomeadamente eléctrodos de cloreto [13-18] e brometo [19-20], decidiu-se realizar a avaliação de eléctrodos comerciais deste mesmo tipo, que são comercializados por um único fabricante (Graphic Controls, Bufalo, Nova Iorque, U.S.A.). Neste artigo, apresentam-se os resultados obtidos com o eléctrodo de cloreto (Ultra-Sensitive Solid State Chloride Electrode, Graphic Controls, referência PHI 91100) que, tendo aparecido recentemente, não parece ter sido ainda sujeito a qualquer avaliação sistemática independente.

O eléctrodo selectivo de cloreto com sensor de cloreto de dimercúrio (I) e sulfureto de mercúrio (II) apresenta [8], como vantagens sobre o eléctrodo de cloreto de prata(I) e sulfureto de prata(I), uma maior sensibilidade e poder operar em meio mais ácido. Estas características foram objecto de atenção particular no decorrer do trabalho realizado.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

Foram usadas, no decurso do trabalho, duas unidades do eléctrodo de marca Graphic Controls, modelo PHI 91100, sensível a cloreto, que serão designadas ao longo do trabalho pelos números 1 e 2, que se referem à ordem da aquisição. Estas duas unidades, que foram adquiridas com um intervalo de alguns meses, vieram acompanhadas de manuais de instruções que diferiam ligeiramente na descrição das características do eléctrodo; por esta razão, os manuais de instrução são indicados, nas citações bibliográficas, separadamente [21a, 21b].

Os restantes eléctrodos e os aparelhos utilizados neste trabalho foram os mesmos que se usaram anteriormente [2,3,6].

2.2 — REAGENTES E SOLUÇÕES

Usaram-se reagentes de qualidade p.a. ou semelhante, sem terem sido submetidos a qualquer purificação adicional. A água usada nos ensaios foi desionizada em coluna de leito misto (desionizador Elgastat B114) e, seguidamente, bidestilada em quartzo (destilador Heraeus BI 18).

As soluções padrões utilizadas foram preparadas por diluições sucessivas de uma solução mais concentrada, obtida como se indica na Tabela 1 para cada uma das espécies usadas.

2.3 — AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Após experiências preliminares [1] realizadas com o eléctrodo número 1, a avaliação das características de resposta dos eléctrodos foi efectuada, regra geral, utilizando simultaneamente os dois eléctrodos disponíveis. No entanto, no estudo da extensão das interferências de iões que originam a formação de espécies insolúveis à superfície da membrana, utilizou-se somente a unidade número 1, para se preservar o mais possível as condições de funcionamento da unidade número 2 ao longo do trabalho. A reprodutibilidade das unidades e a estabilidade de resposta a cloreto foi estudada efectuando determinações com séries de soluções padrões de cloreto de sódio de concentrações diversas; a força iónica destas soluções foi fixada a 0,1 M com nitrato de potássio e o pH ajustado a cerca de 4 unidades com ácido nítrico. O limite inferior de resposta linear e o limite inferior de detecção foram determinados

fazendo medições numa solução de cloreto cuja concentração se ia aumentando por adição de solução mais concentrada; fizeram-se experiências sem ajuste de força iónica ou com força iónica ajustada a 1 M com nitrato de potássio, mas o pH da solução foi fixado a cerca de 2 unidades em ambos os casos. A determinação da velocidade de resposta dos eléctrodos foi efectuada registando a variação de potencial com o tempo quando se alterou a concentração de cloreto da solução em que estavam mergulhados por adição de uma solução mais concentrada. As determinações foram efectuadas no intervalo de concentrações entre 10^{-4} M e cerca de 10^{-2} M em cloreto; a força iónica foi ajustada a 1 M com nitrato de potássio e o pH a 2 unidades, com ácido nítrico.

O traçado dos diagramas de Reilley foi realizado a diversos níveis de concentração de cloreto, em soluções com força iónica fixada a 1 M com nitrato de potássio. A variação de pH foi conseguida por adição de solução de hidróxido de sódio suficientemente concentrada para não alterar apreciavelmente o volume da solução.

A extensão das interferências dos aniões brometo, iodeto e tiocianato foi determinada pelo método das soluções misturadas: a um volume determinado de uma solução $1,00 \times 10^{-4}$ M em anião cloreto, com força iónica fixada a 0,1 M com nitrato de potássio, foi-se adicionando uma solução com esta mesma concentração deste sal e concentração conhecida de anião interferente. Durante a experiência manteve-se, portanto, a concentração de cloreto (e a força iónica) enquanto se variava a de interferente.

Tabela 1
Preparação de soluções padrões a)

Ião	Preparação	Titulação Potenciométrica
Cloreto	A, Titrisol, Merck	—
Brometo	A, Radiometer (0,01 M)	—
Tiocianato	A, Normex (Carlo Erba)	—
Iodeto	B, NaI (0,1 M) b)	Ag^+ , ESI $Ag_2S^{c)}$
Catião dimercúrio (I)	B, $Hg_2(NO_3)_2$ (0,01 M) d)	Cl^- , um dos ESI estudados

a) Métodos de preparação:

A: a partir de ampolas com soluções padrões comerciais cujas marcas são indicadas na respectiva coluna;

B: a partir dos sólidos indicados preparam-se soluções de concentrações indicadas, que se titularam por potenciometria, com soluções padrões das espécies indicadas na terceira coluna, onde se especifica também o eléctrodo indicador usado.

b) As soluções de iodeto foram preparadas de novo todos os dias.

c) Foi usado um eléctrodo de resina condutora [2].

d) A dissolução foi feita em ácido nítrico, com adição de nitrato de potássio de modo a obter força iónica 0,1 M.

A resposta dos eléctrodos a catião dimercúrio(I) foi estudada fazendo determinações sobre uma solução do catião cuja concentração se ia aumentando por adição de uma solução mais concentrada; a força iónica foi ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio e ácido nítrico.

Os processos de cálculo usados foram os descritos anteriormente [3].

3 — RESULTADOS OBTIDOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — RESPOSTA DO ELÉCTRODO A CLORETO

Na fig. 1 e Tabelas 2 e 3 apresentam-se resultados obtidos em experiências de calibração do eléctrodo em resposta a anião cloreto. Na fig. 1 apresenta-se uma curva de calibração típica. Na Tabela 2 apresentam-se resultados obtidos ao longo de vinte dias em calibrações simultâneas das duas unidades. Na Tabela 3 apresentam-se resultados obtidos ao longo de uma semana em calibrações simultâneas da unidade número 1 e de dois eléctrodos de cloreto com sensor constituído por sais de prata (Orion 74-17A e um eléctrodo de resina condutora construído por nós [3]).

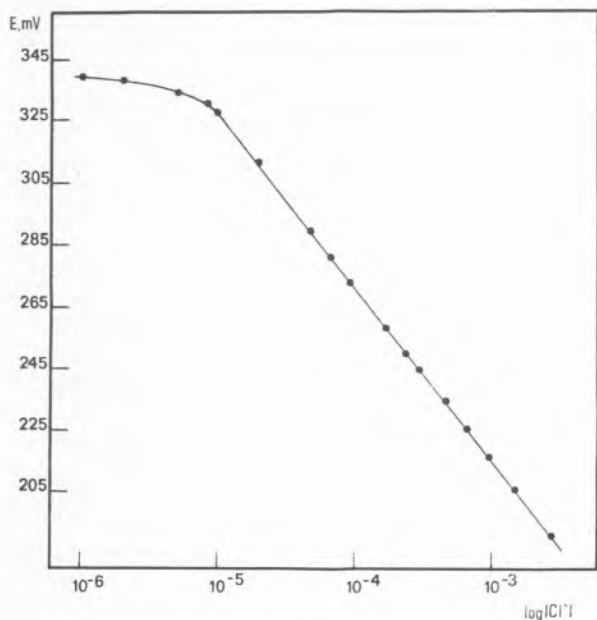


Fig. 1

Curva de calibração para a resposta do eléctrodo a anião cloreto (em solução de $pH=2$ ajustado com HNO_3)

REPRODUTIBILIDADE DAS UNIDADES E ESTABILIDADE DAS RESPECTIVAS RESPOSTAS. Quanto à reprodutibilidade das diversas unidades do eléctrodo, como só se experimentaram duas, só se podem tirar conclusões limitadas. Os dados recolhidos na Tabela 2 mostram que a reprodutibilidade entre as duas unidades é muito razoável (o que só se verifica, porém, desde que elas se encontrem em boas condições de funcionamento).

Ao longo do tempo, a reprodutibilidade de resposta de cada eléctrodo é também satisfatória (Tabelas 2 e 3). Na Tabela 3 incluem-se vários grupos de calibrações repetidas num mesmo dia, cujos resultados permitem concluir que para cada dia de trabalho a reprodutibilidade de resposta de cada eléctrodo é muito razoável.

Os resultados dos ensaios simultâneos realizados com eléctrodos selectivos de cloreto com sensor constituído por sais de prata (Tabela 3) mostram que, por outro lado, a reprodutibilidade de resposta do eléctrodo em estudo é inferior à dos eléctrodos deste último tipo.

Embora a literatura seja escassa quanto à discussão das características anteriores para os eléctrodos de cloreto com sensor de sais de mercúrio construídos por outros autores, os elementos apresentados sugerem um comportamento análogo ao aqui descrito. LECHNER e SEKERKA [8] referem que a estabilidade do eléctrodo por eles construído é semelhante à dos eléctrodos comerciais com sensor de sais de prata, mas não apresentam quaisquer resultados experimentais que o sugiram; TACUSSEL e FAMBON [14], porém, referem ter encontrado falta de reprodutibilidade nos eléctrodos construídos seguindo o processo de LECHNER e SEKERKA [8]. O manual de instrução do eléctrodo avaliado, a propósito de estabilidade de resposta, indica que o potencial do eléctrodo não varia mais de 1 mV por 24 horas, quando mergulhado na mesma solução; e que a reprodutibilidade de resposta, medida pelo desvio médio do potencial observado quando o eléctrodo é transferido de uma solução 10^{-4} M para outra 10^{-3} M em cloreto, é de ± 1 mV [21a] ou de $\pm 0,5$ mV [21b].

DURABILIDADE DOS ELÉCTRODOS. Embora os resultados apresentados para a reprodutibilidade de resposta do eléctrodo sugiram que não é requerida a sua recalibração diária na maioria dos casos em que ele for usado para fins analíticos, é aconselhável realizá-la sempre, porque o eléctrodo em estudo

Tabela 2
Avaliação da variação com o tempo das respostas a anião cloreto dos eléctrodos estudados a)

Tempo (dias)	Eléctrodo Graphic Controls n.º 1				Eléctrodo Graphic Controls n.º 2			
	Calibração				Calibração			
	s	E O' b)	R c)	E ₁₀₋₂ ^{b,d)}	s	E O' b)	R c)	E ₁₀₋₂ ^{b,d)}
0	-59,1	36,0	0,99998	154,3	-58,6	34,3	0,99996	151,4
1	-59,5	33,5	8	152,5	-59,3	32,6	6	151,3
5	-57,8	38,3	80	154,0	-56,6	37,8	6	150,9
7	-56,9	41,3	82	155,1	-55,7	38,7	2	150,0
7	-56,0	38,7	0	150,7	-55,1	39,2	7	149,4
12	-54,2	43,7	0	152,0	-57,5	35,0	80	150,0
13	-56,0	48,5	61	160,4	-58,1	35,2	81	151,4
15	-58,6	37,9	2	155,2	-57,1	36,6	1	150,7
16	-57,4	37,3	1	152,2	-56,0	36,9	2	148,9
19	-57,5	33,8	2	148,7	-56,1	36,5	3	148,8
Média e desvio padrão	-57(2)	+39(5)		153(2)	57(1)	36(2)		150(1)

- a) Ensaios em soluções de anião cloreto com força iónica ajustada a 0,1 M(KNO₃) e pH ≈ 4(HNO₃).
- b) Referente ao eléctrodo de referência utilizado, expresso em mV.
- c) Coeficiente de correlação do ajuste determinado da forma descrita em [2]; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.
- d) Diferença de potencial correspondente a [Cl⁻] = 1,00 × 10⁻² M, lida da calibração.

Tabela 3
Comparação da variação no tempo das características de resposta de eléctrodos sensíveis a anião cloreto de vários tipos a)

Tempo (dias)	Eléctrodo Graphic Controls				Eléctrodo Orion modelo 74-17 A				Eléctrodo de resina condutora [3]			
	Calibração				Calibração				Calibração			
	s	E O' b)	R c)	E ₁₀₋₂ ^{b,d)}	s	E O' b)	R c)	E ₁₀₋₂ ^{b,d)}	s	E O' b)	R c)	E ₁₀₋₂ ^{b,d)}
0	-56,1	40,9	0,99992	153,1	-58,4	-7,9	0,99997	108,9	-58,3	-15,4	0,99994	101,2
0	-56,2	41,2	6	153,7	-58,2	-7,9	7	108,5	-58,2	-15,7	5	100,8
1	-55,0	43,0	78	152,9	-58,3	-8,2	8	108,4	-58,1	-16,1	8	100,1
1	-54,5	43,4	4	152,4	-57,9	-8,2	5	107,7	-58,0	-16,0	7	99,9
1	-55,7	41,2	1	152,4	-58,1	-8,8	9	107,5	-57,8	-16,1	6	99,6
2	-56,0	39,2	6	151,3	-58,3	-8,6	8	108,0	-58,2	-16,5	7	99,8
3	-55,2	43,9	4	154,3	-58,0	-7,7	8	108,2	-57,3	-15,9	8	98,6
3	-56,0	41,0	86	153,1	-58,3	-9,1	8	107,6	-57,9	-16,4	8	99,4
4	-55,7	40,4	6	151,8	-57,9	-9,8	8	106,0	-58,2	-15,7	8	100,7
4	-57,0	38,1	9	152,1	-58,5	-10,7	8	106,3	-58,1	-15,2	6	100,9
4	-56,6	38,6	7	151,8	-58,6	-11,1	7	106,1	-58,0	-15,3	6	100,6
5	-55,8	40,5	6	152,2	-57,9	-9,3	8	106,5	-57,3	-15,1	8	99,6
5	-55,9	41,3	72	153,1	-58,1	-10,4	9	105,8	-57,5	-15,4	8	99,6
6	-56,0	38,4	3	150,4	-57,5	-8,3	7	106,8	-57,0	-15,2	4	98,7
7	-55,5	40,3	9	151,3	-57,7	-9,0	9	106,3	-57,3	-15,4	9	99,2
7	-56,1	39,1	6	151,3	-57,7	-9,5	9	105,8	-57,3	-15,2	3	99,4
7	-56,2	39,0	7	151,3	-57,5	-9,6	9	105,8	-57,6	-16,3	7	98,9

- a) Ensaios em soluções de anião cloreto com força ajustada a 0,1 M(KNO₃) e pH ≈ 4(HNO₃).
- b) Referente ao eléctrodo de referência utilizado, expresso em mV.
- c) Coeficiente de correlação do ajuste determinado da forma descrita em [2]; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.
- d) Diferença de potencial correspondente a [Cl⁻] = 1,00 × 10⁻² M, lida da calibração.

apresenta, por vezes, fases de mau funcionamento que só são ultrapassadas por sucessivos polimentos e condicionamentos da membrana (ver adiante). Em consequência deste facto, a durabilidade do eléctrodo é inferior à dos eléctrodos comerciais cujo sensor é constituído por sais de prata, já que os polimentos repetidos da membrana, necessários para manter o eléctrodo em boas condições de funcionamento, provocam o seu rápido desgaste. A diminuição da espessura do disco de sensor acaba por ocasionar perda de consistência da membrana; acabam por surgir pequenas fendas não elimináveis por polimento e o eléctrodo deteriora-se irrecuperavelmente. Esta situação foi observada na unidade número 1, que se seleccionou para realizar as experiências mais destrutivas, nomeadamente os ensaios de selectividade com outros halogenetos; para recuperar o eléctrodo, na sequência destas experiências, foi muitas vezes necessário proceder a polimento enérgico com material muito mais abrasivo que o pó de alumina fornecido com o eléctrodo para o efeito, o que provocou um desgaste rápido da membrana (nestes casos, o pó de alumina foi usado para um segundo polimento fino).

CURVAS DE CALIBRAÇÃO. Das curvas de calibração para cloreto (fig. 1) podem deduzir-se os resultados seguintes.

Limite inferior de resposta linear e limite inferior de detecção. O limite inferior de resposta linear dos eléctrodos ensaiados é de cerca de 10^{-5} M no ião principal (fig. 1), o que corresponde a um aumento de sensibilidade de cerca de 20 vezes em relação aos eléctrodos selectivos de cloreto com sensor de sais de prata.

O limite inferior de detecção, determinado conforme as recomendações da IUPAC mais recentes [22], é de cerca de 5×10^{-6} M.

No presente caso, verificou-se que estes limites, além de dependerem, como habitualmente [2,3], das condições experimentais, dependem também fortemente do estado da membrana no momento em que é usada nos ensaios e da sua «história» anterior, nomeadamente no que diz respeito ao seu grau de envelhecimento e eventual existência de cavidades ou fendas, e à gama de concentrações em que o eléctrodo foi usado antes de se proceder à calibração para determinação dos limites.

No caso do eléctrodo ensaiado, os problemas ligados ao tratamento e condicionamento prévio da membrana são maiores que no caso dos eléctrodos

com sensor de sais de prata. Por exemplo, se se tiver o eléctrodo em contacto com uma solução de cloreto 10^{-1} M e se determinar a seguir o limite inferior de resposta linear, o valor obtido é de cerca de 10^{-4} M, o que sugere que a membrana tem tendência a reter cloreto à sua superfície. Este efeito de «memória», que ocorre sempre que se usa o eléctrodo em soluções de cloreto de concentrações relativamente elevadas (acima de cerca de 10^{-2} M), será discutido na secção seguinte. Para se eliminar o efeito e reestabelecer as características de resposta do eléctrodo, é necessário proceder ao polimento da membrana, primeiro com um material fortemente abrasivo, depois com o pó de alumina fornecido com o eléctrodo, e deixá-lo a condicionar, durante meia hora, em água.

Em face desta variação do limite inferior de resposta linear com as maiores ou menores precauções tomadas no tratamento prévio da membrana, a comparação de valores obtidos por autores diversos tem alcance limitado. Regista-se, porém, que o valor obtido por nós é da ordem de grandeza dos obtidos por outros autores com eléctrodos com sensor do mesmo tipo, que variam entre 2×10^{-6} M e 3×10^{-5} M [11,14,16].

Quanto ao limite inferior de detecção, é interessante notar que, no caso do eléctrodo avaliado, ele é muito próximo do limite inferior de resposta linear (ver fig. 1; uma vez ultrapassado o limite inferior de resposta linear, o ritmo de aumento de potencial decresce muito rapidamente e a sensibilidade perde-se bruscamente). Em contraste, noutros eléctrodos semelhantes parece haver uma diferença apreciável entre as duas grandezas: em [8] e [14] aponta-se como «limite inferior de zona de medida», que pode ser assumido como limite inferior de detecção, o valor 5×10^{-7} M; no manual de instruções [21] refere-se o valor de 3×10^{-7} M. MARSHALL e MIDGLEY [16,17] e RYAN e colaboradores [18] referem ainda a possibilidade de baixar o limite inferior de detecção por abaixamento da temperatura de medição.

Declive. Os declives obtidos em sucessivas calibrações foram, para ambas as unidades (Tabelas 2 e 3), ligeiramente inferiores aos teóricos (valor médio: 57 mV/década, ver Tabela 2); as oscilações observadas foram superiores às vulgarmente observadas com eléctrodos selectivos de cloreto com sensores de sais de prata (Tabela 3).

É interessante notar que o primeiro manual de instruções indica para declive também o valor de

57 mV/década [21a], enquanto que o segundo prevê o valor teórico [21b], que, neste trabalho, raramente foi obtido. Para eléctrodos semelhantes, têm sido encontrados valores semelhantes ao obtido por nós [16] ou mesmo muito mais baixos: TSENG e GUTKNECHT [13] referem o valor de 50 mV/década para eléctrodos construídos segundo [8].

Por outro lado, nas experiências realizadas verificou-se que a diminuição do declive destes eléctrodos constitui um primeiro sintoma indicativo de que a superfície da membrana se deteriorou e necessita de ser recuperada por polimento e condicionamento.

Potencial normal. Os valores de potencial normal obtidos em sucessivas calibrações do eléctrodo oscilam ligeiramente ao longo do tempo (Tabela 2), mais do que os dos eléctrodos selectivos de cloreto à base de sais de prata (Tabela 3).

Os valores médios obtidos foram de 274(5) mV para a unidade número 1 e 271(2) mV para a unidade número 2 (estes valores incluem a correcção de -7 mV referente à força iónica, feita conforme foi indicado em [2], e a conversão de $+242$ mV para referir os valores ao E.N.H.). Estes valores são próximos de $+268$ mV, o valor tabelado [23] para o potencial normal do par óxido-redutor $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$, situação semelhante à que ocorre nos eléctrodos de sais de prata que, desde que haja prata metálica no sensor ou em contacto com ele, apresentam um potencial normal idêntico ao do sistema $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ [3]. Este facto sugere que o eléctrodo selectivo de cloreto de sais de mercúrio funciona como um eléctrodo de segunda espécie, com actividade de mercúrio metálico na membrana igual à unidade, semelhantemente ao que sucede com os eléctrodos em que se usam sais de prata como sensores [3]. Este ponto será discutido adiante (em 3.5).

3.2 — CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DA RESPOSTA A ANIÃO CLORETO

Um estudo comparativo da velocidade de resposta a cloreto dos eléctrodos avaliados com a de eléctrodos com sensor constituído por cloreto de prata(I) e sulfureto de prata(I), realizada no decurso do presente trabalho, não evidenciou diferenças significativas entre os dois tipos de eléctrodos. Este facto contrasta com os resultados apresentados por LECHNER e SEKERKA [8,11], que indicam que a resposta do eléctrodo de cloreto com sensor de sais de

mercúrio por eles construído seria apreciavelmente mais rápida; por outro lado, MARSHALL e MIDGLEY [16], que usaram este mesmo tipo de sensor sobre grafite hidrofobizada, referem que não conseguiram tempos de resposta tão rápidos como os destes autores.

No presente trabalho, verificou-se (fig. 2) que os eléctrodos avaliados adquiriam potencial constante, segundo o critério adoptado pela IUPAC [22], em cerca de 1 minuto. Este resultado não difere muito dos indicados pelo primeiro manual de instruções (20 a 120s, para baixas concentrações) [21a] e por BAILEY e colaboradores [15], para um eléctrodo construído por eles com o mesmo sensor; o tempo de resposta relatado por LECHNER e SEKERKA [8] é aparentemente mais curto, bem como o indicado no segundo manual de instruções (10 a 20s para baixas concentrações) [21b]. De referir que a comparação destes valores não se pode fazer em termos absolutos, porque o critério de definição de tempo de resposta não foi sempre o mesmo e o nível de concentrações de cloreto a que as medições foram feitas também variou.

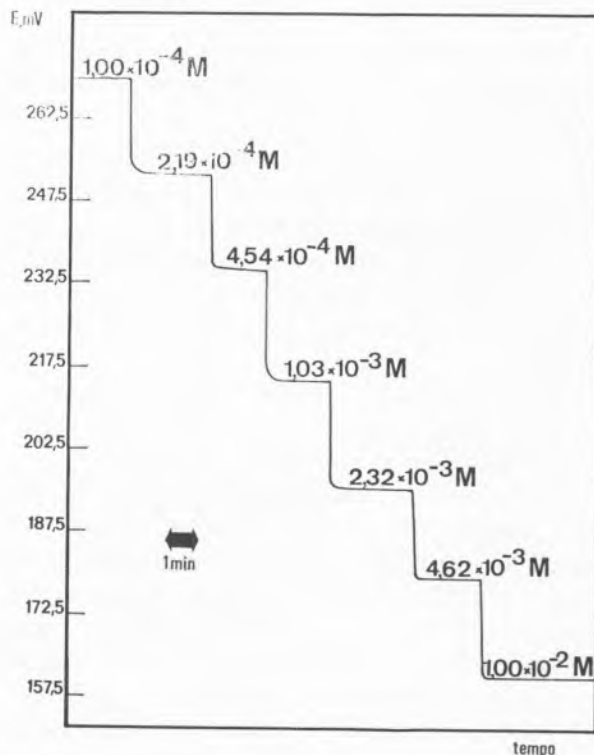


Fig. 2
Variação no tempo do potencial do eléctrodo selectivo quando se varia a concentração em anião cloreto da solução em que os eléctrodos estão mergulhados ($I = 1$ M ajustado com KNO_3 e $\text{pH} = 2$ ajustado com HNO_3)

Os valores apresentados na fig. 2 para tempos de resposta dizem respeito a variações de potencial dos eléctrodos quando estes respondem a variações crescentes de concentração de cloreto; quando as variações de concentração são decrescentes, a resposta é muito mais lenta. Este tipo de comportamento é trivial em eléctrodos selectivos, mas apresenta nestes eléctrodos um cariz mais acentuado. Esta «memória» para o ião principal, que demora um certo tempo a desaparecer, pode ser devida a um empacotamento relativamente pouco denso do sensor, que propicia o aparecimento de defeitos à superfície da membrana, isto é, de irregularidades que retêm solução; ou, então, a uma tendência acentuada da membrana para adsorver cloreto, a que não será estranho o facto de as constantes de estabilidade dos complexos $[HgCl_n]^{(n-2)-}$ serem bastante elevadas (nomeadamente, muito mais elevadas que as dos complexos $[AgCl_n]^{(n-1)-}$) [24]. O aumento anormal da lentidão de resposta para concentrações crescentes de cloreto em eléctrodos selectivos com sensor constituído por sais de mercúrio foi também observado por MARSHALL e MIDGLEY [16], que tentaram ultrapassar o problema mediante lavagem da membrana, entre as medições, com ácido nítrico 0,01 M, até que o potencial indicado pelo eléctrodo fosse suficientemente negativo. Como neste caso [16] o sensor foi aplicado como pó sobre grafite hidrofobizada, a membrana seria menos compacta e mais rugosa e o efeito observado seria mais acentuado, pois poderia ocorrer simultaneamente retenção da solução proveniente da determinação anterior.

Referiu-se, na secção anterior, a perda de qualidade de resposta dos eléctrodos avaliados com o seu uso. Fizeram-se experiências para determinar até que ponto essa perda estaria ou não associada a uma diminuição da velocidade de resposta. Verificou-se que não, pois que, quando os eléctrodos deixavam de responder bem, não se observava qualquer diminuição nítida da velocidade de resposta.

Estudou-se também o efeito produzido nas características de resposta por uma operação de polimento, usada frequentemente para renovação da membrana. Verificou-se que o potencial do eléctrodo tem tendência a apresentar uma translação rápida quando ele é mergulhado em água ou numa solução de anião cloreto após polimento, a qual desaparece ao fim de cerca de meia hora. Este comportamento justifica as recomendações fornecidas pelo fabricante [21a,b], que sugere que, após o poli-

mento, se deve condicionar o eléctrodo durante cerca de meia hora numa solução adequada.

3.3 — INFLUÊNCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS

Resultados típicos para a variação do potencial do eléctrodo em função do pH, a diversos níveis de concentração de cloreto, são apresentados na fig. 3.

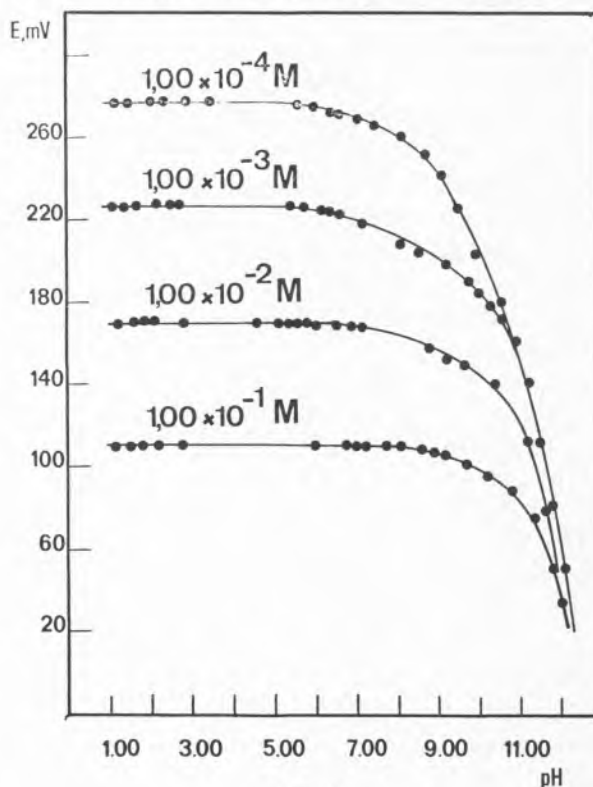
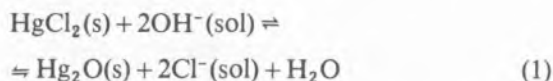


Fig. 3

Variação com o pH do potencial do eléctrodo quando mergulhado em soluções de diferentes valores de concentração no ião principal ($I = 1 M$ ajustada com KNO_3)

A resposta do eléctrodo é independente do pH desde um valor de pH de cerca de 1 unidade (a este valor, nota-se uma ligeira descida de potencial) até um valor que depende muito mais acentuadamente da concentração de cloreto que noutros casos de interferência de anião hidróxido em eléctrodos de membrana sólida [p. ex. 3,6], nomeadamente no caso de eléctrodos sensíveis a cloreto com sensor constituído por mistura de cloreto de prata (I) com sulfureto de prata (I). A figura mostra que esse limite superior varia entre $pH \approx 5$ para concentração de cloreto $10^{-4} M$ e $pH \approx 8$ para concentração de $10^{-1} M$, isto é, cerca de 1 unidade de pH por década de concentração de cloreto.

Estes resultados são interpretáveis semiquantitativamente da forma seguinte: a dependência do limite superior do patamar de resposta estável, em função da concentração de cloreto em solução, resulta de interferência de membrana, provocada pelo anião hidróxido segundo



Em consequência do ataque à membrana pelo anião hidróxido, liberta-se anião cloreto para a solução; a sua concentração aumenta e provoca assim a diminuição de potencial observada.

O coeficiente de selectividade potenciométrico para esta interferência, $K_{\text{Cl}, \text{OH}}$, pode ser calculado em função da constante de equilíbrio da reacção representada pela equação anterior, K , pelo processo detalhado na ref. [3] para um caso semelhante. O resultado é

$$\begin{aligned} K_{\text{Cl}, \text{OH}} &= (a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{OH}^-}) = K^{1/2} = \\ &= [K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) / K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{O})]^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

em que $K_{\text{so}}(\text{X})$ é o produto de solubilidade do composto X.

Usando valores tabelados [25], $K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \times 10^{-18}$ e $K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{O}) = 1,6 \times 10^{-23}$, obtém-se $K_{\text{Cl}, \text{OH}} \approx 3 \times 10^2$. Usando este valor na definição desta grandeza ($[\text{Cl}^-] \approx K_{\text{Cl}, \text{OH}} [\text{OH}^-]$, ver em [3] as aproximações contidas nesta expressão), pode-se calcular que, quando a concentração de cloreto aumenta de 10^{-4} para 10^{-1} M, o limite superior de estabilidade de resposta aumenta de $\text{pH} \approx 7,5$ para $\text{pH} \approx 10,5$, isto é, ao ritmo de 1 unidade de pH por década de concentração de cloreto, conforme foi encontrado na prática.

Repare-se que não é de esperar concordância entre os valores absolutos do limite encontrados experimentalmente referidos atrás e os calculados, mas apenas nas suas variações. Este desacordo resulta de os valores experimentais dizerem respeito ao valor de pH a que se começa a notar descida de potencial, enquanto que os valores obtidos por cálculo se referem às abcissas dos pontos de intersecção dos prolongamentos das rectas de resposta a cloreto (rectas horizontais) com os prolongamentos das rectas de resposta a hidróxido (rectas oblíquas). Quando se consideram estes pontos na fig. 3 e se usam as suas abcissas como valores experimentais, o acordo com os resultados calculados é razoável.

No entanto, como o declive dos segmentos experimentais oblíquos não é reprodutível, pois depende do ritmo a que se processam as adições de hidróxido para fazer subir o pH, os resultados experimentais obtidos deste modo acabam por não ter grande significado. Em consequência, não é lícito discutir o acordo entre dados experimentais e resultados calculados teoricamente em termos quantitativos, concludo-se apenas por registar a concordância semi-quantitativa.

Para concluir, é de mencionar que esta dependência acentuada da extensão do patamar de resposta estável em função do pH da concentração de cloreto não é referida nos manuais do eléctrodo [21a,b], nem nunca parece ter sido analisada por outros autores que construíram e avaliaram eléctrodos deste tipo [8,14]. Invariavelmente, indica-se [8,14,21] o valor $\text{pH} = 6$ como sendo o limite máximo de pH a que o eléctrodo pode operar. Os resultados da presente avaliação indicam que este limite pode ser ultrapassado com confiança em soluções suficientemente concentradas de cloreto, mas que, em contraste, é demasiado optimista quando a concentração de cloreto em solução é baixa. Este último facto está de acordo com uma observação de MARSHALL e MIDGLEY [16], segundo a qual a valores de pH superiores a 3 a sensibilidade do eléctrodo é menor que em meio mais ácido. Em suma, os resultados obtidos impõem que se preste a devida atenção ao controlo de pH quando se efectuam determinações de cloreto a concentrações muito baixas, para as quais o eléctrodo está particularmente vocacionado.

3.4 — INTERFERÊNCIAS E COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS

Os aniões cujos sais de dimercúrio(I) sejam insolúveis interferem no funcionamento do eléctrodo, por poder ocorrer a sua precipitação à superfície da membrana. É de considerar, nomeadamente, a interferência de sulfureto, cianeto, brometo, iodeto e tiocianato. Nos dois primeiros casos, a extensão da interferência pode ser limitada por acidulação do meio [8], já que os eléctrodos funcionam bem em soluções bastante ácidas.

Foram, por isso, consideradas as interferências de halogenetos e tiocianato. Os coeficientes de selectividade respectivos foram determinados pelo mé-

todo das soluções misturadas (fig. 4) que conduziu aos valores apresentados na primeira coluna da Tabela 4 (que são médias de, pelo menos, 3 determinações). Na tabela incluem-se, também, valores teóricos para os coeficientes de selectividade potenciométricos calculados [p. ex. 3] a partir dos produtos de solubilidade, bem como valores experimentais obtidos por outros autores para eléctrodos com o mesmo tipo de sensor [8,14] e os indicados no manual de instruções do eléctrodo avaliado [21]. Os resultados obtidos neste trabalho, que devem ser considerados apenas em termos de ordens de grandeza pelas razões apontadas em [3], mostram que os coeficientes de selectividade potenciométricos são muito menores do que os previstos pelos cálculos realizados com base nos produtos de solubilidade. O mesmo sucede, aliás, com os coeficientes de selectividade relatados na literatura por outros autores [8,14,21], apesar da grande discrepância entre os diversos conjuntos de valores (Tabela 4). Esta situação é análoga à encontrada nas interferências de halogenetos nos eléctrodos de halogenetos com sensores de sais de prata(I), quando o sal de prata(I) do anião interferente é menos solúvel que o sal de prata(I) do anião existente no sensor [3]; e coerente com ela, porque, no presente caso, os aniões interferentes formam sais de catião dimercúrio (I) menos solúveis do que o cloreto de dimercúrio (I) existente na membrana (ver dados na nota b da Tabela 4). A discrepância entre valores experimentais e valores teóricos foi discutida em [3], sendo de referir que, no caso presente, ao contrário do que se observou com os eléctrodos de sensores de sais de prata (I), a inspecção visual das membranas após os ensaios não revelou, à vista desarmada,

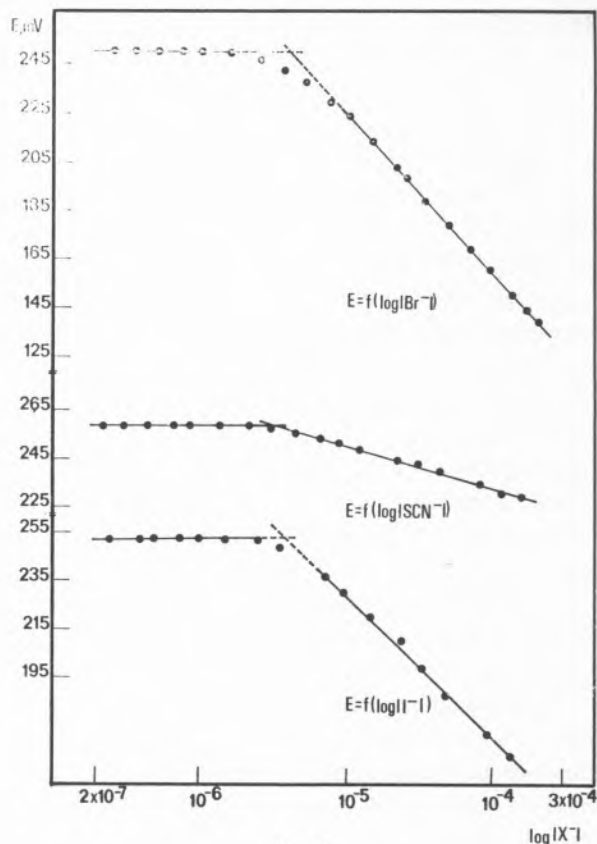


Fig. 4

Determinação das interferências dos aniões brometo, tiocianato e iodeto pelo método das soluções misturadas ($I = 0,1$ M ajustada com KNO_3)

a formação de qualquer precipitado à superfície da membrana (nem sequer quaisquer sintomas de deterioração). Quanto à não concordância entre os conjuntos de valores obtidos por diferentes autores, pode ser devida, pelo menos em parte, à diferença de métodos usados na determinação dos coeficientes

Tabela 4
 Valores de coeficientes de selectividade potenciométricos, $K_{Cl,X}^{POT}$, para o eléctrodo ensaiado e outros eléctrodos com sensor de Hg_2Cl_2/HgS

X	Experimental a)	Calculado b)	Literatura		
			Manual [21]	Lechner [8]	Tacussel [14]
SCN^{-}	$\sim 2,5 \times 10$	4×10	—	2	—
Br^{-}	$\sim 2,5 \times 10$	2×10^4	6×10^2	$6,3 \times 10^2$	$\sim 10^2$
I^{-}	$\sim 2,5 \times 10$	3×10^{10}	3×10^3	$3,2 \times 10^3$	~ 10

a) Ver figura 4.

b) Calculado por [3]

$$K_{Cl,X}^{POT} = K_{so}(Hg_2Cl_2) / K_{so}(Hg_2X_2)$$

usando os valores [25] de K_{so} : Hg_2Cl_2 , $1,3 \times 10^{-18}$; Hg_2Br_2 , $5,8 \times 10^{-23}$; Hg_2I_2 , $4,5 \times 10^{-29}$; $Hg_2(SCN)_2$, $3,0 \times 10^{-20}$.

de selectividade potenciométricos (soluções misturadas ou separadas, variação de concentração do ião principal ou do ião interferente, etc.) e de detalhes na sua implementação (nível de concentrações das espécies em jogo, velocidade de agitação usada, critério usado para definir a estabilidade de potencial nas leituras, etc.); este tipo de discordância parece ser trivial [3].

É, porém, de estranhar que os valores dos coeficientes de selectividade obtidos para os três aniões interferentes sejam da mesma ordem de grandeza (Tabela 4), já que, no caso dos eléctrodos de halogenetos com sensor de sais de prata (I), os coeficientes ordenam-se conforme a previsão feita pelo cálculo a partir dos produtos de solubilidade [3]. A este respeito, é interessante notar que, nos resultados de LECHNER e SEKERKA [8], o valor referente à interferência de tiocianato é muito menor que os referentes às de brometo e iodeto. Ainda mais estranhamente, constituindo, tanto quanto se sabe, uma situação ímpar para eléctrodos de membrana cristalina, os resultados de TACUSSEL e FOMBOM [14] mostram um coeficiente de selectividade para brometo de uma ordem de grandeza superior ao referente a iodeto. Estes autores referem que o facto pode ser devido à velocidade da reacção de deslocamento do anião do sensor pelo interferente ser maior no primeiro caso do que no segundo. Não se deve, na realidade, esquecer que os parâmetros cinéticos das reacções que ocorrem podem controlar este tipo de fenómenos e desempenhar um papel importante como causas das anomalias apontadas. Note-se que, na fig. 4, o declive de resposta do eléctrodo a tiocianato (curva do meio) é muito mais baixo do que os declives de resposta a brometo ou iodeto; esta diferença poderá ter também origem em causas de ordem cinética, já que se mantiveram constantes os detalhes experimentais nos três casos. Os parâmetros cinéticos serão fortemente dependentes da natureza da superfície da membrana e, portanto, do modo de preparação das membranas. Por exemplo, uma membrana muito compacta, em que as partículas do sensor estejam fortemente agregadas, resistirá mais, em princípio, ao deslocamento do seu anião pelo interferente. Diferentes estados físicos da membrana, resultantes de métodos de agregação diferentes, poderão, portanto, contribuir também para a discordância dos valores de coeficientes de selectividade potenciométricos encontrados por diferentes autores (Tabela 4).

3.5 — RESPOSTA DO ELÉCTRODO A CATIÃO DIMERCÚRIO (I)

Como o sensor contém cloreto de dimercúrio(I), o eléctrodo responde não só a cloreto como também a catião dimercúrio(I). Realizou-se um breve estudo das características desta resposta, com o fim de completar os dados obtidos sobre o funcionamento do eléctrodo (fig. 5). Obteve-se um valor de declive da ordem do teórico (cerca de 30 mV) e um valor de potencial normal de 558 mV (média de duas determinações efectuadas à força iónica 0,1 M, que conduziram aos valores 553 e 563 mV, referidos a um eléctrodo com o potencial do eléctrodo saturado de calomelanos). O valor do potencial, após correcção para o referir ao E.N.H. (+242 mV) e atender à força iónica (+13 mV, calculado como se indica em [2]) é de 813 mV, apenas ligeiramente superior ao potencial normal do par $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(l)$, que é de 792 mV [23].

As calibrações em resposta a cloreto e a catião dimercúrio(I) podem ser usadas para determinar o valor de $K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ [3]. As rectas obtidas nas calibrações (fig. 5) intersectam-se à concentração de $1,45 \times 10^{-6}$ M, que conduz [3] ao valor de 3×10^{-18} M³ para $K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$. Este valor é concordante com os tabelados para o valor da constante [24,25], por exemplo $1,3 \times 10^{-18}$ [25].

Estes factos sugerem que o eléctrodo selectivo de cloreto de sais de mercúrio funciona como um eléctrodo de segunda espécie de mercúrio/cloreto de dimercúrio (I), com os potenciais normais previstos

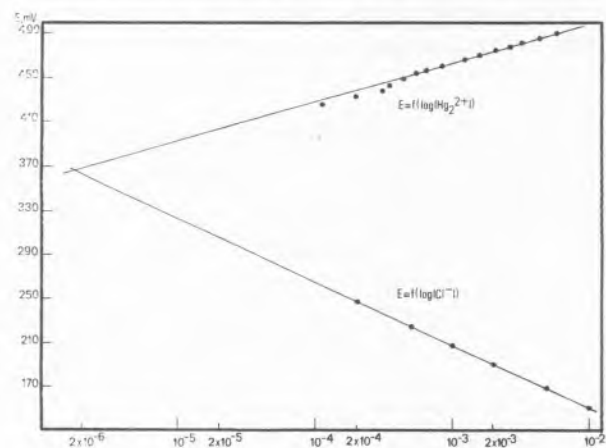
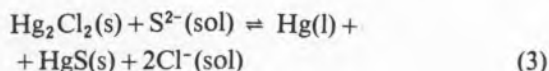


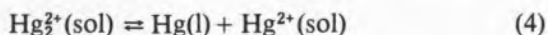
Fig. 5

Resposta do eléctrodo ao anião cloreto e ao catião dimercúrio (I) e determinação gráfica do produto de solubilidade do cloreto de dimercúrio(I) ($I = 0,1$ M ajustada com KNO_3)

para este, o que pressupõe a existência de mercúrio metálico na membrana, que garanta actividade unitária do metal [3]. Este pode formar-se pela dismutação



cuja constante de equilíbrio, K , pode ser calculada a partir dos produtos de solubilidade dos sais sólidos e da constante de equilíbrio de dismutação



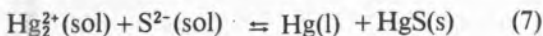
$$K_{\text{dis}} = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] \quad (5)$$

Esta constante pode ser calculada a partir dos potenciais normais [23] $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = +0,907 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^\circ) = +0,792 \text{ V}$, obtendo-se $K_{\text{dis}} = 10^{-1,95}$.

$$K = [\text{Cl}^-]^2/[\text{S}^{2-}] = K_{\text{dis}} \times K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)/K_{\text{so}}(\text{HgS}) \quad (6)$$

Usando os valores [25] $K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \times 10^{-18} \text{ M}^3$ e $K_{\text{so}}(\text{HgS, negro}) = 1,6 \times 10^{-52} \text{ M}^2$, vem $K \cong 10^{32} \text{ M}$. Este valor é tão grande que permite concluir que, mesmo para valores elevados de concentração de cloreto em solução (desde que razoáveis), a reacção (3) ocorre à custa do sulfureto proveniente da solubilidade intrínseca do sulfureto de mercúrio (II) da membrana (por outras palavras, a reacção (3) ocorre preferencialmente a esta dissolução).

Se o eléctrodo é posto em presença de catião dimercúrio (I) em solução, a precipitação de mercúrio à superfície da membrana por



terá ainda maior tendência para ocorrer, pois a constante de equilíbrio desta reacção

$$K' = 1/([\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]) = K_{\text{dis}}/K_{\text{so}}(\text{HgS}) \quad (8)$$

é $K' \cong 10^{50} \text{ M}^{-2}$. (Este valor pode ser calculado a partir dos valores acima). Sucede, então, que a dismutação de catião dimercúrio (I) em solução à superfície da membrana tende a provocar o aparecimento de mercúrio(0) na membrana e de catião mercúrio (II) em solução.

A dismutação de mercúrio(I) pode ser responsável por muitas das dificuldades encontradas na utilização do eléctrodo, nomeadamente a perda das características de resposta que ocorre muito frequentemente. A extensão e consequências da sua ocorrência nunca parecem ter sido consideradas pelos autores que prepararam e avaliaram brevemente eléctrodos deste tipo [8-18], pelo que o problema merece investigação adicional. Refira-se que HULANICKI e colaboradores [20] detectaram a ocorrência da dismutação de brometo de dimercúrio(I) na prensagem de uma membrana contendo este sal misturado com sulfureto de mercúrio(II) e sulfureto de prata (I) para a preparação de um eléctrodo selectivo deste tipo sensível a brometo; os referidos autores não discutem, porém, a eventual influência da presença de mercúrio(0) sobre as características de resposta do eléctrodo.

4 — CONCLUSÕES

O eléctrodo selectivo para anião cloreto avaliado (Graphic Controls, ref. PHI 91100), cujo sensor é constituído por uma mistura de cloreto de dimercúrio(I) e sulfureto de mercúrio(II), comporta-se, tal como os eléctrodos com sensores de sais de prata (I) [3], como um eléctrodo de segunda espécie. A sensibilidade do eléctrodo é superior à dos eléctrodos com sensor de cloreto de prata(I) e sulfureto de prata(I). O aumento de sensibilidade encontrado foi de cerca de 20 vezes, valor este que está de acordo com o encontrado por TACUSSEL e FOMBOM [14] para um eléctrodo semelhante; LECHNER e SEKERKA referem [8] um aumento de sensibilidade superior, de cerca de 100 vezes.

Uma outra vantagem deste tipo de eléctrodo (relativamente ao de sais de prata) é poder operar a valores de pH um pouco mais baixos (até $\text{pH} \approx 1$). Por outro lado, porém, o limite superior de valores de pH a que o eléctrodo pode operar é muito inferior ao mesmo limite para os eléctrodos de sais de prata (I), especialmente para baixas concentrações de cloreto. Verificou-se, aliás, que o referido limite superior da zona de pH em que o eléctrodo pode ser utilizado varia muito com a concentração do anião cloreto em solução.

Encontraram-se também outras desvantagens do eléctrodo de sais de mercúrio relativamente ao de sais de prata. A reproducibilidade de resposta é menor, em resultado de uma maior variabilidade

quer de declive quer de potencial normal. O eléctrodo apresenta também um efeito de memória acentuado quando é usado em soluções de cloreto relativamente concentradas. São também frequentes as falhas de funcionamento que exigem renovações da membrana por polimento enérgico; esta operação provoca o desgaste da membrana, pelo que a durabilidade das unidades acaba por ser limitada. Estes factos implicam cuidados adicionais no manuseamento e utilização deste tipo de eléctrodos, embora não impeçam a sua utilização em potenciometria directa. Em face da variabilidade dos parâmetros de calibração, é aconselhável proceder a calibrações frequentes (diárias, no mínimo) ou usar o método da adição de padrão.

Em termos práticos, a extensão das interferências de brometo, iodeto e tiocianato é menor do que a prevista por cálculo a partir dos produtos de solubilidade; a possibilidade de operar em meio bastante ácido permite, também, minimizar a interferência de, por exemplo, cianeto ou sulfito. Os coeficientes de selectividade potenciométricos para brometo, iodeto e tiocianato têm todos a mesma ordem de grandeza, em contraste com o que sucede para as interferências de halogenetos nos eléctrodos de halogenetos de sais de prata(I) [3]; este facto pode ter como causa razões de ordem cinética.

Em face das suas características, este tipo de eléctrodo só terá vantagens sobre o de sais de prata se o nível de concentrações de cloreto a medir for muito baixo (da ordem do limite de sensibilidade deste último ou inferior). É claro que se o anião existir acompanhado de espécies que interfiram na sua determinação cujo efeito for possível atenuar por diluição (acompanhada, por exemplo, de acidulação), a utilização deste tipo de eléctrodo pode ser recomendável mesmo a níveis de concentração mais elevados.

Para concluir, refere-se que, embora nunca tenha sido considerado o papel que a dismutação do catião dimercúrio(I) (na membrana ou em solução, à sua superfície) desempenha no funcionamento deste tipo de eléctrodo, o facto de poderem ocorrer reacções como as traduzidas pelas equações (3) e (7) pode estar relacionado com o aparecimento de algumas das características de funcionamento observadas. A realização de um estudo sobre este ponto parece desde já interessante.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, L.A.M. SALVADOR, *Resumos das Comunicações à Segunda Reunião Nacional de Electroquímica*, Coimbra (1981), Comunicação C5.
- [2] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 15 (1979).
- [3] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 153 (1979).
- [4] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Química Nova*, **3**, 2 (1980).
- [5] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, em J. Albaiges, (ed.), *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford (1982), p. 419.
- [6] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **24**, 156 (1982).
- [7] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, Resultados não publicados.
- [8] J.F. LECHNER, I. SEKERKA, *J. Electroanal. Chem.*, **57**, 317 (1974).
- [9] I. SEKERKA, J.F. LECHNER, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 339 (1976).
- [10] I. SEKERKA, J.F. LECHNER, *Anal. Lett.*, **9**, 1099 (1976).
- [11] I. SEKERKA, J.F. LECHNER, R. WALES, *Water Res.*, **9**, 663 (1975).
- [12] I. SEKERKA, J.F. LECHNER, L. HARRISON, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 625 (1977).
- [13] P.K.C. TSENG, W.F. GUTKNECHT, *Anal. Chem.*, **48**, 1996 (1976).
- [14] J. TACUSSEL, J.J. POMBOM, em E. Pungor, (ed.), *Conference on Ion-Selective Electrodes*, Budapeste (1977), p. 567.
- [15] P.L. BAILEY, J. WILSON, S. KARPEL, M. RILEY, em E. Pungor (ed.), ref. [14], p. 201.
- [16] G.B. MARSHALL, D. MIDGLEY, *Analyst*, **103**, 438 (1978).
- [17] G.B. MARSHALL, D. MIDGLEY, *Analyst*, **104**, 55 (1979).
- [18] T.E. RYAN, A.J. PETERSEN, W.P. SUBSARA, em G.J. Moody (ed.), *International Symposium on Electroanalysis*, Cardiff (1981), paper 5.
- [19] P.K.C. TSENG, W.F. GUTKNECHT, *Anal. Lett.*, **9**, 795 (1976).
- [20] A. HULANICK, R. LEWANDOWKI, A. LEWENSTAM, *Anal. Chim. Acta*, **110**, 197 (1979).
- [21] Graphic Controls, *Ultra-Sensitive Solid State Chloride Electrode PHI 91100 (Instruction Manual)*.
- [22] Commission en Analytical Nomenclature, *Recommendations for Publishing Manuscripts on Ion-Selective Electrodes (1981)*, *Pure & Appl. Chem.*, **53**, 1907 (1981).
- [23] J. LURIE, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir Publishers, Moscovo (1975), p. 305.
- [24] L.G. SILLEN, A.G. MARTELL, (ed.), *Stability Constants of Metal Ion-Complexes*, Special Publication n.º 17, The Chemical Society, Londres (1964), p. 286-8, 292-3.
- [25] Ref. [23], p. 110.

AGRADECIMENTOS

O trabalho relatado neste artigo foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica — Contrato 50.78.127 entre a JNICT e a Faculdade de Ciências do Porto (Departamento de Química). Agradece-se a estas duas instituições o financiamento concedido para equipamento e despesas correntes.

Agradece-se, ainda, o apoio do Instituto Nacional de Investigação Científica à Linha 4A, Construção e Aplicações de Electrodo Selectivos de Iões, do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Agradece-se ao Eng.º Técnico Luís A.M. Salvador, da empresa F. Cunha Barros, S.A.R.L., a colaboração prestada numa fase preliminar deste trabalho [1], durante um estágio sobre Electrodo Selectivos de Iões que realizou no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

Agradece-se à Sr.ª D. M. Isabel R.G.F. Sampaio a colaboração prestada na execução de tarefas laboratoriais de rotina.

ABSTRACT

Evaluation of a Commercial Chloride I.S.E. with Hg_2Cl_2/HgS sensor

A commercial chloride ion selective electrode (Graphic Controls, PHI 91100) which sensor is a mixture of mercuric sulphide and mercurous chloride, has been evaluated. The performance of the electrode has been determined with respect to reproducibility and stability of response, its concentration range, slope and standard potential, response time, interferences and response to mercurous ion. The electrode responds to chloride as a second kind electrode. Advantages/disadvantages of this electrode as compared with electrodes with sensor of mixture of silver salts are discussed.



REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA

Apresenta-se uma revisão crítica dos vários modelos teóricos de reactividade fotoquímica molecular e faz-se um estudo comparativo dos seus campos de aplicação, especialmente no referente a correlações entre reactividade e estruturas moleculares.

1 — INTRODUÇÃO	74
Conceitos de reactividade.....	75
Modelos de reactividade	76
2 — PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	
EM FOTOQUÍMICA	76
Transferência de protões.....	77
Transferência de electrões	78
3 — PARÂMETROS ELECTRÓNICOS	
DE REACTIVIDADE	82
Índices Estáticos	82
Estruturas de Valência	84
Orbitais de Fronteira	86
Conservação de Simetria das Orbitais Moleculares	87
Aromaticidade e Anti-aromaticidade	90
Teorema de Hellmann-Feynman	91
4 — PARÂMETROS VIBRÓNICOS	
DE REACTIVIDADE	93
Superfícies de Energia Potencial	93
Dinâmica Molecular	95
Transições Não-Radiativas	
Mínimos e Máximos em Superfícies de Energia	96
Potencial	99
Diagramas de correlação.....	102
Reacções Iónicas.....	105
5 — MODELOS QUANTITATIVOS	
DE REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA.....	107
Modelos de Activação Térmica.....	108
Modelos de transições Não-Radiativas	109
Activação Térmica <i>versus</i> Efeito Túnel.....	112
Mecanismos e Coordenadas de Reacção	114
6 — CONCLUSÕES	116

1 — INTRODUÇÃO

No século passado, a luz era utilizada nas reacções químicas como qualquer outra forma de energia, na procura de novos compostos. Com o primeiro quartel deste século iniciaram-se os estudos cinéticos de reacções fotoquímicas, particularmente das reacções de radicais livres e átomos excitados, mas a preocupação dos químicos centrava-se na interpretação dos mecanismos das reacções fotoquímicas secundárias. Só nos últimos trinta anos se pode considerar a fotoquímica como um ramo da química — o ramo que trata das reacções dos estados electrónicos excitados de átomos e moléculas.

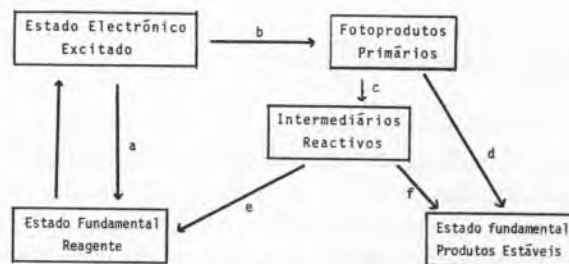
A luz é um modo de activação molecular distinto do modo de activação térmica e que criou, por si só, uma química tão ou mais vasta do que a química térmica. De facto, quando uma molécula absorve um fotão na zona do visível ou ultravioleta, este não só aumenta o conteúdo energético da molécula, como altera as suas propriedades físicas e químicas, transformando-a numa espécie molecular que é um verdadeiro “isómero electrónico” da molécula ini-

cial. Do ponto de vista energético, a absorção de um fotão luminoso activa selectivamente as espécies moleculares, abrindo-lhes caminhos de reacções cujos limiares de energia são superiores aos das energias térmicas. Do ponto de vista molecular, a absorção da luz altera as propriedades físicas e químicas das moléculas, tal como a geometria, os momentos dipolares, as propriedades redutoras, etc. O problema fundamental da fotoquímica é o estudo da conversão dos estados electrónicos excitados de moléculas noutros estados electrónicos excitados ou não-excitados de espécies moleculares diferentes (reacções fotoquímicas) ou da mesma espécie molecular (reacções fotofísicas). Quais são as reacções possíveis e as reacções prováveis? Qual o mecanismo, a extensão e a velocidade de tais reacções? Em que medida se podem relacionar estas transformações químicas com a estrutura molecular, a energia e a natureza dos estados electrónicos excitados? Tais são as questões básicas a que se deve procurar responder num estudo de reactividade fotoquímica. No presente trabalho procuraremos apresentar as tentativas mais relevantes que, no domínio da fotoquímica, surgiram a procurar correlacionar a reactividade com a estrutura e energia das moléculas excitadas.

CONCEITOS DE REACTIVIDADE

Em meios condensados e em gases, para pressões superiores a alguns Torr, os tempos de relaxação dos estados electrónicos são, por várias ordens de grandeza, superiores ao tempo necessário para se atingir o equilíbrio térmico dos diferentes graus de liberdade moleculares. STEPANOV [1] mostrou que a relação verificada entre os espectros de fluorescência e de absorção moleculares, em função da temperatura, só é possível se houver uma equivalência entre a energia vibracional e a energia térmica, isto é, se se atingir uma distribuição de equilíbrio para a energia vibracional (distribuição de Boltzmann) anterior à emissão radiativa. A relação de Stepanov justifica, experimentalmente, a separação entre os graus de liberdade electrónicos e os outros graus de liberdade da molécula, o que é equivalente a considerar-se a espécie electrónica excitada como uma entidade química nova. Casos há em que uma tal aproximação não é válida, mas esta aproximação é adequada para a grande maioria das reacções fotoquímicas.

Um processo fotoquímico pode ser visto esquematicamente através do conjunto de transformações que se iniciam num estado electrónico excitado e terminam em produtos, no estado fundamental. O quadro seguinte mostra que um estado excitado pode regressar ao estado fundamental por processos radiativos ou não-radiativos (a), ou que pode transformar-se



por um processo primário em fotoprodutos excitados (b) que dão intermediários reactivos (c) ou conduzem directamente à formação de produtos estáveis (d). Os intermediários podem ainda converter-se na molécula reagente (e) ou dar produtos estáveis (f). A fotoquímica preocupa-se com todos os processos até à formação de moléculas que se encontrem em equilíbrio térmico com o meio ambiente para todos os graus de liberdade da molécula, incluindo o electrónico. A reactividade fotoquímica pode pois ser entendida, *latus sensus*, como uma reactividade electrónica, vibracional e até mesmo rotacional. Todavia, nas condições experimentais correntes o processo de relaxação vibracional é rápido, comparado com as velocidades das conversões electrónicas e conversões químicas, pelo que só a reactividade “electrónica + energia interna em equilíbrio térmico” constitui o campo de interesse deste trabalho. Acresce ainda o facto de que os processos não-radiativos entre os diferentes estados electrónicos, com excepção do estado fundamental, são conversões muito rápidas, pelo que a maioria das reacções fotoquímicas ocorre a partir do primeiro estado singuleto ou tripleto excitados. Reacções de estados electrónicos superiores a S_1 e T_1 , bem como reacções de estados vibracionais quentes, começam a ser descritas, mas não serão tema deste trabalho.

Convém também explicitar em que sentido entendemos o conceito de reactividade no domínio da fotoquímica. Neste trabalho associamos reactividade ao equilíbrio químico e respectivos parâmetros termodinâmicos e aos parâmetros cinéticos das constantes de velocidade de reacção. Em fotoquímica são

comuns outros parâmetros de reactividade, nomeadamente os rendimentos quânticos. Se bem que de extraordinária importância, tais parâmetros são parâmetros secundários de reactividade, pois são relações entre constantes cinéticas de processos físicos e químicos de estados electrónicos excitados e como tal não serão, em geral, explicitamente considerados.

MODELOS DE REACTIVIDADE

Os modelos teóricos de reactividade fotoquímica podem-se classificar em duas grandes categorias: os modelos electrónicos e os modelos vibrónicos, isto é, electrónico-vibracionais. Os modelos electrónicos separam claramente os processos de natureza fotofísica, processos dinâmicos para os estados electrónicos de uma mesma molécula, dos processos fotoquímicos que envolvem estados electrónicos de moléculas diferentes. Em primeira aproximação a interconversão molecular é interpretada com base nas diferentes propriedades (estrutura) electrónicas dos estados electrónicos moleculares. Nesta classe de modelos encontramos os estudos termodinâmicos de estados excitados, as correlações de estrutura e reactividade, com base nas estruturas de valência ou na distribuição de densidade electrónica ou de outros índices estáticos e, finalmente, os diagramas de correlação de orbitais moleculares e de estados electrónicos.

Nos modelos vibrónicos considera-se a transformação fotoquímica como um processo de alteração de geometria molecular. Uma tal transformação é realizada através do movimento dos núcleos em vibrações (por vezes rotações) ao longo das superfícies de energia potencial dos estados excitados e do estado fundamental (fig. 1). Se a alteração da geometria molecular é pequena, temos um processo fotofísico; se a alteração da geometria é grande trata-se de um processo fotoquímico. Portanto a distinção entre transformações fotofísicas e fotoquímicas é uma distinção quantitativa e não qualitativa. As transformações nucleares que se dão numa mesma curva ou superfície de energia potencial designam-se por transformações adiabáticas enquanto as transformações que envolvem uma mudança de superfície designam-se por processos diabáticos ou não-adiabáticos. Dentro destes modelos encontram-se os diagramas de curvas de energia potencial e as teorias de transições não-radiativas.

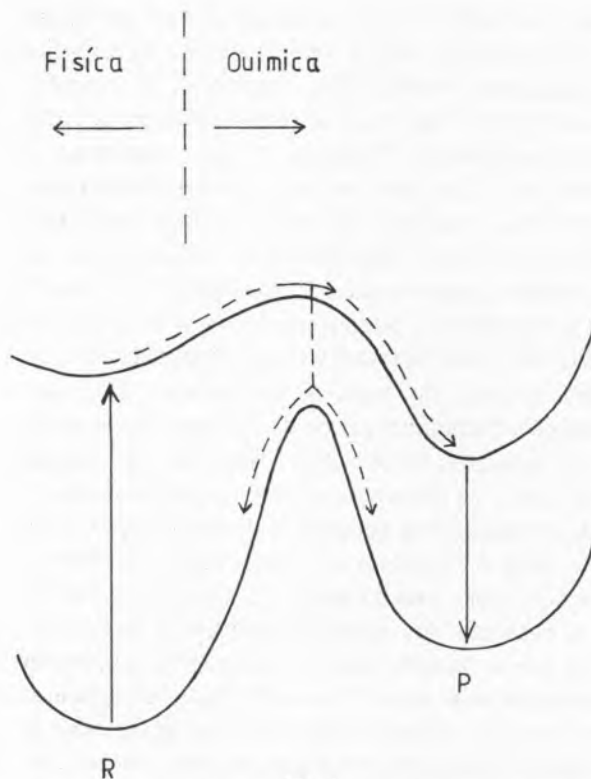
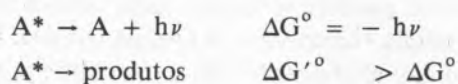


Fig. 1

Curvas de energia potencial em relação com processos fotofísicos e fotoquímicos

2 — PARÂMETROS TERMODINÂMICOS EM FOTOQUÍMICA

A maioria dos processos químicos em estados electrónicos excitados tem de competir com os rápidos processos de desactivação física desses mesmos estados, pondo-se portanto em questão a utilização de conceitos termodinâmicos em fotoquímica. Em princípio, qualquer estado electrónico excitado está sujeito a um processo espontâneo de emissão luminosa,



que corresponde à emissão de energia livre pura e, como tal, termodinamicamente mais espontâneo que qualquer reacção química ou qualquer outro processo de conversão inter-estados. Na realidade a reactividade dos estados excitados está condicionada pelas velocidades das diferentes reacções e a existência de uma termodinâmica de estados electrónicos excitados só é possível para transformações mais rápidas do que os processos de emissão espon-

tânea. Uma reacção onde a reactividade fotoquímica é adequadamente interpretada em termos termodinâmicos, é a transformação de protões em estados excitados que é uma reacção suficientemente rápida para atingir um estado de equilíbrio, antes do processo de desactivação electrónica.

Conceitos termodinâmicos de energia e entropia de activação podem surgir também em cinética química, dentro do formalismo da teoria do estado de transição. Esta teoria assenta na hipótese da existência de um quase-equilíbrio entre o estado de transição e os reagentes, o que implica a existência de complexos activados com um tempo de vida superior ao dos processos de troca de energia entre o meio exterior e os reagentes e entre os graus de liberdade internos dos reagentes. A aplicação destes conceitos à reactividade dos estados excitados tem sido posta em questão [2], pela separação que impõe aos graus de liberdade electrónicos e vibracionais e pela pequena plausibilidade de um quasi-equilíbrio entre reagentes e complexos activados para reacções de baixa energia de activação, como são as reacções fotoquímicas. Todavia, em muitos casos, a relação de Stepanov justifica o uso dos conceitos de funções de partilha para os graus de liberdade nucleares das moléculas [3]. Claro que em processos de conversão inter-estados, onde há uma conversão de energia electrónica em energia vibracional, tais conceitos não são válidos.

TRANSFERÊNCIA DE PROTÕES

Em 1949, Förster [4] mostrou que em alguns compostos orgânicos se estabelecia um equilíbrio de ácido-base nos estados electrónicos excitados, podendo portanto serem definidas constantes de equilíbrio ácido-base para tais estados. Muitas determinações foram realizadas através do estudo da variação de

espectros de fluorescência ou de absorção de tripletos em função do pH. Förster racionalizou estas observações com base num ciclo (fig. 2) que combina dados termodinâmicos e espectroscópicos para a variação de entalpia de protonação no estado fundamental, ΔH_0 , e no estado excitado ΔH_0^* ,

$$\Delta H_0^* - \Delta H_0 = - Nhc (\bar{\nu}_{AH} - \bar{\nu}_A)$$

Considerando que as variações de entropia da reacção de transferência de protões, no estado excitado e no estado fundamental têm igual valor, as variações de entalpia coincidem com as variações de energia livre e, conseqüentemente,

$$pK^* = pK_0 - \frac{Nhc}{2,3RT} (\bar{\nu}_{AH} - \bar{\nu}_A)$$

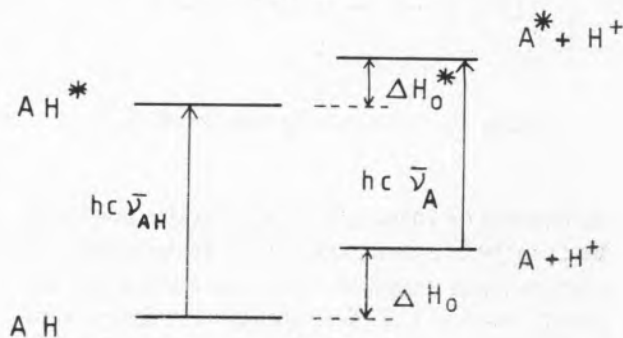


Fig. 2
Ciclo de Förster

A aplicação do ciclo de Förster na determinação da acidez de estados excitados não é isenta de dificuldades [3, 5], mas para um grande número de moléculas os valores calculados estão em bom acordo com os valores obtidos por medidas directas de acidez (Tabela 1).

O ciclo de Förster pode ser alargado ao estudo de complexos, para os equilíbrios metal (M) e ligante excitado (L*) ou M* e L [3]. GRABOWSKI e RUBASZEWSKA [6] propõem mesmo a generalização do

Tabela 1
Valores de pK de estados singuletos S_1 [5]

Molécula	Reacção	Determinação por Fluorescência	Ciclo de Förster
β -naftol	desprotonação	2,8	2,5
2-naftol-6-sulfonato	desprotonação	1,66	1,6
2-naftol-5-sulfonato	desprotonação	0,73	0,53
acridina	protonação	10,3	10,65
acridona	protonação	0,92	2,0

ciclo de Förster de modo a abarcar os processo de transferência de electrões e os ciclos de Michaelis (alterações de pK devidas a reacções redox) para os estados excitados e fundamental (fig. 3).

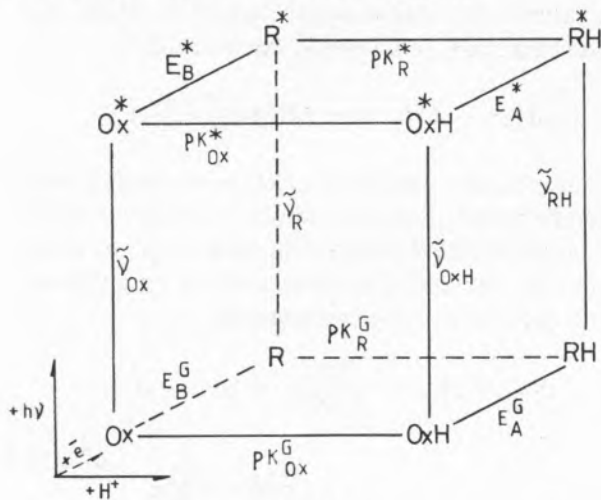


Fig. 3

Ciclo de Förster generalizado (adaptado da ref. 6)

As relações de energia livre introduzidas por Hammett em 1935 foram uma revolução no estudo da química-física orgânica, pois racionalizaram um grande conjunto de determinações cinéticas e de equilíbrios químicos. Também em fotoquímica a equação de Hammett foi aplicada para estudos de acidez de estados excitados

$$\log \frac{K_x}{K_O^*} = \sigma \rho$$

K_x é a constante de dissociação dos derivados meta e para, K_O a constante de dissociação do derivado não-substituído; σ é o coeficiente de Hammett e ρ é uma constante característica da reacção que mede o efeito do substituinte na reacção considerada. Os estudos realizados [5] mostram que os efeitos de substituintes em estados electrónicos excitados podem ser previstos a partir do comportamento do estado fundamental. A aplicação da equação de Hammett às reacções de transferência de protões revela que a importância relativa do efeito indutivo e de ressonância permanece mais ou menos constante nos diferentes derivados. Todavia, a relação efeito de ressonância *versus* efeito indutivo é maior nos estados excitados do que no estado fundamental, sendo a diferença particularmente notória para os estados singletos S_1 .

TRANSFERÊNCIA DE ELECTRÕES

As reacções de transferência de electrões, que são o tipo de reacção mais simples que uma molécula pode sofrer, são muito comuns em moléculas excitadas, porque a excitação electrónica causa uma diminuição da energia de ionização molecular e um aumento da afinidade electrónica, aumentando as propriedades oxidantes e redutoras das moléculas (fig. 4). A supressão da fluorescência de várias mo-

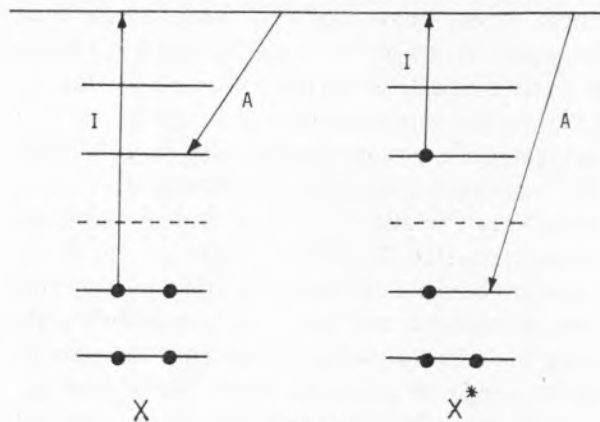
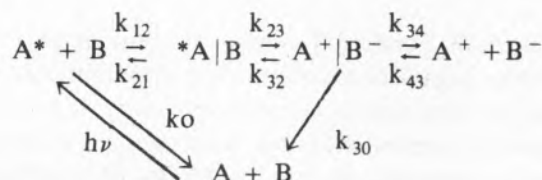


Fig. 4

Energias de ionização, I , e de afinidade electrónica, A , de espécies no estado fundamental e num estado excitado

lécias aromáticas por aminas [7], envolve a formação de complexos de transferência de electrões, com a subsequente formação de iões, em solventes de elevada polaridade. Os estudos cinéticos destes processos conduziram ao estabelecimento do seguinte mecanismo,



WELLER [7] mostrou que as constantes de supressão correlacionavam-se com a variação de energia livre de Gibbs (fig. 5).

$$\Delta G = I_A - A_B - h\nu$$

para um processo de transferência de electrões de "camada externa", isto é, uma reacção onde a transferência ou rearranjos de átomos ou grupo de átomos nas camadas de coordenação ou de solvatação ocorre antes e depois do processo de transferên-

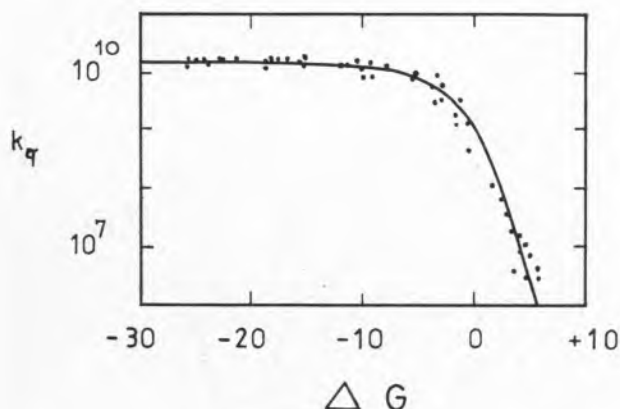


Fig. 5

Correlação entre constantes cinéticas, $k_q/\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$, de supressão de fluorescência de compostos aromáticos por aminas e energias livres, $\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$, para as correspondentes reacções de transferência de electrões (adaptado da ref. 7)

cia de electrões, mas não durante este. Nestas condições as velocidades dos processos de transferência de electrões, dentro de uma teoria do estado de transição, são proporcionais à energia livre de activação, ΔG^\ddagger , necessária para reorganizar os complexos de solvatação

$$k_{23} = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

onde χ é um factor de probabilidade para a transferência de electrões no complexo activado e que está relacionado com a adiabaticidade das reacções. Weller consegue justificar a correlação da fig. 5, se a energia livre de activação for uma função monótona de ΔG

$$\Delta G^\ddagger = \sqrt{\frac{\Delta G^2}{4} + \Delta G^\ddagger(0)^2} + \frac{\Delta G}{2}$$

Podem-se estudar os efeitos dos parâmetros termodinâmicos nas velocidades de reacção em termos de curvas de energia potencial ao longo de uma coordenada de reacção que inclui as coordenadas de translação, rotação e vibração para as orientações das moléculas dos ligantes ou do solvente nos reagentes e nos produtos. As curvas de energia potencial para os reagentes e produtos são consideradas osciladores harmónicos e podem assumir várias posições relativas, consoante as orientações de polarização e as alterações dos ângulos e comprimentos de ligação entre os reagentes e produtos. Para uma reacção de troca de electrões entre moléculas idênticas no estado fundamental, $\Delta G = 0$, a energia de

activação da reacção $\Delta G^\ddagger(0)$ depende do deslocamento (R) das curvas de energia potencial. Este deslocamento é maior para os ligantes de baixas velocidades de troca, como a água, e menor para os de alta velocidade de troca, como, por exemplo, a piridina. Em reacções de $\Delta G \neq 0$, as curvas podem assumir o comportamento indicado em I (fig. 6, A^*/B e A^+/B^-) onde a uma maior exotermicidade de reacção corresponde uma diminuição da energia de activação — efeito químico normal. Já para baixos deslocamentos e baixos valores de ΔG , a energia de activação aumenta com o aumento da exotermicidade de reacção — efeito químico inverso (I-d). Para a situação indicada em c as constantes de reacção têm uma energia de activação nula e são, pois, controladas por difusão.

Dentro deste modelo proposto por MARCUS [8], esperar-se-ia que as constantes cinéticas para um processo de transferência de electrões (fig. 6) aumentassem com um decréscimo de ΔG e depois de atingir o valor máximo da difusão sofressem um decréscimo, de acordo com a variação de ΔG^\ddagger com ΔG ,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(0) \left(1 + \frac{\Delta G}{4\Delta G^\ddagger(0)}\right)^2.$$

A discrepância entre as observações de Weller e a teoria de Marcus poderia ser explicada pela intervenção de estados electrónicos excitados dos iões radicais, mas tais estados só surgem para $-\Delta G \geq 25$ kcal/mole, e a discrepância é observada para valores inferiores ($-\Delta G$) nas moléculas estudadas. Na região do efeito químico inverso, a menor espessura da barreira permite um processo de efeito túnel que aumenta as velocidades de reacção, mas também este último efeito não é suficiente para anular o efeito químico inverso. A fórmula empírica de ΔG^\ddagger proposta por Weller parece implicar um acréscimo progressivo do deslocamento R das curvas de energia potencial com o aumento da exotermicidade da reacção, o que aliás é compreensível, dado que um aumento do conteúdo de energia das moléculas pode provocar maiores alterações estruturais, e esse efeito, associado à existência de estados electrónicos excitados para os radicais, poderá explicar o desacordo entre o modelo de Marcus e as observações experimentais. Com efeito, KOEPL e KRESGE [9] propõem a existência de uma variação de R com ΔG ,

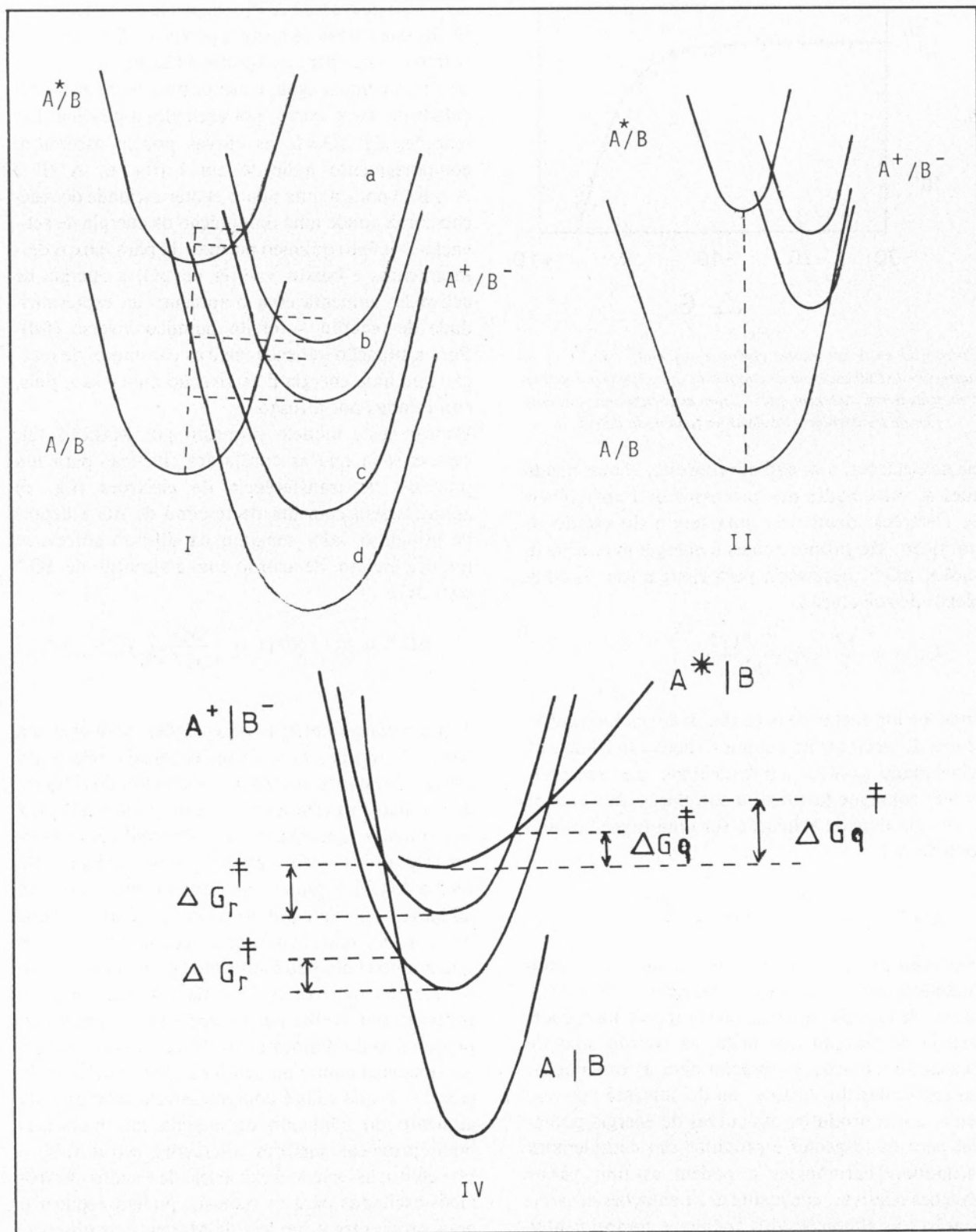


Fig. 6

Variação das energias livres de activação para uma reacção de transferência de electrões ΔG_r^\ddagger e de supressão luminosa ΔG_q^\ddagger , com a exotermicidade da reacção

$$R = R_0 + a (\Delta G)^2,$$

para reacções de transferência de átomos de hidrogénio.

Uma possível aplicação das reacções fotoquímicas de transferência de electrões é a conversão e armazenamento da luz em energia química. Uma tal conversão de energia exige um rápido processo de transferência de electrões (supressão rápida) mas, pelo contrário, o armazenamento de energia eléctrica, exige que o processo inverso de recombinação dos iões seja bastante lento. Por sua vez um elevado rendimento de conversão de energia exige que o processo de supressão seja pouco exotérmico. Como a energia livre de excitação luminosa ΔG_c^0 é soma das energias livre de "quenching" ΔG_q^0 e da recombinação de iões, ΔG_r^0 ,

$$\Delta G_c^0 = \Delta G_q^0 + \Delta G_r^0$$

uma diminuição de ΔG_q^0 leva a um aumento de ΔG_r^0 , para a mesma excitação luminosa. O processo global pode ser estudado considerando as curvas de energia potencial para o estado excitado, o estado de transferência de electrões e o estado fundamental [10] (fig. 6). Quatro situações podem surgir:

- I — A supressão e a recombinação de iões seguem o processo químico normal.
- II — A supressão segue o efeito normal e a recombinação dos iões segue o efeito inverso.
- III — A supressão segue o efeito inverso e a reacção de recombinação dos iões segue o efeito normal.
- IV — A supressão e o processo de recombinação dos iões seguem o efeito inverso.

Tabela 2

Efeito da diminuição de $-\Delta G_q$ no quenching e na recombinação de iões

Classe	k_q	k_r
I	(-)	(+)
II	(-)	(-)
III	(+)	(+)
IV	(+)	(-)

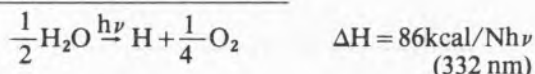
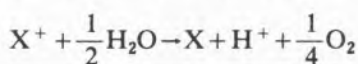
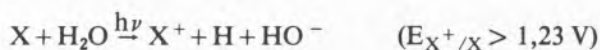
A Tabela 2 resume o efeito da variação da exotermicidade das reacções de supressão nas constantes cinéticas do processo de supressão e da recombinação dos iões.

Uma eficiente conversão de energia luminosa em energia eléctrica exige uma alta energia para os estados dos iões A^+/B^- , logo um $-\Delta G_q$ baixo. Esta situação é fornecida por complexos da classe IV e da classe II, pois uma baixa constante de supressão pode ser compensada por um aumento de concentração dos supressores. Para se atingir a região do efeito inverso exigida pela classe IV e II, tanto o dador como o aceitador devem ter elevadas velocidades de troca de electrões e a variação de energia para a recombinação dos iões deve ser muito negativa. A maioria das reacções estudadas experimentalmente, até ao presente, caem na classe I, mas este tipo de considerações [10] deve levar a uma maior procura das reacções de transferência de electrões onde se observa o efeito químico inverso. Um exemplo de um sistema de classe II parece ser $Ru L_3^+ - Co (L(H_2O)_2)^{2+}$, tendo como ligante a bispiridina.

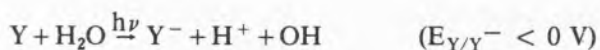
Os parâmetros termodinâmicos são também bastante importantes na análise dos balanços energéticos da conversão de energia solar em energia química. Uma das reacções mais estudadas é a da decomposição fotoquímica da água porque:

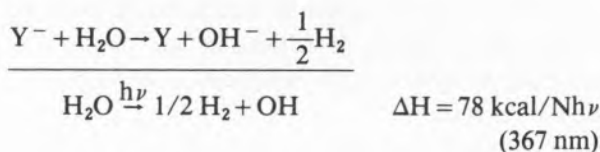
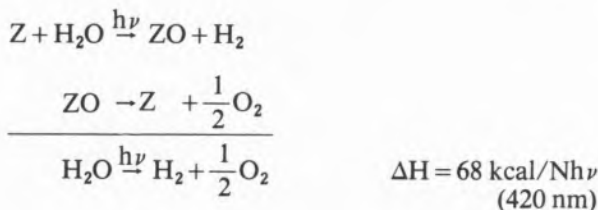
- a) é suficientemente endotérmica para poder armazenar uma quantidade de energia apreciável;
- b) pode conduzir à formação de produtos estáveis e facilmente transportáveis como H_2 e O_2 ;
- c) a reconversão dos produtos no reagente inicial é um processo simples e bastante energético.

Todavia, a água não absorve directamente a luz solar e daí a necessidade de um catalizador fotoquímico para a reacção. BALZANI *et al.* [11] consideram vários ciclos termodinâmicos para esta catálise cujos limiares de energia correspondem à variação de entalpia da reacção

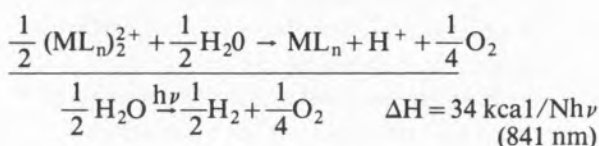
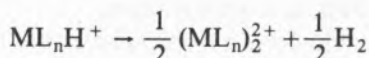
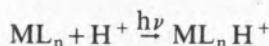


C_1



C₂C₃

Como o espectro solar à superfície terrestre só se estende praticamente até aos 300 nm só o ciclo 3 poderia ser utilizado e com um baixo rendimento de absorção do espectro solar ($\approx 4\%$). BALZANI e colaboradores [11] consideram que, pelo menos teoricamente, complexos de hidretos podem conduzir a ciclos de melhor aproveitamento ($\sim 40\%$) da luz solar, porque utilizam dois fotões para dissociar uma molécula de água (fig. 7),



Estudos desta natureza levaram a um grande interesse fotoquímico pelos complexos de metais de transição, como campo bastante promissor para a

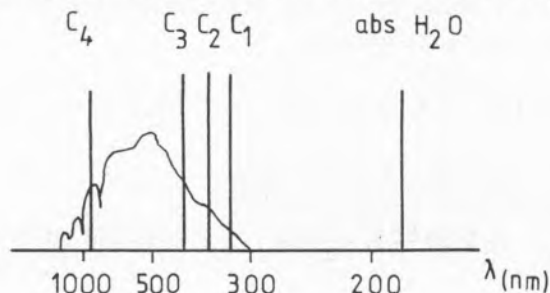


Fig. 7

Espectro solar à superfície da terra e energias de ciclos termodinâmicos para a dissociação da água

descoberta de catalizadores que possibilitem o aproveitamento da energia luminosa, através da dissociação da água.

3 — PARÂMETROS ELECTRÓNICOS DE REACTIVIDADE

ÍNDICES ESTÁTICOS

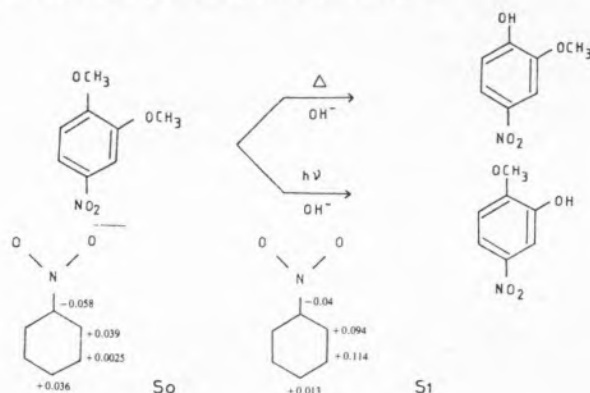
A aplicação de conceitos termodinâmicos à interpretação da reactividade fotoquímica se bem que, de grande importância, tem todavia as suas limitações e não nos habilita com uma visão da correlação entre estrutura e reactividade. O advento da fotoquímica pouco deve aos químicos teóricos, mas presentemente tornam-se necessários modelos teóricos que permitam estabelecer ligações entre estrutura molecular e reactividade química. A não ser assim, ficaremos limitados ao estudo dos mecanismos de reacções esperando que, o acaso e a intuição química, permitam descobrir novas reacções e novos efeitos de reactividade.

O estudo da estrutura molecular foi inicialmente feito por processos fundamentalmente químicos. Só com a descoberta do electrão como constituinte fundamental da matéria, surgiram as primeiras teorias electrónicas da ligação química e as primeiras tentativas teóricas de correlação entre estruturas e reactividade, devidas a Lewis em 1916. Surgiram depois conceitos teóricos importantes como o de ressonância, ordem de ligação, valência livre, etc., que levaram ao estabelecimento de um conjunto de índices associados à estrutura electrónica das moléculas [12]. Estes índices quando associados ao estado inicial das moléculas designam-se por índices estáticos, mas quando relacionados com os estados de transição para uma reacção química, designam-se por índices dinâmicos. Para algumas moléculas como, por exemplo, para hidrocarbonetos conjugados verificam-se até correlações entre os índices estáticos e os dinâmicos.

Em 1955 HAMMOND [13] apresentou um postulado para a correlação entre as estruturas de espécies moleculares ao longo de um caminho de reacção: "se dois estados como, por exemplo, um estado de transição e um intermediário instável, ocorrerem consecutivamente numa reacção e tiverem quase a mesma energia, então a sua interconversão envolverá somente uma pequena reorganização estrutural". Daqui decorre que a estrutura, composição

química e propriedades químicas de complexos activados no estado de transição são semelhantes à dos intermediários de idêntica energia e a ele adjacentes ao longo do caminho de reacção. Os índices estáticos são assim fundamentalmente válidos quando as barreiras de potencial das reacções químicas são pequenas e, como consequência, o estado de transição está muito próximo do estado fundamental. Como a maioria das reacções fotoquímicas são reacções de baixa energia de activação, para poderem competir com os rápidos processos de desactivação electrónica dos estados excitados, pode antever-se uma certa utilidade deste tipo de índices no estabelecimento de correlações entre reactividade fotoquímica e estrutura. Temos de reconhecer, todavia, que a aplicação dos índices estáticos em fotoquímica não conheceu o sucesso da sua aplicação às reacções orgânicas do estado fundamental, e a sua utilização está em grande parte ultrapassada por modelos mais aperfeiçoados, excepto na explicação pontual de uma ou outra reacção.

tores de electrões, como o grupo NO_2 , são orientadores *orto* e *para* nas reacções térmicas de substituição nucleofílica, mas transformam-se em orientadores *meta* para os estados excitados



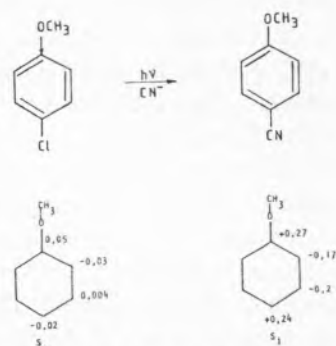
Já grupos fortemente repulsores de electrões, como o grupo metoxi, são orientados *para* (e *orto*) nas reacções de fotossubstituição nucleofílica. Tais reacções parecem ocorrer em estados $^1(\pi, \pi^*)$ e

Tabela 3
Ordens de ligação e valências livres no Butadieno [14]

Estado	Ordens de ligação			Valências livres			
	1-2	2-3	3-4	1	2	3	4
1.º Excitado	1,447	1,721	1,447	1,285	0,564	0,564	1,285
Fundamental	1,894	1,447	1,894	0,838	0,391	0,391	0,838

Historicamente, o uso de índices estáticos em fotoquímica surge com PULLMAN e DAUDEL em 1946 [14] que calcularam as ordens de ligação e de valência livre do butadieno (ver Tabela 3). No estado fundamental as ligações 1-2 e 3-4 apresentavam as ordens de ligação mais elevadas, enquanto no estado excitado era a ligação 2-3 a de maior ordem de ligação, enquanto as ligações 1-2 e 3-4 enfraqueciam. Por sua vez os índices de valência livre nas posições 1 e 4 tornavam-se muito elevados. Previam-se pois que o butadieno electronicamente excitado se pudesse transformar em ciclobuteno o que veio a ser comprovado experimentalmente, quase vinte anos depois, por SRINIVASAN [15].

A interpretação das reacções de fotossubstituição em compostos aromáticos é um problema complexo onde se têm procurado utilizar conceitos de distribuição de densidade electrónica na racionalização das observações experimentais. Substituintes atrac-



$^3(\pi, \pi^*)$ e cálculos de densidade electrónica, por exemplo no nitrobenzeno, revelam uma maior carga positiva nas posições *orto* e *para* no estado fundamental e na posição *meta* no estado excitado [16]. CORNELISSE [17] num artigo de revisão sobre a fotossubstituição em compostos aromáticos mostra que, qualitativamente, as reacções de fotossubstituição são racionalizadas em termos de distribuição

de densidades de carga. Correlações quantitativas são observadas nalguns casos de reacções em estados singletos e mesmo em tripletos, mas a distribuição de carga não é o único factor que determina a orientação da fotossustituição. O mesmo é válido para as energias de localização que são um tipo de índice dinâmico.

A correlação entre a acidez dos estados excitados e a estrutura molecular tem sido também objecto de vários estudos teóricos [5]. Como a Tabela 4 mostra, em geral, a acidez dos estados T_1 é próxima da

Tabela 4
Acidez de Estados Excitados [5]

Molécula	pK (S_0)	pK (S_1)	pK (T_1)
β -naftol	9,5	2,8	8,1
ácido α -naftoico	3,7	7,7	3,8
ácido β -naftoico	4,2	6,6	4,0
β -naftilamina	4,1	-2	3,3
acridina	5,5	10,6	5,6
quinolina	5,1	10,0	6,0
ácido 1-antraico	3,7	6,9	5,6
ácido 2-antraico	4,2	6,6	6,0

do estado fundamental, mas a dos estados S_1 é bastante diferente; nalguns casos são mais ácidos, noutros mais básicos.

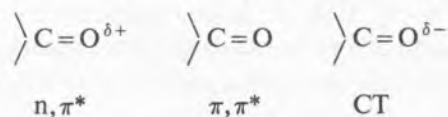
Dentre os vários estudos feitos destacamos o trabalho da escola de DAUDEL [18] que procura determinar as variações de energia entre os estados fundamental e excitado na forma básica e na forma ácida, através da variação do integral de Coulomb. As conclusões obtidas são as seguintes:

- moléculas com substituintes dadores de electrões tornam-se mais dadoras e por conseguinte mais ácidas no estado S_1 (ex. β -naftol);
- moléculas com substituintes aceitadores de electrões tornam-se mais aceitadoras e portanto mais básicas no estado S_1 (ex. ácido naftoico);
- moléculas com heteroátomos aceitadores de electrões tornam-se mais aceitadoras no estado S_1 e consequentemente mais básicas (ex. acridina).

As conclusões referentes ao estado S_1 são independentes do método teórico utilizado, como sejam o método das densidades de carga ou das orbitais localizadas. Já no referente aos tripletos T_1 , as interpretações qualitativas dependem do método escolhido. DAUDEL e colaboradores [18] mostram que, para os casos de moléculas com substituintes

dadores em posição β , aceitadores em α e β e com α -heteroátomos aceitadores, as variações de pK_T são muito mais fracas que as de S_1 e, portanto, os pK dos tripletos estão muito mais próximos do pK do estado fundamental. Já para α -substituintes dadores de electrões e de β -heteroátomos aceitadores o pK_T deve estar mais afastado do do estado fundamental e mais próximo do pK_{S_1} . Todavia só os ácidos antraicos parecem seguir esta última previsão.

O maior sucesso das correlações entre distribuição electrónica e reactividade está, talvez, na racionalização das fotoabstracções de átomos de hidrogénio por aldeídos, cetonas e quinonas [19]. As reacções de abstracção dos átomos requerem um centro electrofílico que existe nos estados electrónicos excitados n, π^* de moléculas com o grupo carbonilo



Daí que a reactividade dos estados excitados n, π^* seja superior à dos estados π, π^* e esta superior ainda à dos estados de transferência de carga. E, de facto, a reactividade das cetonas excitadas está de acordo com a natureza electrónica do seu tripleto T_1 , conseguindo-se até explicar efeitos de solvente na fotorredução de cetonas, por inversão da natureza dos estados electrónicos. Assim a *p*-aminobenzofenona sofre fotorredução em ciclohexano, onde o estado excitado de menor energia é de natureza $^3(n, \pi^*)$, mas não reage em isopropanol onde o estado de transferência de carga é o estado excitado de mais baixa energia.

ESTRUTURA DE VALÊNCIA

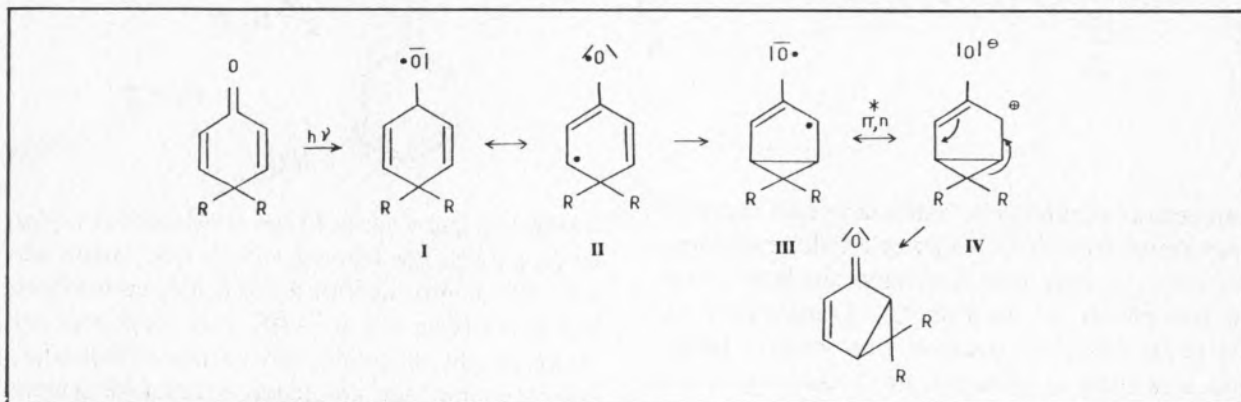
A aplicação das estruturas de valência à interpretação qualitativa de reacções de moléculas no estado fundamental tem um vasto campo de aplicabilidade. O mesmo sucede em fotoquímica, onde muitas reacções podem ser racionalizadas em termos estruturais [20]. Dado que a distribuição de densidade electrónica nos estados tripletos corresponde a estruturas onde os electrões desemparelhados estão bem correlacionados, isto é, tendem a evitar-se, enquanto nos singletos se tendem a associar [21], as estruturas de tripletos são do tipo birradical, e as de singletos excitados do tipo iónico (ião-dipolar ou zwitterion).



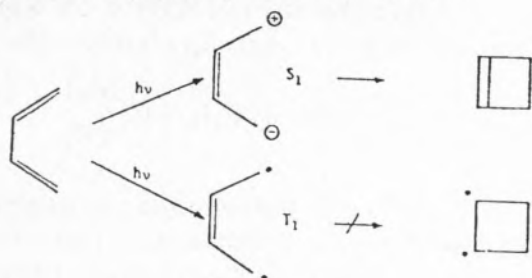
Dentro deste formalismo é possível racionalizar certas observações experimentais tal como a de que

Já as cicloadições bimoleculares são permitidas com estados tripleto e mais favorecidos nestes, devido ao seu maior tempo de vida.

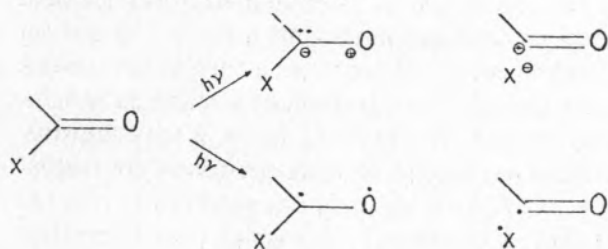
ZIMMERMAN [22] procura correlacionar as funções de onda electrónicas dos reagentes e produtos considerando que as transformações moleculares seguem caminhos onde a redistribuição de electrões é um processo contínuo. Por exemplo, a ciclização das 2,5-ciclohexadienonas nos estados excitados n, π^* é racionalizada através de uma série de etapas



as reacções concertadas de ciclização, em hidrocarbonetos conjugados, só devem ocorrer no estado S_1 , porque é o que permite a sobreposição simultânea de orbitais requerida para a formação contínua de ligações químicas. A ciclização no estado T_1 formaria os produtos de ciclização num estado tripleto de elevada energia e portanto não ocorre.

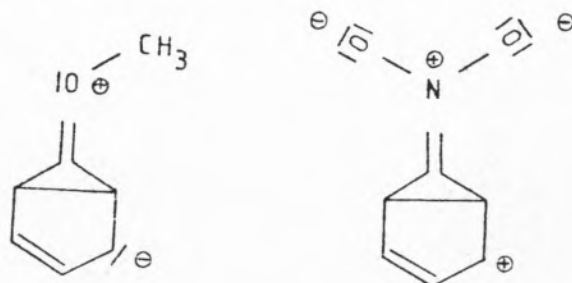


Também os processos de quebra de ligações em estados n, π^* são racionalizados do mesmo modo pois, enquanto os tripleto dão origem a radicais, os singletos dão origem a iões,

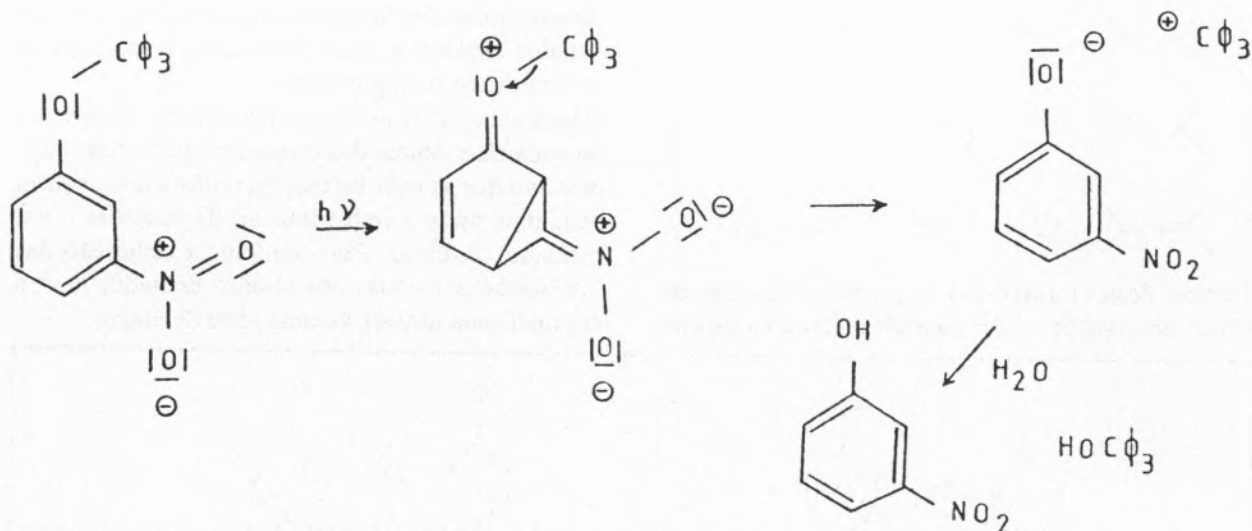


Neste trabalho Zimmerman distingue claramente entre as estruturas de ressonância que contribuem para o mesmo estado electrónico (**I** e **II**) das estruturas que correspondem a diferentes estados electrónicos (**III** e **IV**). De facto, a passagem de **III** a **IV** é uma transição electrónica que corresponde à transição de um electrão π^* para uma orbital n do oxigénio.

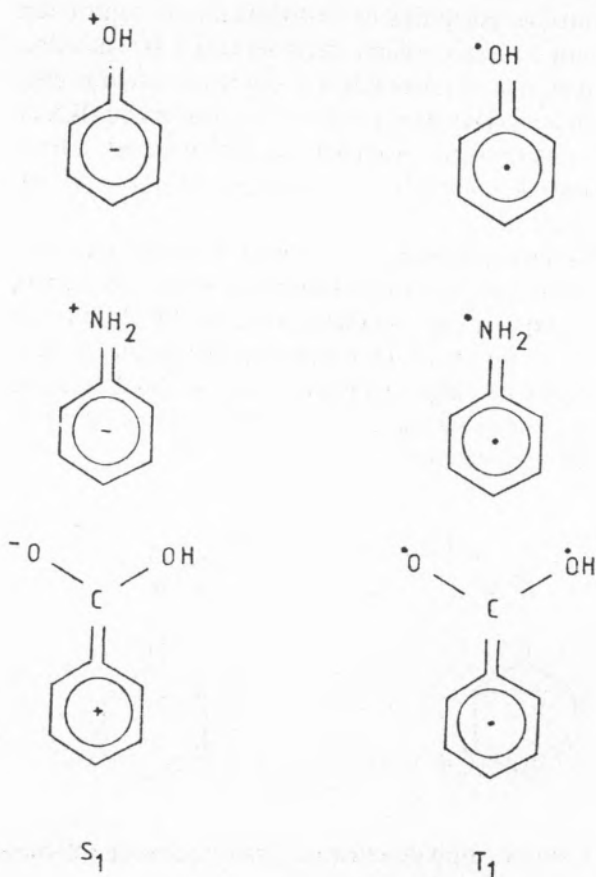
Para os estados π, π^* as orbitais envolvidas na transição podem ocupar as mesmas regiões do espaço, pelo que a sua visualização é mais difícil do que a dos estados n, π^* . Os estudos das densidades de electrões e de carga auxiliam todavia a visualização de tais estruturas para substituintes dadores ou repulsores de electrões,



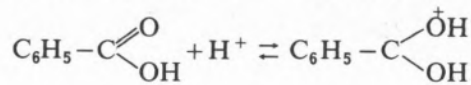
Com este tipo de estruturas as reacções de solvolise são visualizadas como se segue,



Também as estruturas de valência podem racionalizar alguns aspectos de acidez de estados excitados, em termos de uma apreciável importância do efeito de ressonância de substituintes. Comparando os derivados fenólicos, amínicos e carboxílicos podemos apresentar as estruturas dos estados excitados S_1 e T_1 como se indica



Verifica-se que a variação das constantes de acidez de S_0 para S_1 nos fenóis e aminas é da ordem dos $10^6 - 10^7$, muito superior à dos ácidos carboxílicos que é da ordem dos $10^2 - 10^3$. Este facto pode ser racionalizado em termos das estruturas indicadas, pois enquanto que nos fenóis e aminas é sempre possível escrever uma estrutura de ressonância onde a carga se encontra no local da desprotonação (ou protonação), para os ácidos carboxílicos esta carga localiza-se no grupo $C=O$. Daí que o efeito na acidez do grupo OH seja indirecto e por isso muito menor. Todavia a basicidade do grupo carbonilo deve variar consideravelmente com a excitação electrónica e de facto WELLER [23] mostrou que o pK varia por um factor de 7 entre S_0 e S_1 na reacção



Já a acidez dos estados tripletos varia muito menos em relação à do estado fundamental, porque a sua distribuição electrónica não localiza qualquer carga no local da protonação ou desprotonação.

ORBITAIS DE FRONTEIRA

O estudo teórico da estereoquímica orgânica deve uma contribuição importante a FUKUI [24] que em 1952 começou a desenvolver a "teoria das orbitais de fronteira". As transformações químicas de natureza térmica ou luminosa levam a uma transformação das funções de onda electrónica dos reagentes nas funções de onda dos produtos e, segundo Fukui, a contribuição energética mais importante

para esta transformação resulta da interacção entre as orbitais moleculares ocupadas de maior energia, HO (highest occupied), e as orbitais desocupadas de menor energia, LU (lowest unoccupied) segundo o caminho que conduza à maior sobreposição destas orbitais. Para o caso de estados electrónicos excitados dos reagentes a interacção deve conduzir à máxima sobreposição da orbital simplesmente ocupada, SO (singly occupied), com as orbitais HO e/ou LU. A interacção das orbitais referidas corresponde a uma transferência de carga inter e/ou intramolecular entre regiões dadoras e aceitadoras de electrões nas moléculas, com quebra e formação de ligações químicas. De facto são as orbitais HO que têm a menor energia de ionização e as orbitais LU que podem receber electrões com o acréscimo mínimo de energia total da molécula. São ainda estas orbitais que interaccionam mais fortemente numa sobreposição positiva, pois ficam energeticamente mais próximas para certas deformações moleculares que, ao elevarem a energia das orbitais HO, dimi-

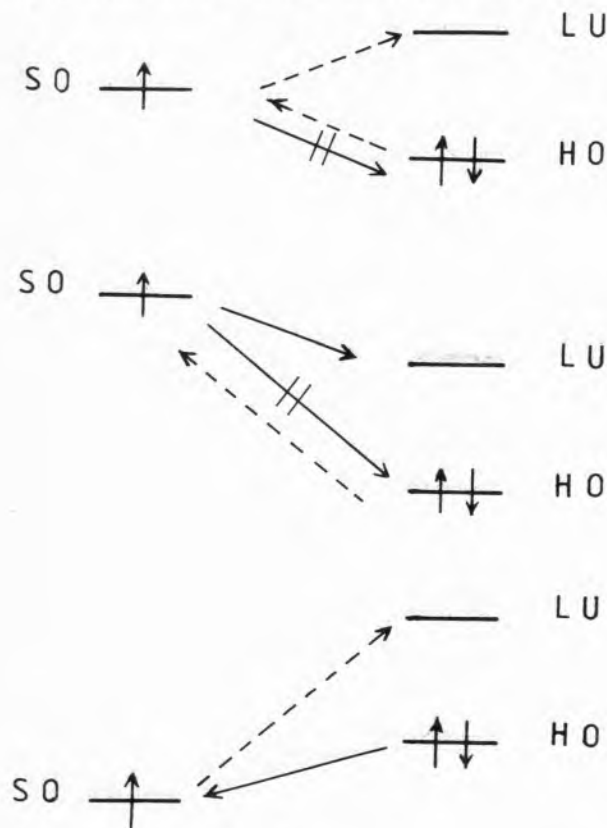


Fig. 8

Interacções das orbitais de fronteira: — proibida pelo princípio de exclusão de Pauli; --- proibida por factores energéticos; — permitida

nuem a energia das orbitais LU, em relação ao nível energético de não-ligação. Implícito neste modelo está o princípio de que a maioria das reacções químicas escolhem o caminho de menor energia de activação.

A fig. 8 mostra as interacções de carga entre uma orbital SO e orbitais HO ou LU. O sentido do fluxo de carga depende em grande medida da diferença de energia entre as orbitais moleculares [25].

A fig. 9 mostra algumas reacções fotoquímicas que são racionalizadas em termos de uma interacção de orbitais de fronteira SO e LU, como a ciclização do norbornadieno e a dimerização de olefinas.

A diferente reactividade de alguns estados S_1 e T_1 pode ser interpretada em termos de interacções de orbitais SO e LU, atendendo a que num estado de tripleto a interacção entre as orbitais deve conduzir a estruturas com dois electrões desemparelhados que não estejam conjugados através da nova ligação formada. A fig. 9 mostra as reacções dos estados excitados do 1,3-pentadieno, apresentando um caso onde é significativa a diferença entre as duas possibilidades de reacção.

O método das orbitais de fronteira não invoca quaisquer elementos de simetria que se conservem durante o decurso da reacção e poderia ter, por isso, uma aplicabilidade maior que as regras de Woodward-Hoffmann que a seguir se apresentam. Todavia o método das orbitais de fronteira exige o conhecimento da forma das orbitais. Em casos simples, esta forma pode ser determinada por simples considerações de simetria, mas em geral terá de ser feita por computação e, muitas vezes, a forma das orbitais depende do método de cálculo. Em geral as previsões dos dois métodos coincidem, mas nalguns casos há desacordo. No caso de moléculas com heteroátomos o método de Fukui conduz, muitas vezes, a previsões em desacordo com as observações experimentais.

CONSERVAÇÃO DA SIMETRIA DAS ORBITAIS MOLECULARES

Em 1965 Woodward e Hoffmann [26] trouxeram uma verdadeira revolução nos conceitos de reactividade química ao mostrarem que, através do princípio de conservação de elementos de simetria das orbitais moleculares, durante uma transformação química, é possível saber se uma reacção ocorrerá no estado fundamental ou num estado electrónico excitado e

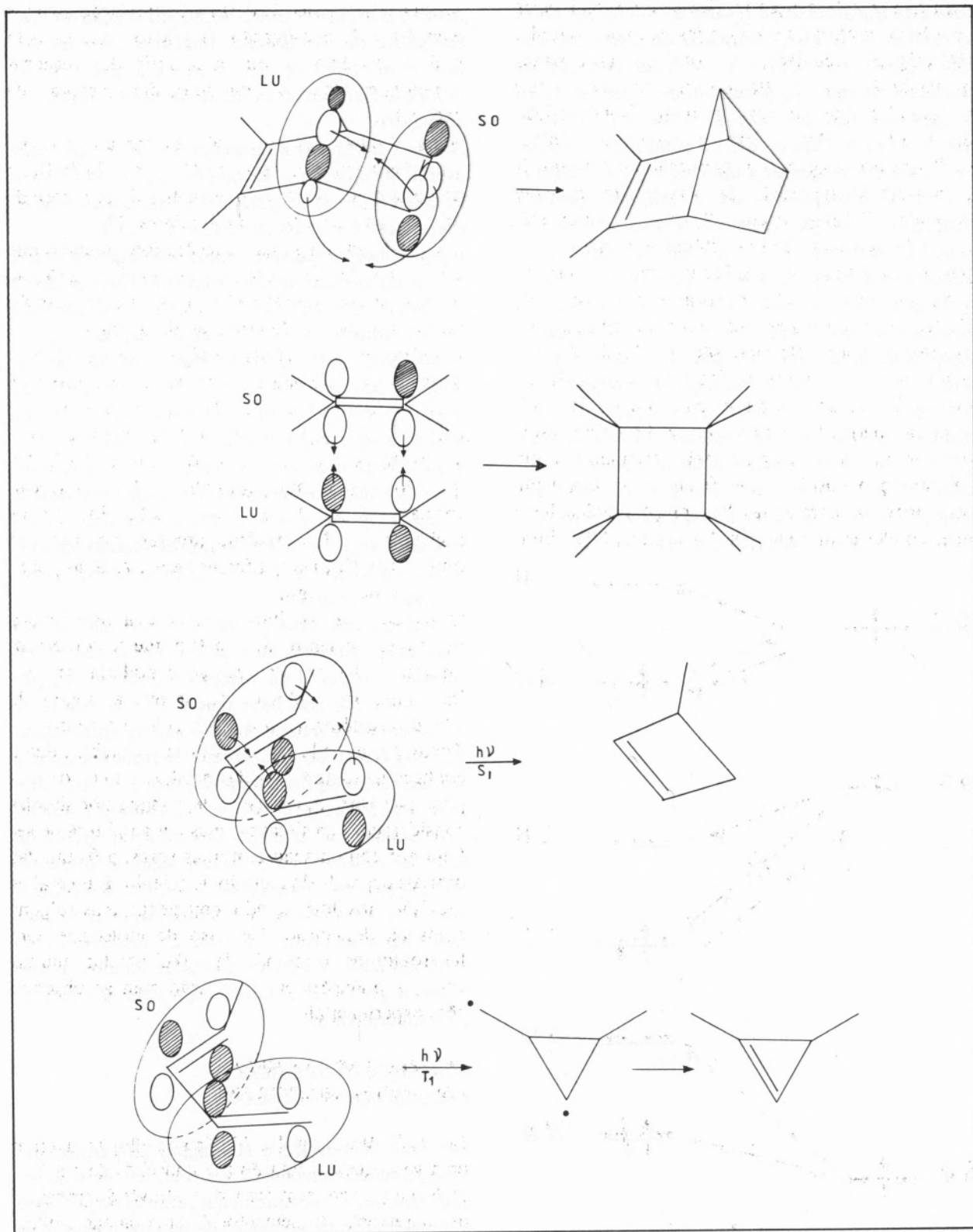


Fig. 9

Interação de orbitais de fronteira na a) ciclização do norbornadieno; b) na dimerização de olefinas e c) e d) na ciclização dos estados singuleto e tripleto do pentadieno-1,3

qual a sua estereoquímica. A reacção primeiramente considerada por Woodward e Hoffmann foi o mecanismo concertado para as reacções electrocíclicas. Escolhe-se um elemento de simetria que se conserva durante a reacção e que passa através das ligações formadas e/ou quebradas e estabelece-se a simetria das orbitais moleculares dos reagentes e produtos, em relação a tais elementos de simetria. Para a ciclização do butadieno dois elementos de simetria são considerados, consoante a ciclização se opera numa conrotação (C_2 , eixo de simetria) ou numa disrotação (P, plano de simetria). As simetrias e correlações entre as diferentes orbitais representam-se na fig. 10. Uma reacção é permitida se as orbitais moleculares ocupadas nos reagentes correlacionarem com as orbitais ocupadas nos produtos. Caso alguma das orbitais ocupadas dos reagentes vá correlacionar com alguma orbital vazia dos produtos, a reacção é proibida. Assim, o processo disrotatório do estado excitado do butadieno é uma reac-

ção permitida, enquanto o processo conrotatório é proibido. Para as reacções térmicas sucede o inverso.

LONGUET-HIGGINS e ABRAHAMSON [27] aplicaram este princípio da conservação de simetria das orbitais moleculares ao estabelecimento de diagramas de correlação de configurações electrónicas e de estados electrónicos. Uma vez construído o diagrama de correlação de orbitais moleculares é simples a construção de um diagrama de correlação para as diferentes configurações e estados electrónicos. A fig. 11 mostra-nos esse diagrama para o estado fundamental e primeiro estado excitado do processo de ciclização do butadieno. No disrotação o estado fundamental do butadieno correlaciona com um estado excitado dos produtos e por isso a reacção é proibida. Já o primeiro estado excitado correlaciona com o primeiro estado excitado do ciclobuteno e a reacção é permitida. Conclusões opostas tiram-se para a conrotação.

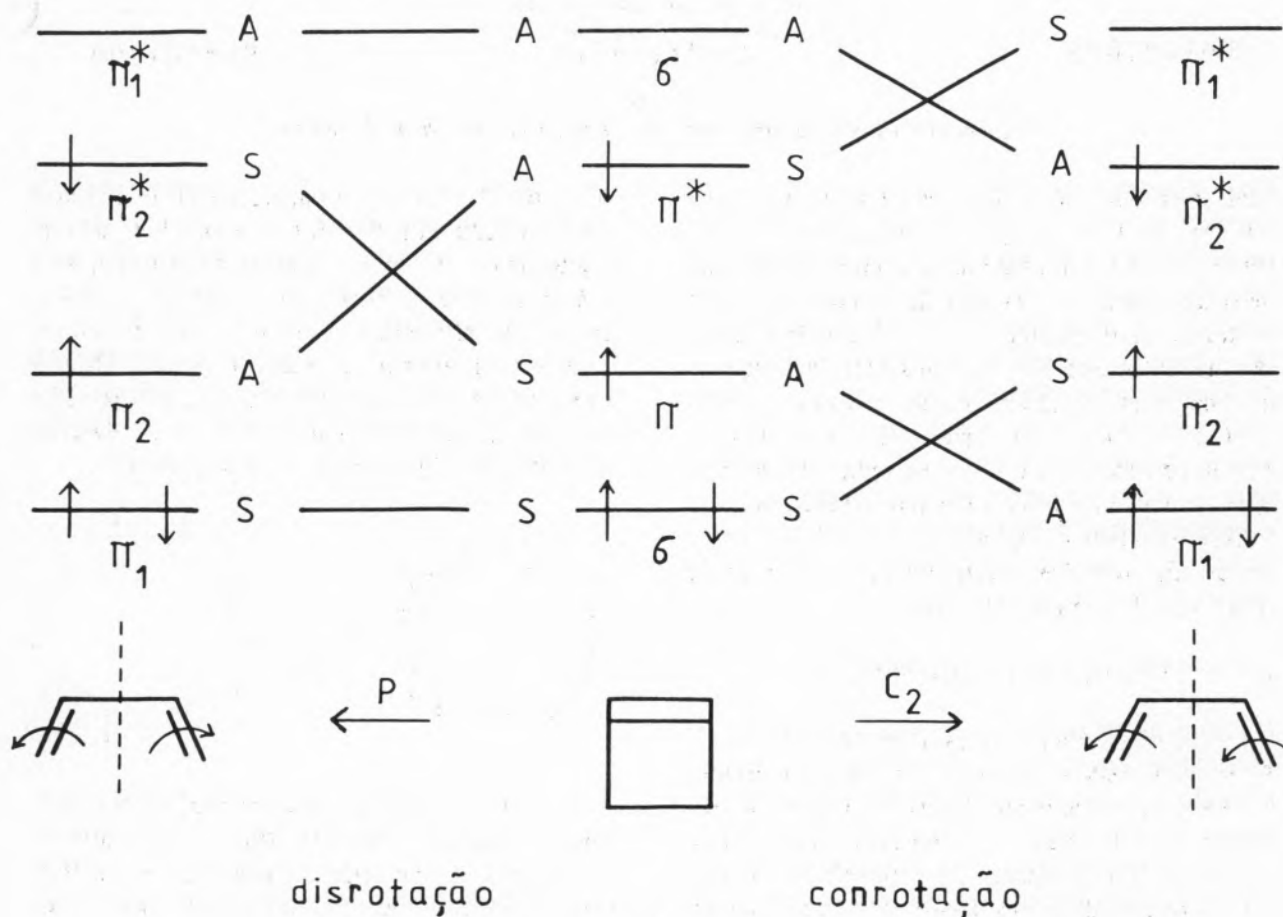


Fig. 10

Diagrama de correlação de orbitais segundo o princípio da conservação de simetria das orbitais moleculares

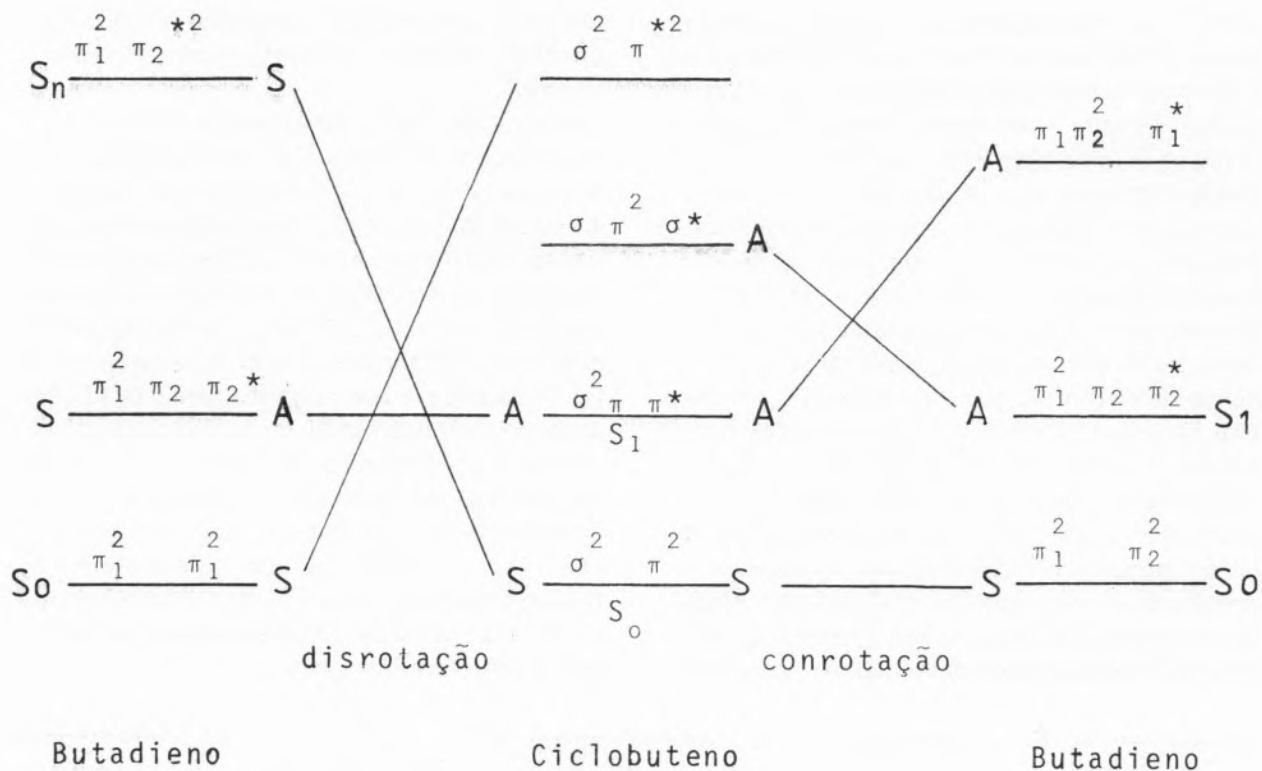


Fig. 11

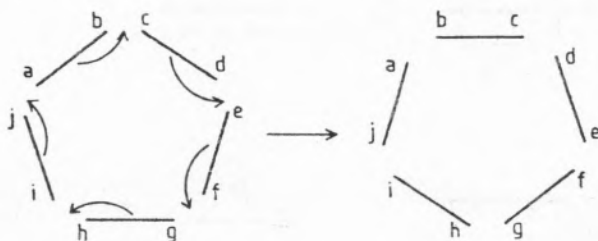
Diagrama de correlação de estados segundo o princípio da conservação de simetria

Com diagramas deste tipo foi estudada a estereoquímica de diversos tipos de reacções térmicas e fotoquímicas e, para algumas reacções, foram estabelecidas regras de selecção de reactividade. Não obstante, os diagramas de Woodward-Hoffmann são difíceis de estabelecer na ausência de elementos de simetria da reacção e, nalguns casos as suas conclusões são incorrectas. Estas relações de simetria podem considerar-se o limite de aplicação do conceito de índices estáticos em reactividade química e proporcionam o ingrediente necessário para o estudo das reacções fotoquímicas em termos de superfícies de energia potencial.

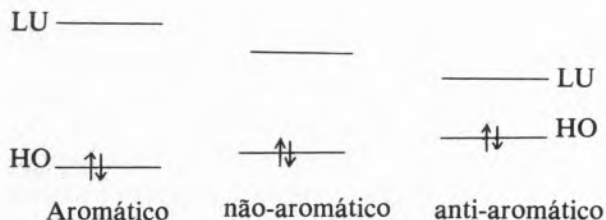
AROMATICIDADE E ANTI-AROMATICIDADE

Há cerca de 40 anos o mecanismo das reacções de Diels-Alder estava longe de ser bem conhecido, havendo nomeadamente discussão acerca da formação de um estado de transição cíclico numa reacção de um-só-passo, ou a formação de birradicais ou de iões-dipolares (zwitterion) através de um estado de transição linear. EVANS [28] discutiu a estabilidade relativa dos possíveis estados de tran-

sição, tendo em conta o papel desempenhado pela deslocalização dos electrões π e concluiu ser um estado cíclico aromático, análogo ao benzeno, mais estável do que o estado de transição do hexatrieno, não aromático. Estes princípios foram recentemente retomados e desenvolvidos por DEWAR e DOUGHERTY [30] para reacções pericíclicas, reacções que correspondem a uma troca de ligações entre átomos adjacentes, à volta de um anel



As estabilidades relativas dos hidrocarbonetos alternantes aromáticos, não-aromáticos ou anti-aromáticos é determinada pelas energias das orbitais HO. Estes electrões estão mais fortemente ligados nos sistemas aromáticos e menos nos não-aromáticos. Passa-se o inverso com as orbitais LU



Daí que, sem uma molécula no estado fundamental o carácter aromático é o de mais baixa energia, para uma molécula no seu primeiro estado electrónico excitado a energia mais baixa encontra-se nos sistemas anti-aromáticos. Consequentemente, processando-se as reacções químicas pelos caminhos de menor energia de activação, “uma reacção pericíclica térmica deve processar por estados de transição de carácter aromático e uma reacção fotoquímica por estados de transição anti-aromáticos” (princípio de Evans).

A aromaticidade de uma molécula reconhece-se pela comparação da sua energia com a de hidrocarbonetos conjugados cíclicos e com a energia de moléculas de cadeia aberta que unidas dão a espécie conjugada. Deste modo podem ser estabelecidas regras de aromaticidade para os sistemas conjugados de Hückel, onde todas as orbitais atómicas se sobrepõem em fase, (ou número par de mudanças de fase) e de anti-Hückel, onde há uma mudança de fase nas orbitais atómicas (ou número ímpar de mudanças de fase). As regras de aromaticidade em função do número de átomos estão condensadas na Tabela 5. Assim uma reacção de Diels-Alder deve

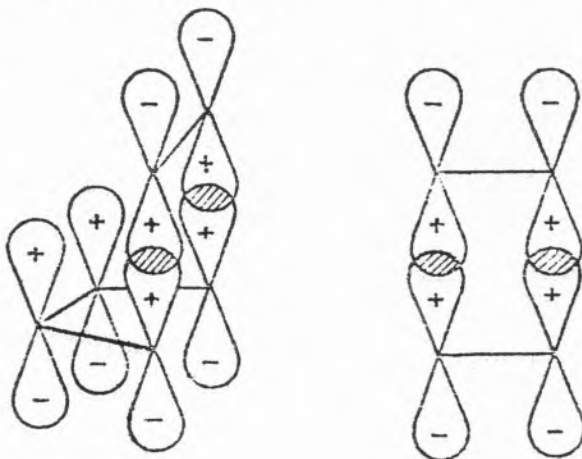


Tabela 5
Regras de aromaticidade

Sistema conjugado	anéis neutros		anéis iónicos			
	4n	4n + 2	4n + 1		4n + 3	
			catiões	aniões	catiões	aniões
Hückel	-	+	-	+	+	-
anti-Hückel	+	-	+	-	-	+

+ aromáticos; - anti-aromáticos

ser favorecida termicamente, porque pode processar-se através de um estado de transição aromático. Já adição de olefinas, para dar ciclobutano, corresponde a um estado de transição anti-aromático e deve ser permitida fotoquimicamente, o que está de acordo com as observações experimentais e com as regras de conservação de simetria ou de interacção das orbitais de fronteira.

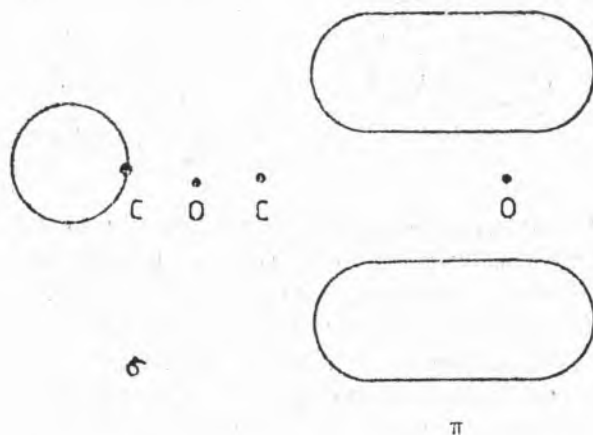


A teoria de valência também tem sido utilizada no estudo de diversas reacções térmicas e fotoquímicas [31, 32]. Embora estes estudos cheguem a conclusões idênticas aos atrás descritos em termos de orbitais moleculares, há que reconhecer que o método da ligação de valência é em geral inferior ao das orbitais moleculares na interpretação das reacções orgânicas e daí a menor familiarização dos químicos com as teorias de valência da ligação química.

TEOREMA DE HELLMANN—FEYNMAN

Poderá parecer estranho que conceitos puramente electrónicos consigam ser bons parâmetros para

uma interpretação qualitativa da reactividade fotoquímica. HELLMANN e FEYNMAN [33] mostraram que “as forças que actuam entre os núcleos de uma molécula num certo espaço quântico, são as mesmas que seriam calculadas classicamente pela interacção electrostática das nuvens de carga dos electrões e das cargas pontuais nucleares”. Desta forma é possível estimar a contribuição das forças entre núcleos por cada orbital molecular e assim estabelecer a ligação entre uma distribuição puramente electrónica numa molécula (parâmetros electrónicos) com o movimento nuclear (parâmetros vibracionais e rotacionais). Exemplifiquemos a aplicação deste teorema ao caso simples das orbitais moleculares σ e π do monóxido de carbono [34].



Para a orbital σ a densidade de carga electrónica está do lado do átomo de carbono e longe do átomo de oxigénio. Os electrões nesta orbital atraem mais o átomo de C do que o átomo de O. Consequentemente, se esta força é destruída pela ionização de um electrão σ , a configuração de equilíbrio nuclear é destruída, surgindo uma força electrostática que aproxima os átomos C e O, e o comprimento de ligação diminui. Com efeito, o comprimento de ligação CO diminui de 1,128 Å para 1,115 Å. Todavia na orbital π , cuja densidade electrónica se concentra entre os dois núcleos, a remoção de um electrão provocará um aumento do comprimento da ligação.

O teorema de Hellmann-Feynman é traduzido matematicamente pelo integral

$$\frac{\partial E_n}{\partial Q} = \langle \psi_n | \frac{\partial V}{\partial Q} | \psi_n \rangle$$

onde ψ_n representa a função de onda do estado n , cuja energia é E_n , V é a energia potencial (núcleo-núcleo, electrão-núcleo) do sistema e Q o deslocamento ao longo de uma coordenada nuclear. Na configuração de equilíbrio do estado fundamental, a força electrostática total é zero, mas para a mesma configuração num estado excitado, surge um gradiente de energia potencial que provoca o deslocamento dos núcleos. Se este gradiente é grande, o deslocamento dos núcleos é apreciável e pode iniciar uma reacção fotoquímica. A transformação química será assim essencialmente determinada pelo gradiente de potencial junto à configuração de equilíbrio inicial e estará relacionada com as propriedades electrónicas do estado excitado.

O teorema de Hellmann-Feynman parece dar a justificação para o êxito dos métodos electrónicos na interpretação de reacções químicas [35], que são afinal processos de alteração das configurações iniciais. Este teorema revela-nos a conectividade de um mecanismo de uma reacção, isto é, mostra-nos que as relações entre as estruturas dos estados de transição e dos intermediários, feita através de transições radiativas, não-radiativas e químicas, tem uma base nuclear. Aliás, os elementos de transformação nucleares estão implicitamente contidos nas aproximações electrostáticas estudadas como, por exemplo, nos elementos de simetria das reacções; planos e eixos de simetria correspondem afinal a vibrações e rotações moleculares.

A relação entre a simetria de funções electrónicas e a simetria dos deslocamentos nucleares pode ser deduzida de um modo mais quantitativo [36]. Em termos da teoria das perturbações a energia potencial de uma molécula ao longo de uma coordenada de reacção é dada por

$$E = E_0 + Q \langle \psi_0 | \frac{\partial V}{\partial Q} | \psi_0 \rangle + \frac{1}{2} Q^2 \langle \psi_0 | \frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} | \psi_0 \rangle + Q^2 \sum_k \frac{[\langle \psi_0 | \frac{\partial V}{\partial Q} | \psi_k \rangle]^2}{(E_0 - E_k)}$$

Sendo Q pequeno, o termo de primeira ordem em Q deverá dominar o valor da expressão, excepto para máximos ou mínimos na curva de energia potencial, onde $\partial V / \partial Q = 0$. O produto de ψ_0 por ψ_0 é sempre totalmente simétrico e para que o integral do termo de primeira ordem seja diferente de zero, terão

de ser também totalmente simétricas as funções $\partial V/\partial Q$ e Q , pois caso contrário a sobreposição desta função ao longo de todo o espaço é igual a zero, isto é, as coordenadas de reacção têm de pertencer a uma representação totalmente simétrica. Isto significa que uma vez iniciada uma reacção ao longo de um dado caminho, a transformação nuclear mantém o mesmo grupo pontual de simetria até que se atinja um máximo ou um mínimo na curva de energia potencial.

Se a inclinação da curva de energia potencial é dada pelo termo linear em Q , a curvatura da curva de energia potencial é determinada pela soma dos termos de segunda ordem e para que uma reacção tenha uma energia de activação baixa tem de ser pequena (ou negativa) a curvatura do caminho de reacção em cada ponto. O primeiro termo em Q^2 é sempre positivo pois $\partial^2 V/\partial Q^2$ é uma função totalmente simétrica, e representa a constante de força que resiste ao movimento dos núcleos. O último termo em Q^2 representa a alteração de energia por alteração da distribuição de densidade electrónica que acompanha a transformação nuclear; para o estado fundamental este termo é sempre negativo pois $E_0 - E_k < 0$. No segundo termo em Q^2 o somatório dá-se sobre todos os estados excitados e só funções de onda de estados excitados ψ_k com a mesma simetria de ψ_0 podem tornar este termo negativo e baixar a energia de activação da reacção, dado que $\partial V/\partial Q$ tem de ser totalmente simétrico. Daqui se conclui que, para que uma reacção química ocorra com uma baixa energia de activação, têm de existir estados excitados com a mesma simetria do estado fundamental. No somatório referido os termos mais importantes são os representados pelos estados electrónicos mais próximos, dado o decréscimo destes termos com o inverso da diferença de energia electrónica. Tais estados quando representados em termos de orbitais moleculares correspondem às propriedades de simetria das orbitais HO, estado fundamental, e LU, estado excitado.

Para reacções unimoleculares, o termo linear em Q é nulo, porque a reacção se dá num extremo da curva de energia potencial. Consequentemente, não se exige que $\partial V/\partial Q$ seja totalmente simétrica, mas as regras de simetria atrás indicadas continuam a exigir que o produto de ψ_0 , $\partial V/\partial Q$, e ψ_k seja totalmente simétrico. E assim, dependendo da coordenada de reacção ser simétrica ou antissimétrica, assim ψ_0 e ψ_k têm de ter a mesma simetria ou podem

ter simetria diferente. Este método de perturbações tem sido utilizado qualitativa e quantitativamente para estudo de reactividade fotoquímica [37], mas as conclusões obtidas são idênticas às dos métodos anteriormente expostos com alguns refinamentos, como seja, por exemplo, na distinção entre reacções concertadas síncronas e assíncronas.

A correlação entre índices electrónicos e energias de activação leva ao estabelecimento de um modelo razoável para interpretar as regras de conservação de simetria e outras regras equivalentes. Todavia mantêm-se algumas dificuldades, pois muitas reacções fotoquímicas apresentam constantes cinéticas que diferem por várias ordens de grandeza e, não obstante, as suas energias de activação, medidas experimentalmente, são muito baixas. Acresce ainda o facto de muitas reacções não ocorrerem nas superfícies de energia potencial dos estados excitados e, neste caso, qual o significado de uma correlação entre a reactividade e a distribuição de densidade electrónica de um estado excitado?

4 — PARÂMETROS VIBRÓNICOS DE REACTIVIDADE

SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Uma reacção fotoquímica transforma estados electrónicos excitados dos reagentes em produtos no estado fundamental. Um estudo detalhado do modo como moléculas excitadas se transformam em produtos, isto é, a sucessão temporal dos intermediários e estados de transição (mecanismo de reacções fotoquímicas) requer o conhecimento da configuração molecular para as diferentes energias electrónicas e vibracionais + rotacionais — superfícies de energia potencial — e o modo e a localização da passagem da molécula entre uma superfície de energia potencial de um estado excitado e a superfície do estado fundamental — cruzamento de superfícies. OLSON [38] e MULLIKEN [39] foram provavelmente os primeiros a procurarem interpretar uma reacção fotoquímica (isomerização *cis-trans* de olefinas) em termos de superfícies de energia potencial. Todavia, só recentemente foi devidamente compreendido [25] o importante papel das superfícies de energia potencial na interpretação da reactividade fotoquímica, nos seus aspectos estruturais, energéticos e dinâmicos.

As superfícies de energia potencial são construídas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, BO, da separação dos movimentos nucleares e electrónicos. As superfícies de energia potencial, para cada estado electrónico, governam os movimentos nucleares que podem visualizar-se em termos da trajectória de um ponto sobre a superfície. Um tal ponto representativo da molécula é o centro de massa molecular cuja posição só depende das massas e da posição relativa dos átomos. Uma representação complexa exige um número de coordenadas igual ao número de vibrações mais um. Todavia, considerando que, de todos os caminhos possíveis que ligam os reagentes e produtos, há um só que é muito mais importante que os outros, é possível visualizar-se as reacções através de uma curva de energia potencial a duas dimensões. A energia potencial em

cada ponto representa a soma da energia cinética e potencial dos electrões e da energia potencial dos núcleos. Dentro da aproximação BO só são permitidas transições entre superfícies de diferentes estados electrónicos, através da absorção ou emissão simultânea de fotões. Todavia, em primeira aproximação, os termos do hamiltoniano desprezados na aproximação BO, permitem conversões de energia electrónica em energia nuclear (vibração e rotação) induzidas por movimentos nucleares em processos isoenergéticos ditos não-radiativos.

Quando dois estados d_1 e d_2 se desconhecem completamente durante um movimento nuclear as suas curvas de energia potencial podem cruzar-se livremente [40]. As correspondentes funções de onda ϕ_1 e ϕ_2 são sempre funções próprias do Hamiltoniano

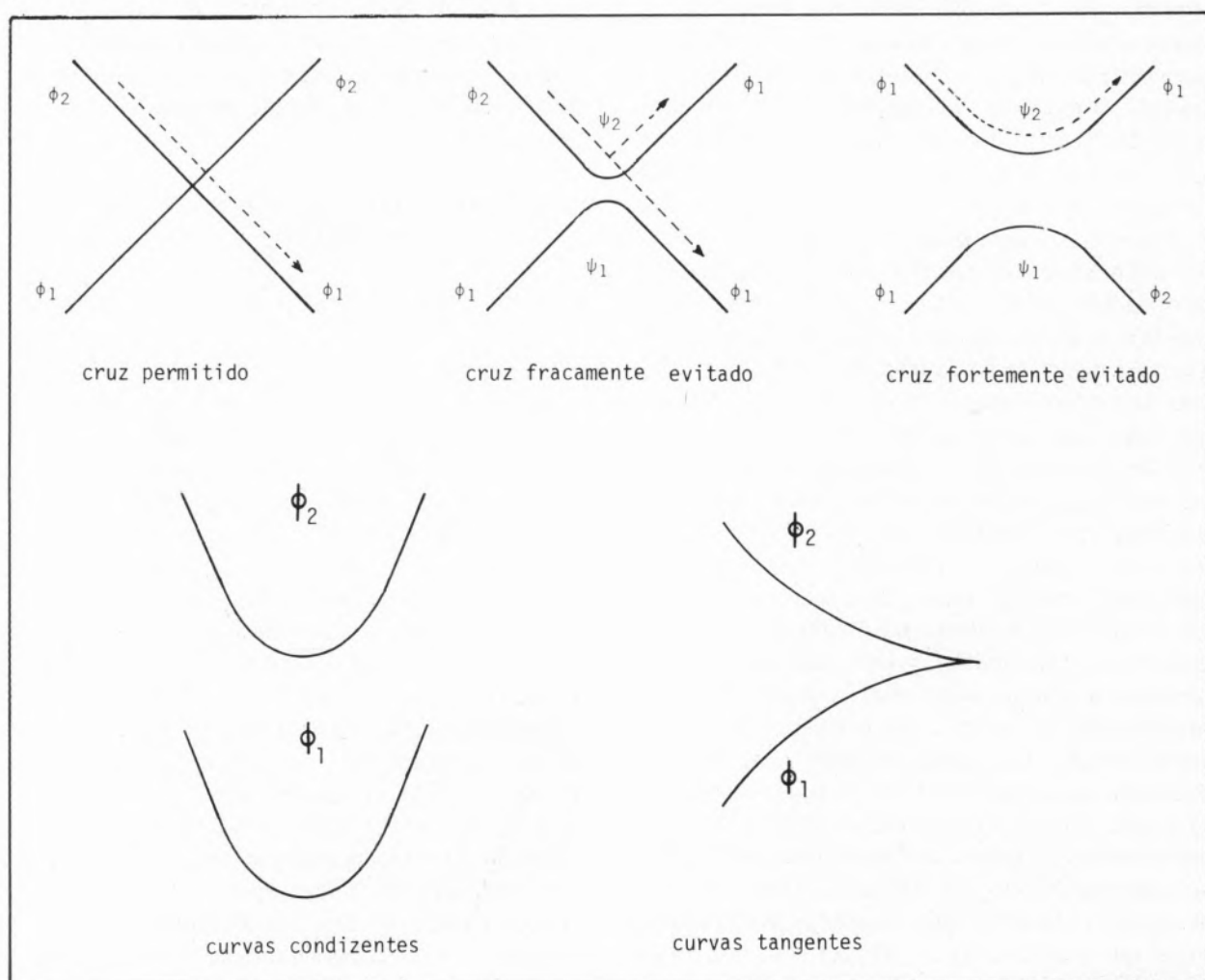


Fig. 12

Cruzamentos e não-cruzamentos de curvas de energia potencial; ϕ funções não-adiabáticas ou diabáticas e ψ funções adiabáticas

antes e depois da coordenada nuclear, r_c , do cruzamento (fig. 12). Todavia, se as funções ϕ_1 e ϕ_2 não forem completamente independentes, mas tiverem propriedades comuns (mesma simetria e mesmo spin) em r_c a molécula passa metade do tempo em ϕ_1 e a outra metade em ϕ_2 . As funções de onda ϕ_1 e ϕ_2 já não são funções próprias da equação de Schrödinger e designam-se por *funções diabáticas*. Podem obter-se as funções próprias — *funções adiabáticas* — ψ_1 e ψ_2 por uma mistura de funções ϕ_1 e ϕ_2 ,

$$\psi_{1,2} = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2.$$

Os coeficientes c_1 e c_2 podem ser determinados pelo método variacional que, no caso mais simples de ser pequena a sobreposição de ϕ_1 e ϕ_2 , leva a que seja nulo o determinante

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - E & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

H_{12} é o elemento da matriz de acoplamento entre ϕ_1 e ϕ_2 no hamiltoniano electrónico, e ϵ_1 e ϵ_2 são as energias dos estados diabáticos ϕ_1 e ϕ_2 que em r_c são iguais, $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_r$. Em r_c podem definir-se duas funções adiabáticas

$$\psi_{1,2} = (\phi_1 \pm \phi_2) / \sqrt{2}$$

de energias

$$E_{1,2} = \epsilon_c \pm H_{12}$$

Claro que este acoplamento não existe só em r_c , mas para qualquer outro valor de r . Todavia, noutros pontos, ϵ_1 e ϵ_2 não são iguais e os pesos relativos de ϕ_1 e ϕ_2 nas funções adiabáticas são diferentes. A mistura de ϕ_1 e ϕ_2 diminui à medida que r se afasta de r_c sendo de desprezar quando $H_{12} \ll |\epsilon_2 - \epsilon_1|$. Quando $r \gg \pm r_c$ as funções de onda adiabáticas e diabáticas confundem-se numa mesma função.

As funções de onda adiabáticas nunca se cruzam e são funções convenientes na descrição das propriedades estáticas dos sistemas moleculares como, por exemplo, das propriedades espectroscópicas. Já as funções diabáticas, também puramente electrónicas como as anteriores, violam as regras de não-cruzamento das curvas de energia potencial, mas têm um significado físico simples e são mais apropriadas

para o estudo dinâmico da evolução temporal das propriedades moleculares.

A distinção entre as funções diabáticas e não-adiabáticas só tem sentido se ϕ_1 e ϕ_2 forem da mesma simetria e da mesma multiplicidade de spin. Se as funções ϕ_1 e ϕ_2 forem de simetria diferente e/ou de diferente multiplicidade de spin, $H_{12} = 0$, o cruzamento é permitido. Os cruzamentos evitados podem ser de dois tipos: geométrico ou de modelo molecular. O primeiro ocorre na vizinhança de um cruzamento permitido entre estados de simetria diferente; se uma pequena distorção molecular destruir o elemento de simetria que distingue os estados, o cruzamento das superfícies passa a ser evitado. O segundo tipo ocorre quando o cruzamento das superfícies existe dentro de um modelo teórico que não mistura as funções de onda dos dois estados; uma aproximação mais correcta pode acoplar as duas funções e o cruzamento é evitado. Dependendo quantitativamente do acoplamento das funções de onda, assim o cruzamento evitado pode ser fraco ou forte e a trajetória molecular ao longo da superfície de energia potencial será consequentemente diferente (fig. 12).

Os cruzamentos evitados fracos são verdadeiros “buracos” (holes ou funnels) nas superfícies de energia potencial pois permitem a passagem da molécula de uma superfície superior para uma superfície inferior. Já os cruzamentos evitados fortes, mantêm a molécula na mesma superfície e correspondem a verdadeiros mínimos (não-espectroscópicos) que correspondem a intermediários de reacções, mas que em geral não podem ser detectados espectroscopicamente. Além dos três tipos de cruzamentos das superfícies de energia potencial outras situações existem para um não-cruzamento e que são curvas condizentes (matching) e curvas tangentes (touching) (fig. 12).

Os processos bimoleculares podem também ser estudados em termos de superfícies de energia potencial de uma “supermolécula” que abarca as moléculas reagentes com a particularidade de na superfície de energia potencial o movimento ao longo da coordenada de aproximação das moléculas ser lento (controlado por colisão ou difusão).

DINÂMICA MOLECULAR

Uma vez excitada electronicamente uma molécula sofre, em geral, um processo rápido de relaxação

vibracional que a coloca num mínimo (espectroscópico) de uma superfície de energia potencial. Desta posição a molécula vai escapar por processos radiativos ou não-radiativos para outros mínimos espectroscópicos ou vai dar origem a uma reacção fotoquímica. A dinâmica molecular para um processo fotoquímico exige que, através de movimentos nucleares, a molécula saia do mínimo onde se encontra, vencendo uma barreira de energia. Após vencer essa barreira os núcleos deslizam na superfície de energia potencial pelos caminhos de maior declive e adquirem energia cinética, podendo atingir algum outro mínimo espectroscópico na mesma superfície de energia potencial donde a molécula decai fisicamente por emissão da luz (luminescência química) ou não-radiativamente. Este processo, relativamente raro, corresponde a uma reacção química que ocorre completamente na superfície de energia potencial do estado excitado e pode passar para a superfície do estado fundamental, onde se transforma em produtos-reacção diabática. Dois factores condicionam esta dinâmica molecular: o vencer uma barreira de energia no estado excitado e a conversão não-radiativa de uma superfície excitada para a superfície do estado fundamental.

O processo de escape do mínimo inicial pode ser visto em termos de uma activação térmica [41] envolvendo conceitos de energia de activação e entropia de activação. A velocidade de escape depende da altura da barreira de energia (fracção das moléculas que tem suficiente energia para ultrapassar a barreira) e da probabilidade que os complexos activados têm de se transformar em produtos. A conversão entre superfícies de energia potencial depende da forma das superfícies e ocorre preferencialmente em pontos de cruzamentos ou de proximidade das superfícies ou de posições onde o movimento nuclear seja lento, isto é, de mínimos. É o jogo delicado entre diferentes caminhos que, de um ponto de vista teórico, vai explicar a natureza das reacções químicas e a velocidade dos processos de conversão e desactivação molecular. Um tal estudo requer o conhecimento das superfícies de energia potencial, particularmente com os seus máximos e mínimos de energia, os seus pontos de cruzamento e a determinação das probabilidades ou constantes cinéticas para os processos de activação e de conversão não-radiativas. Serão pois estes os pontos que focaremos a seguir.

TRANSIÇÕES NÃO-RADIATIVAS

A evolução experimental de qualquer ciência depende muito do aparecimento de novas teorias que apresentem novos conceitos, exijam outras análises, tragam uma linguagem diferente que permita equacionar os problemas relevantes. E assim também a evolução dos conceitos de reactividade fotoquímica deve muito aos progressos dos últimos vinte anos no campo das transições não-radiativas em moléculas grandes.

A interpretação clássica das transições não-radiativas considera-as como saltos entre duas superfícies de energia potencial. Estes saltos são muito favoráveis em pontos de proximidade das curvas de energia, tais como pontos de tangência e de cruzamentos evitados. A probabilidade de uma tal transição em regiões de quase cruzamento foi obtido por LANDAU e ZENER [42]

$$p = \exp\left(\frac{-\pi^2 \Delta E}{h v \delta s}\right)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os estados adiabáticos na coordenada crítica r_c , δs é a diferença das inclinações das duas superfícies adiabáticas e v é a velocidade com que o sistema atravessa o ponto de cruzamento. Assim, quanto menor for a diferença de energia entre as superfícies, maior é a probabilidade de transição. A probabilidade de transição também aumenta com um aumento de δs pois se a diferença de inclinações for pequena o sistema adapta-se à modificação da superfície de energia potencial e não tem razão para não permanecer em ψ_2 (fig. 12).

Já se a diferença de inclinações é grande o sistema não consegue ajustar-se a uma variação brusca e tende a permanecer na mesma curva diabática (ϕ_2) transitando portanto entre duas superfícies adiabáticas. Também as grandes velocidades não permitem que o sistema mude facilmente de inclinação e favorecem a probabilidade de transição.

Se os pontos de contactos entre superfícies de energia potencial são as regiões mais favoráveis para as transições não-radiativas, estas também podem ocorrer com muito menor probabilidade em zonas longe destas coordenadas críticas, como entre superfícies condizentes. ROBINSON e FROSCHE [43] calcularam esta probabilidade de transição em termos de constante cinéticas

$$k = \frac{2\pi}{h} \beta_{el}^2 \rho \langle \phi'' / \phi' \rangle$$

onde β_{el}^2 é um elemento de matriz electrónico, ρ a densidade dos estados nucleares na superfície do estado electrónico final e $\langle \phi'' / \phi' \rangle$ é um factor de Franck-Condon, sobreposição das funções vibracionais nos dois estados electrónicos. Robinson e Frosch tiveram o grande mérito de chamar a atenção para o papel importante dos factores de Franck-Condon em transições não-radiativas fracas, papel esse que já tinha sido discutido qualitativamente por ROSS *et al* [44] em termos de uma transição, por efeito túnel, de osciladores entre superfícies de energia potencial. Todavia qualquer conversão de energia electrónica em energia vibracional requer uma interacção entre os movimentos dos electrões e o movimento dos núcleos, pelo que o termo β_{el} não deve ser um termo electrónico, mas um termo vibrónico. Portanto deixa de ser válida a aproximação de Born-Oppenheimer.

Vimos que os estados BO de ordem-zero não são estados próprios do Hamiltoniano do sistema molecular. Todavia JORTNER, RICE e FREED [45] entre outros consideram que é possível representar tais estados próprios por uma sobreposição dos estados BO de ordem zero de duas superfícies de energia potencial,

$$\psi_n = c_s^n \phi_s + \sum b_i^n \phi_i$$

os chamados estados compostos ou de ressonância; ϕ_s representa a função de onda do estado inicial e ϕ_i as funções de onda dos estados finais acoplados com o estado inicial. Para condições de excitação de banda larga a constante para a transição não radiativa é dada por

$$k = \frac{2\pi}{h} v^2 \rho$$

onde v é o acoplamento vibrónico entre os estados de ordem zero, $v = \langle \phi_s | H_{el} | \phi_i \rangle$. Esta expressão é virtualmente idêntica à expressão de Robinson e Frosch, mas nela não há uma separação entre elementos electrónicos e vibracionais. Esta teoria é mais geral do que a "golden-rule" de Robinson-Frosch, porque permite considerar formas de bandas de absorção, larguras de estados de ressonância, recorrência entre estados, batimentos quânticos, condições de excitação molecular, etc.

LIN [46] mostrou, todavia, que uma certa separação entre os factores electrónicos e vibracionais podia ser estabelecida, distinguindo entre vibrações promotoras das transições não-radiativas e vibrações aceitadoras. Os modos promotores são aqueles que provocam o acoplamento das funções electrónicas dos dois estados e não se podem dissociar do elemento de matriz electrónico. Todavia, porque há conservação de energia interna numa transição não-radiativa, a diferença de energia entre os estados electrónicos envolvidos na transição tem de ser colocada em vibrações que são os modos aceitadores. A probabilidade de tais modos recolherem esta energia é dada pelo factor de sobreposição entre a vibração do estado inicial e dos modos aceitadores, portanto, os factores Franck-Condon definidos por Robinson e Frosch. É assim possível parametrizar as constantes de transição não-radiativas.

$$k_{nr} = k_{max} \cdot f_e \cdot f_s \cdot F$$

onde k_{max} é o valor máximo da constante não-radiativa, f_e é um factor de proibição electrónica e vibracional pois nele estão incluídas as contribuições dos modos promotores e f_s um factor de proibição de spin; F é o factor de Franck-Condon para os modos aceitadores onde estão incluídos os efeitos de densidade de estados e que é um factor puramente vibracional.

Os factores de proibição são em geral difíceis de calcular, mas dependem dos elementos de acoplamento das funções de ondas electrónicas e das funções spin entre os estados inicial e final. Para processos de conversão interna $f_s \approx 1$, mas para processos de conversão intersistemas em moléculas orgânicas f_s varia tipicamente entre 10^{-6} e 10^{-3} dependendo da natureza da molécula e da natureza dos estados electrónicos envolvidos. Em processos físicos os factores de proibição electrónicos são em geral próximos da unidade pois os modos promotores destas transições são em geral vibrações antissimétricas, já populadas no estado inicial. Os factores Franck-Condon são bastante importantes no controle das transições não-radiativas pois podem variar por várias ordens de grandeza, função de vários parâmetros moleculares. O cálculo destes factores é em geral difícil, mas é de realçar que a sua formulação em termos de um mecanismo de efeito túnel [47] tornou bastante mais fácil este cálculo.

De acordo com o modelo de efeito túnel por nós introduzido a constante não-radiativa entre duas superfícies, longe do seu ponto de cruzamento é dada por

$$k_{nr} = \nu \cdot f \cdot \exp \left[\frac{-2\pi}{h} \sqrt{2\mu(D-E_v)} \Delta x \right]$$

onde ν é a frequência do oscilador que tenta a transição, f é um factor de proibição electrónico e/ou de spin, μ é a massa reduzida do oscilador, D a energia de cruzamento das superfícies de energia potencial, E_v a energia do estado inicial e Δx a largura de barreira de energia potencial * (fig. 13). A expressão revela que k_{nr} diminuirá com um aumento de μ , de $D-E_v$ e/ou de Δx .

ii) as transições não-radiativas, para iguais deslocamentos dos osciladores, são favorecidas por pequenos Δx , e conseqüentemente por osciladores de elevadas constantes de força para o acoplamento fraco e de pequenas constantes de força no acoplamento forte,

iii) no acoplamento fraco uma diminuição da diferença de energia electrónica, ΔE , entre os dois estados, diminui Δx e D e portanto favorece a transição não-radiativa; lei normal da diferença de energia electrónica em processos físicos e efeito químico inverso em processos químicos.

iv) no acoplamento forte um aumento de ΔE favorece a transição não-radiativa; lei inversa da dife-

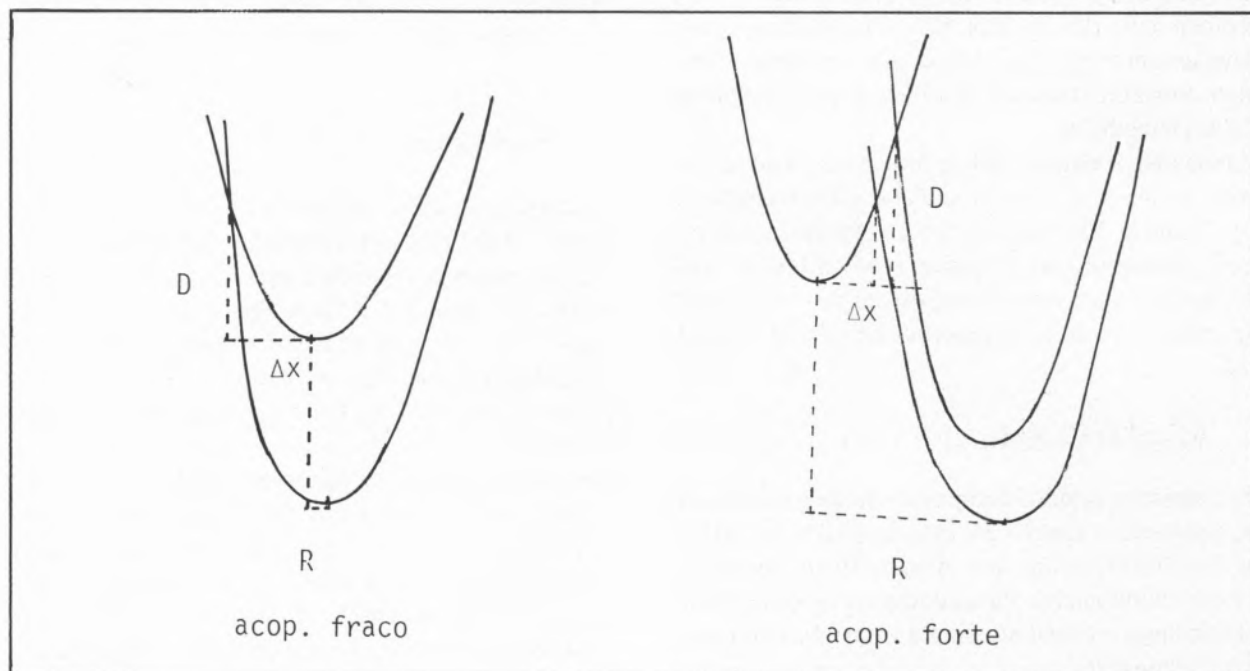


Fig. 13

Curvas de energia potencial para o modelo de efeito túnel nos casos de acoplamento fraco e de acoplamento forte; R deslocamento dos osciladores, Δx largura da barreira de energia, D altura da barreira da energia

Além do tratamento quantitativo de transições não-radiativas em zonas de não cruzamento, uma tal expressão permite o estabelecimento de alguns dos factores moleculares que influenciam essas mesmas transições;

i) as transições não-radiativas são favorecidas por modos aceitadores de baixa massa reduzida como, por exemplo, os modos CH e CD,

* Recentemente JORTNER e ULSTRUP (*Chem. Phys. Letters*, **63**, 236 (1979)) mostraram que, para processos exoenergéticos, as teorias de transição não-radiativas de estados compostos podem reduzir-se à expressão do efeito túnel, mas o factor preexponencial tem de ser calculado em termos das teorias de transições diabáticas de multifonões,

$$A = 2 V_{ab}^2 / \hbar^2 \nu$$

onde V_{ab} é o elemento de matriz electrónico entre os estados a e b.

rença da energia electrónica em processos físicos e efeito químico normal em processos químicos,

v) um aumento do deslocamento R dos osciladores provoca inicialmente um aumento de transição não-radiativa (acoplamento fraco) e após o cruzamento das curvas, o aumento de R leva a uma diminuição das constantes das transições não-radiativas (acoplamento forte).

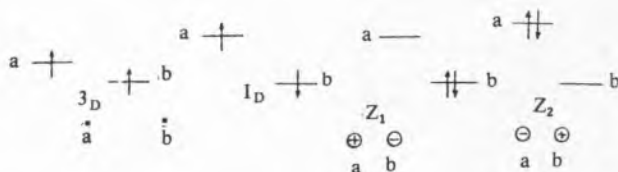
As variações de ν são geralmente muito pequenas (≈ 5 vezes) para o seu efeito poder ser considerado muito significativo, para transições entre estados electrónicos da mesma natureza em moléculas semelhantes.

Estudos de espectros de infravermelhos dos overtone de moléculas do tipo XH_n [48] revelam que os osciladores XH vibram anarmonicamente, mas essencialmente como osciladores independentes. Isto é os osciladores XH vibram como moléculas diatómicas onde a energia de excitação estivesse completamente localizada num oscilador, em vez de deslocada por um conjunto de osciladores degenerados. Esta descrição designada por HENRY [48] como de modos-locais revela-se muito superior à dos modos-normais de vibração na interpretação dos espectros dos overtone de várias moléculas e esta representação torna-se mais apropriada com o aumento de energia de excitação. O conceito de modos locais parece também muito adequado para as transições não-radiativas em situações onde a diferença de energia electrónica entre duas superfícies de energia potencial é relativamente elevada. E, de facto, a descrição das vibrações como modos-locais em vez de como modos-normais, tem sido o modelo utilizado no cálculo dos factores de Franck-Condon pela teoria de efeito túnel [47].

MÍNIMOS E MÁXIMOS EM SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Os mínimos nas superfícies de energia potencial são locais privilegiados para as transformações moleculares e para transições entre superfícies, dado que são regiões onde a molécula passa uma apreciável parte do seu tempo de vida. A localização de tais mínimos pode ser feita em termos simples de teoria de orbitais moleculares [25, 41] com o reconhecimento muito importante de que a estrutura de uma molécula excitada, com dois electrões em orbitais separadas, é basicamente uma estrutura de um dir-

radical [49]. Um dirradical possui quatro estados electrónicos distintos que podem estar potencialmente envolvidos no mecanismo de uma reacção fotoquímica. Consideremos então duas orbitais moleculares a e b por onde se distribuem dois electrões. Os estados possíveis estão abaixo indicados, sendo dois do tipo birradical 1D e 3D e dois iónicos (zwitterion) Z_1 e Z_2 ambos singuletos,



As energias destes estados dependem da energia das orbitais moleculares, mas podem ser alteradas por efeitos de substituintes ou de solvatação. Em meios apolares a ordem crescente de energia é de 3D e 1D próximos e os estados dos iões mais afastados, mas a energia do estado Z decresce com o aumento de polaridade do solvente ou com o efeito estabilizador de algum substituinte (fig. 14). Se houver uma sobreposição apreciável das orbitais moleculares as três configurações dos estados singuletos interaccionam fortemente e, além disso, a configuração tripleto é de energia superior à do estado singuleto do tipo 1D . A mesma situação pode ocorrer se a energia das duas orbitais moleculares for apreciavelmente diferente, adquirindo o estado mais estável (de camada fechada) um maior carácter iónico. Em resumo um birradical tem estados excitados de tipo ião-dipolar, enquanto um ião-dipolar tem estados excitados do tipo birradical.

O caminho de uma transformação fotoquímica pode ser determinado pela maneira como um estado inicial se correlaciona com um estado final dos produtos. Consideremos então os três tipos de estruturas de mínimos mais importantes (quebra de ligação σ , rotação e quebra de uma ligação π , e reacções pericíclicas) e analisemos a sua correlação com os estados do birradicaloide que corresponde a uma molécula excitada. Para a quebra de uma ligação σ através de uma distensão nuclear os estados electrónicos possíveis são $S_0(\sigma)^2$, $T_1(\sigma, \sigma^*)$, $S_1(\sigma, \sigma^*)$ e $S_2(\sigma^*)^2$. O correspondente diagrama de correlação, idêntico ao da molécula de H_2 está representado na fig. 15.

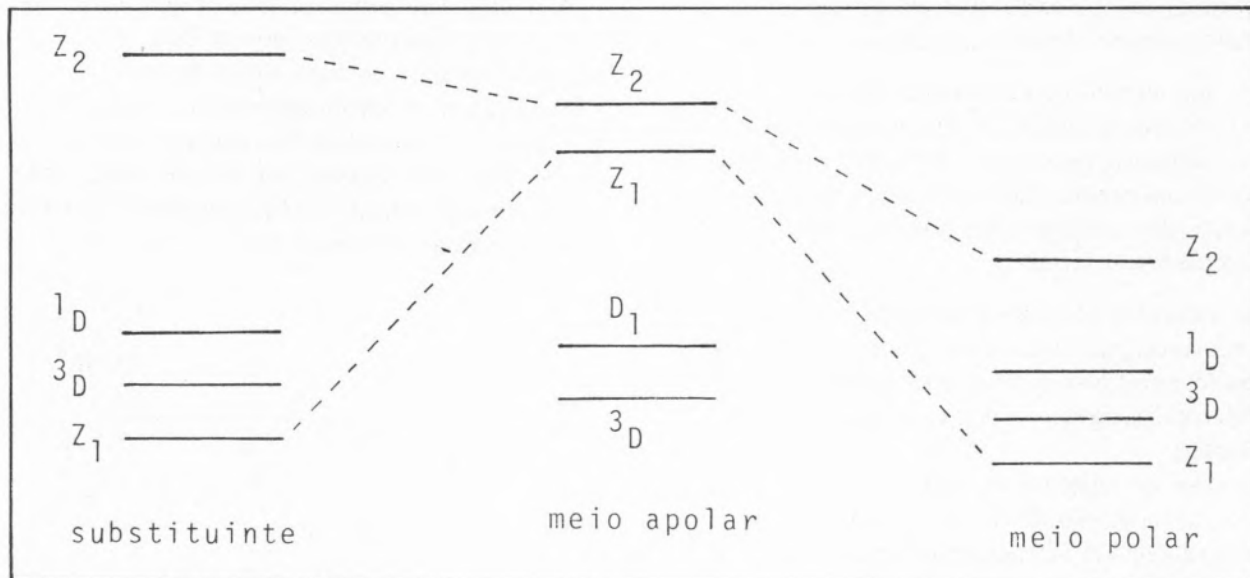


Fig. 14

Efeito da presença de substituintes ou da polaridade do meio na energia dos estados electrónicos de um dirradical

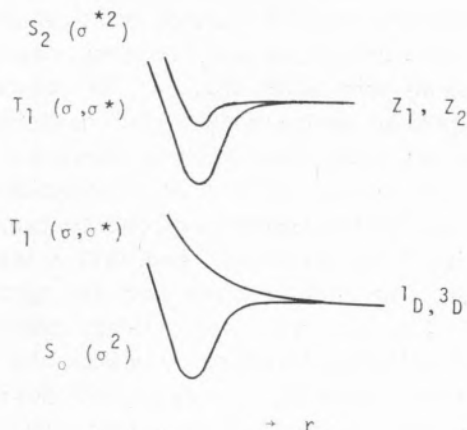


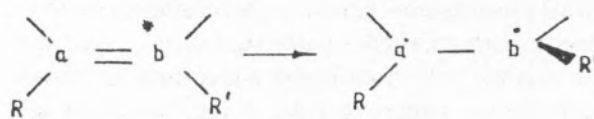
Fig. 15

Curvas de energia potencial e correlação de estados na dissociação de uma ligação σ

Este diagrama mostra claramente que enquanto o mínimo para os estados tripletos é inexistente, porque corresponde a superfícies tangentes, o mínimo para os estados singuletos excitados ocorre para distâncias nucleares relativamente pequenas. Estruturalmente enquanto os mínimos de estados tripletos correspondem a estruturas abertas, os singuletos correspondem a geometrias mais compactas. Uma conversão não-radiativa para o estado fundamental de T_1 ou S_1 ocorrerá, assim, em diferentes posições das superfícies de energia potencial e poderá dar

origem a produtos diferentes. De facto enquanto reacções de singuletos excitados são em geral, estereoespecíficas, dado que este estado tende a conservar a geometria compacta do estado inicial, as reacções de tripletos não são estereoespecíficas.

O conhecimento dos mínimos duma superfície (intermediários) é fundamental para o conhecimento da posição nuclear em que é atingida a superfície do estado fundamental, mas não nos elucidada do modo como uma molécula pode escapar-se do mínimo de energia do seu estado inicial. O conhecimento dos máximos de energia potencial (estados de transição) é também fundamental em reactividade fotoquímica. Qualitativamente um tal conhecimento pode ser feito através de diagramas de correlação e das barreiras de energia impostas por considerações de simetria. Consideremos então a rotação e a quebra de uma ligação π de uma olefina,



No processo de rotação nuclear enquanto a energia da orbital π aumenta a da orbital de antiligação π^* diminui atingindo uma energia igual a 90% de rota-

ção. O diagrama de correlação das configurações pode assim ser estabelecido (fig. 16). Verifica-se um cruzamento das superfícies de π^2 e π^{*2} da mesma simetria, o que em 1.^a aproximação dará um cruzamento evitado forte em Z_2 , conduzindo ao diagrama de correlação da fig. 17 (a).

O diagrama mostra um elevado máximo de energia (barreira de simetria em S_0) e um mínimo a 90° para as curvas dos estados excitados, mostrando que a reacção de isomerização pode ocorrer na superfície do estado excitado. Se a olefina possuir um substituinte que estabilize um dos estados de

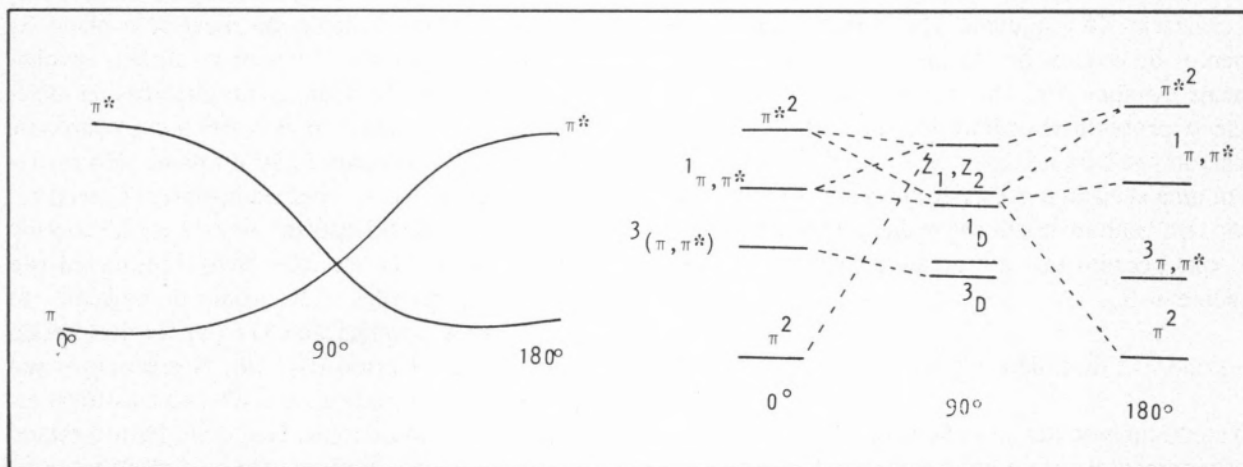


Fig. 16

Diagrama de correlação de orbitais e de estados para um processo de rotação à volta de uma ligação π

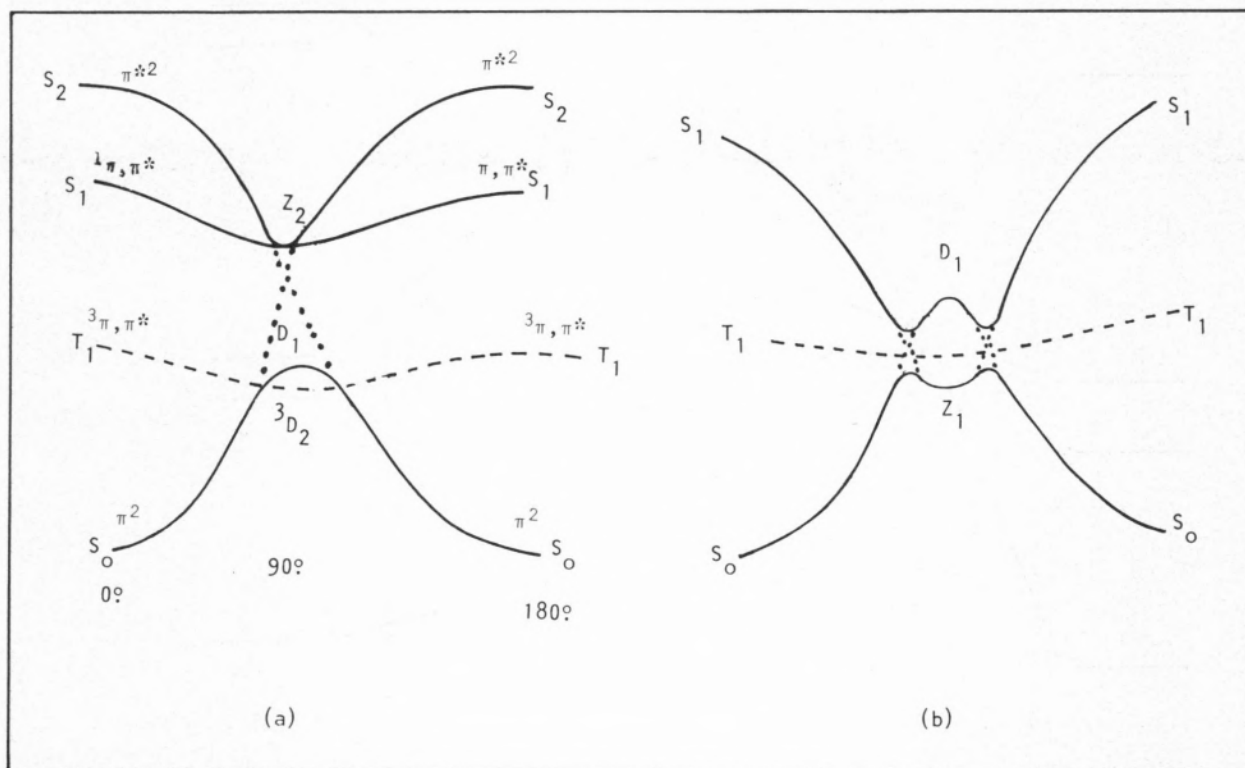


Fig. 17

Curvas de energia potencial para a rotação em torno de uma ligação π

ção-dipolar abaixo dos estados D, surge o cruzamento de estados da mesma simetria, pelo que o cruzamento é evitado (fig. 17 (b)). Surge agora um pequeno mínimo de energia em S_0 a 90° de rotação. O diagrama de correlação de estados para uma reacção pericíclica pode estabelecer-se a partir do diagrama de correlação de Woodward-Hoffmann para a ciclização do butadieno, atendendo a que cruzamentos de estados da mesma simetria serão fortemente evitados (fig. 18). Verifica-se, por exemplo, que o processo conrotatório, que conduz a uma reacção proibida nos estados excitados S_1 e T_1 , pois tem uma elevada barreira de energia nestes estados, não tem nenhum cruzamento das superfícies de S_1 e S_0 que permita que a reacção ocorra num estado quente de S_0 .

DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO

O conhecimento das superfícies de energia potencial é fundamental para o conhecimento do mecanismo

de uma reacção fotoquímica. Se bem que o cálculo completo de uma tal superfície seja bastante complicado, é possível, através de considerações simples de simetria e de energia, estabelecer algumas superfícies de energia potencial qualitativas, mas de extrema utilidade em fotoquímica. Para o estabelecimento de diagramas de correlação, SALEM [50] considera como elemento de simetria o plano da molécula ou o plano que contém os núcleos envolvidos na excitação electrónica. Os electrões na molécula são classificados em electrões σ e π consoante as orbitais que ocupam estão no plano de simetria da reacção ou lhe são perpendiculares. Consideremos então a abstracção de átomos de hidrogénio por uma cetona. Os electrões envolvidos na reacção são os dois electrões n do átomo de oxigénio, os dois electrões π da ligação CO e os dois electrões da ligação σ do substrato (fig. 19). Nos produtos são gerados 2 centros radicais o que leva a classificar esta reacção como de topicidade dois. Para o estado fundamental dos reagentes temos 4 electrões σ no

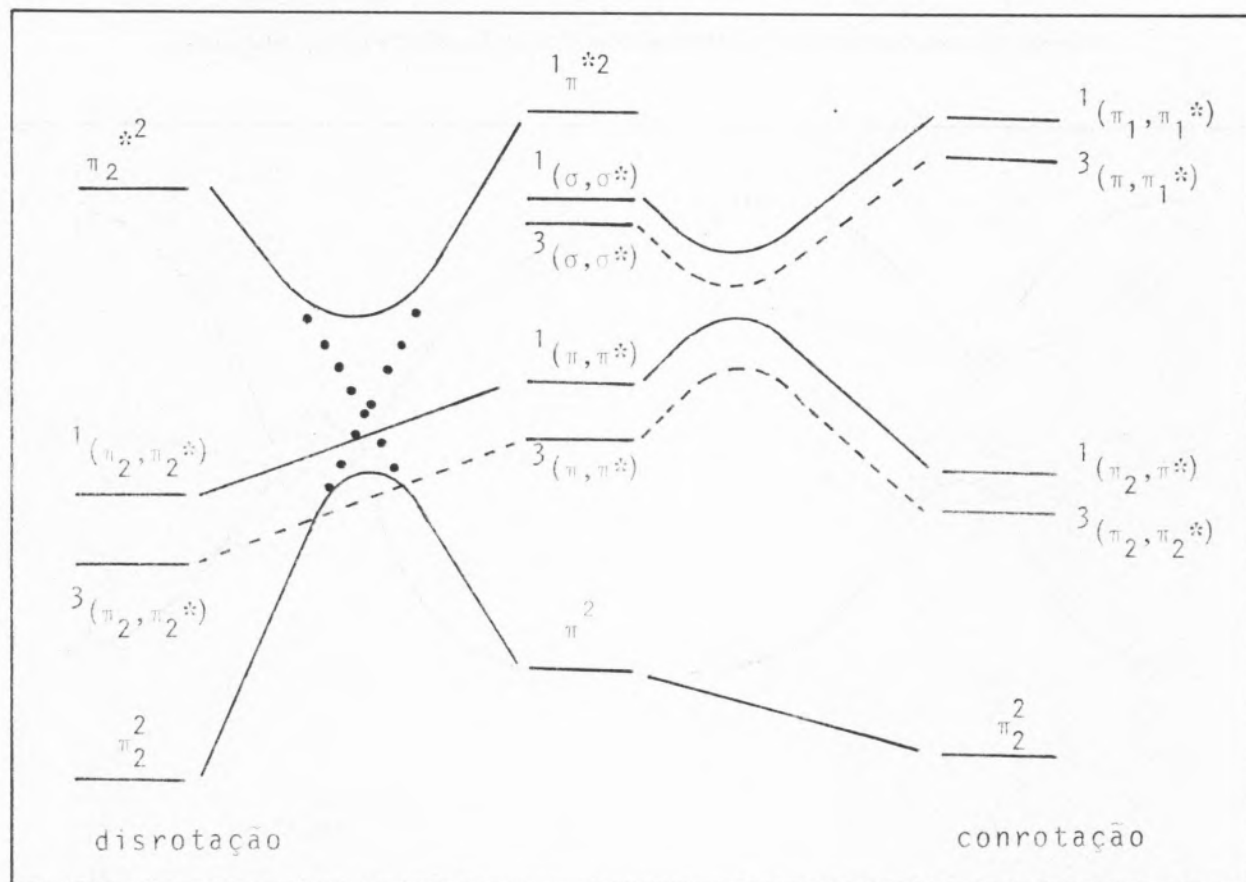


Fig. 18

Diagrama de correlação de estados para reacções pericíclicas

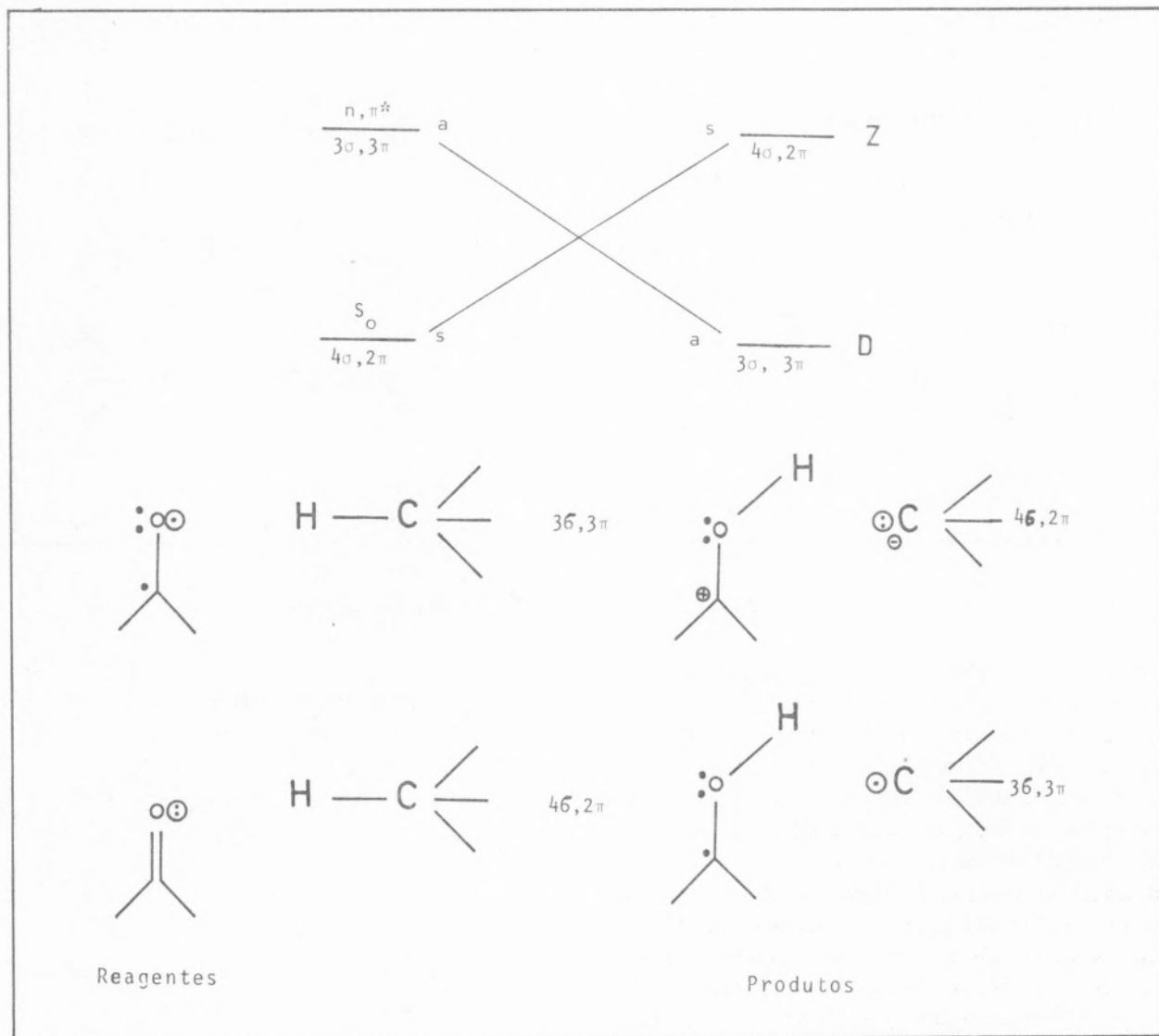


Fig. 19

Correlação de estados segundo Salem para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio por cetonas

plano da reacção, e que são os 2 electrões da ligação CH e da orbital n do O, ficando os 2 electrões da ligação π (CO) em posição perpendicular ao plano de reacção. Já no estado n, π^* teremos menos um electrão σ e mais um electrão π . Para o estado fundamental dos produtos são electrões σ o electrão livre do substrato e os electrões da ligação OH; os electrões n do O e o electrão livre na orbital p do C da cetona são perpendiculares ao plano da reacção. O diagrama de correlação é fácil de estabelecer (fig. 20) pois a simetria dos estados mostra que o estado excitado n, π^* correlaciona adiabaticamente com o estado fundamental dos produtos — a reacção é pois permitida. Se a reacção não for exactamente

coplanar, o cruzamento será só fracamente evitado, dado que os estados conservam memória da sua diferente simetria.

O diagrama de correlação mostra que os processos dos estados $^1, ^3(n, \pi^*)$ devem ser permitidos por correlacionarem com o estado fundamental dos produtos. Já a reacção do estado singuleto $^1(\pi, \pi^*)$ deve ser proibida por correlacionar com um estado excitado de ião-dipolar. O estado tripleto $^3(\pi, \pi^*)$ ainda correlaciona com um estado excitado dos produtos de maior energia que Z_2 . As reacções dos estados n, π^* cruzam a superfície do estado fundamental para onde podem convergir facilmente as espécies excitadas, em processos de conversão interna e de

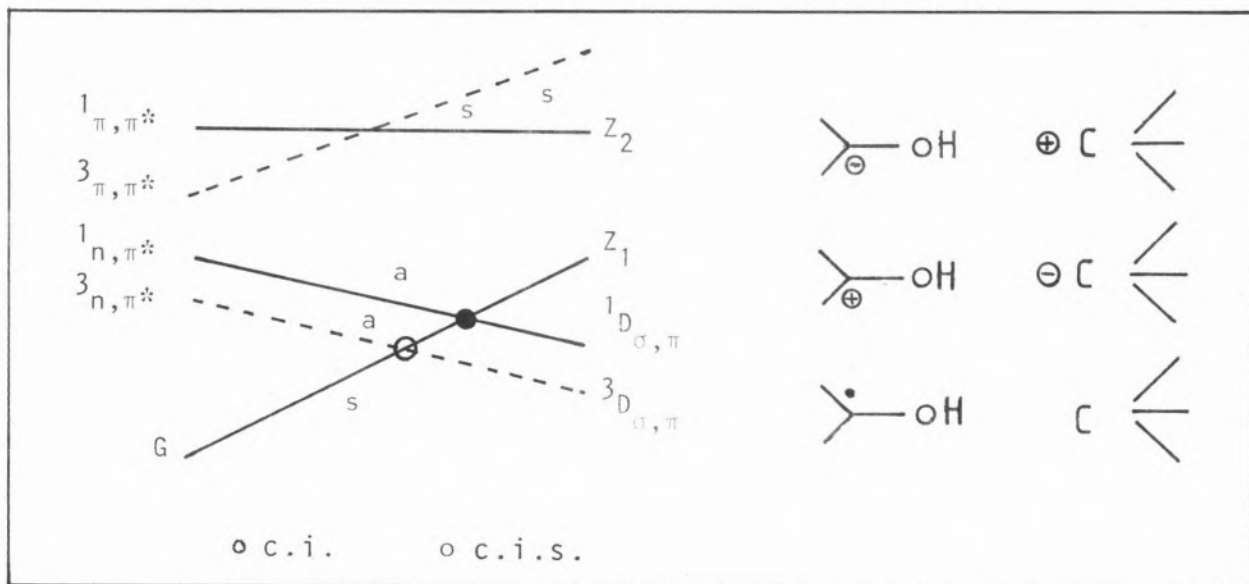


Fig. 20

Diagrama de correlação de Salem para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio

conversão intersistemas. Este diagrama caracteriza a topologia das reacções de topicidade 2.

A cisão molecular α de cetonas ilustra um tipo de reacção onde se formam três centros radicais. Enquanto o radical R' tem o seu electrão numa orbital σ o radical cetónico tem duas configurações possíveis: uma de um radical não linear com um electrão numa orbital sp^2 (C) e outro electrão numa orbital σ e outra configuração para um radical de geometria linear com electrão numa orbital p do átomo de C. Esta reacção tem topicidade 3 e é designada por $\sigma(\sigma, \pi)$. O seu diagrama de correlação (fig. 21 (b)) mostra que as reacções dos estados $^1,3(n, \pi^*)$ e $^3(\pi, \pi^*)$ são permitidas por correlacionarem com produtos no estado fundamental. De facto o tripleto $^3D_{\sigma, \sigma}$ tem pouco mais energia do que o estado σ, π^* correspondente à energia de linearização da molécula. Só é proibida a reacção do estado singuleto π, π^* que correlaciona com um estado excitado Z. A definição da topicidade das reacções fotoquímicas permitiu a DAUBEN, SALEM e TURRO [51] classificar as reacções fotoquímicas em termos da topologia das suas superfícies de energia potencial, baseando-se no postulado de que há relativamente poucos mecanismos distintos para uma reacção fotoquímica. A topologia da superfície permite escolher os caminhos de menor energia e permite avaliar efeitos de solvatação, de substituintes e outros efeitos estruturais no mecanismo das reacções. Man-

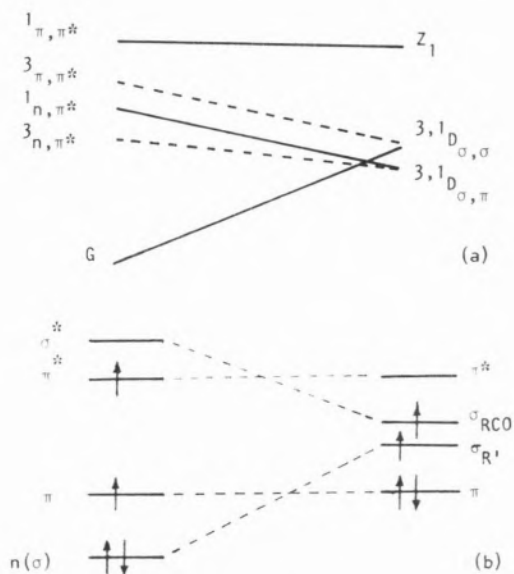


Fig. 21

Diagrama de correlação de estados (Salem) (a) e de orbitais (Woodward-Hoffmann) (b) para a cisão molecular α de cetonas

tém-se, todavia, por resolver o problema da repartição do sistema pelos diferentes caminhos ao longo da coordenada de reacção.

Os diagramas de correlação de estados e de orbitais são de reconhecida utilidade, mas, por vezes, entram em conflito nas suas conclusões. Por exemplo, o diagrama de correlação de estados da fig. 21 (b) prevê que a reacção do estado $^3(\pi, \pi^*)$ é um processo

permitido, mas um diagrama de Woodward-Hoffmann para a correlação de orbitais moleculares (fig. 21 (a)) mostra que tal processo deve ser proibido dado que a orbital π^* , ocupada nos reagentes, correlaciona com uma orbital desocupada nos produtos [52].

Num estudo recente SILVER [53] mostrou que existem vários graus de controle de simetria das reacções químicas, havendo uma hierarquia entre eles. Assim a conservação de simetria electrónica total (regras de WIGNER-WITMER [54]) devia ter precedência, pela sua generalidade, sobre a conservação da simetria individual das orbitais moleculares, definida por Woodward-Hoffmann. Todavia a experiência mostra serem estas últimas mais restrictivas do que a conservação da simetria electrónica total, como se as moléculas procurassem ter a menor barreira de energia para cada processo individual de transformação das orbitais moleculares. Discrepâncias deste tipo são, em geral, resolvidas por uma análise mais quantitativa das superfícies de energia potencial.

REACÇÕES IÓNICAS

Os diagramas de correlação que referimos são basicamente aplicáveis a reacções não-polares. EPIOTIS e SHAIK [55] procuraram estabelecer qualitativamente superfícies de energia potencial que fossem também aplicáveis a reacções polares. As superfícies de energia são construídas pelo método da combinação linear das configurações de fragmentos moleculares, sendo a energia das superfícies diabáticas para uma supermolécula de um dador D e aceitador A dadas por

$$V_{DA}(r) = S(r)$$

$$V_{D'A'}(r) = I_D - A_A + C(r) + S'(r)$$

$$V_{DA^*}(r) = E_A + S'(r)$$

onde E_A representa a energia de excitação electrónica do aceitador, $C(r)$ a energia de Coulomb e S e S' funções empíricas repulsivas que procuram ter em conta os impedimentos estéreos da repulsão de dois reagentes quando se aproximam e das energias das transformações das ligações químicas entre os reagentes e produtos. As curvas diabáticas são construídas em função das energias V e as curvas adiabáticas são estabelecidas tendo em conta a interac-

ção das configurações diabáticas, calculadas por um operador que só opera nas ligações químicas que se formam e que se quebram. A fig. 22 mostra-nos estes tipos de curvas para processos de reacções não-polares e polares. À medida que r diminui a interacção entre as curvas diabáticas aumenta.

A reactividade do estado fundamental é racionalizada unicamente em termos de barreiras de energia potencial, mas para reacções fotoquímicas a reactividade química tem de ser racionalizada em termos de barreiras de energia potencial e de processos de decaimento. Para estes, e no sentido de simplificar o problema, EPIOTIS e SHAIK [55] consideram que os processos de decaimento não-radiativo são determinados unicamente pela diferença de energia electrónica, ΔE , entre as curvas adiabáticas. Nomeadamente a transição não-radiativa aumenta com uma diminuição de ΔE . As interacções entre as curvas diabáticas, tanto no ponto de cruzamento das curvas, como longe dele, vão controlar as barreiras de energia, as eficiências dos decaimentos e a estabilidade dos intermediários. É pois importante analisar os efeitos que sobre uma reacção fotoquímica vão ter a variação de polaridade $I_D - A_A$ e a excitação electrónica. Se a polaridade aumenta, isto é, $I_D - A_A$ diminui, ou se a excitação electrónica diminui a curva de energia ψ_2 sofre um decrescimento na energia total para ψ_2 . No caso de ser nulo o elemento de matriz para a interacção das curvas diabáticas, no ponto de cruzamento das curvas adiabáticas $\Delta H = 0$ e a passagem do sistema de ψ_2 para ψ_2 decresce a barreira de energia. Se as curvas têm um elemento de interacção diferente de zero, a barreira de energia diminui se a translação das curvas é maior que a variação da interacção das curvas diabáticas: a barreira de energia aumenta se suceder o inverso (fig. 23).

Se numa reacção houver dois caminhos possíveis, expressos por duas ou mais interacções num cruzamento evitado, os valores de ΔH diminuem com um decréscimo de energia das curvas diabáticas e as barreiras de energia tornam-se todas menores. Daí que a selectividade entre os diferentes caminhos de reacção diminui, com uma diminuição de ΔE . Em curvas de energia potencial condizentes, para grandes distâncias nucleares, a interacção entre as funções diabáticas ϕ_1 e ϕ_2 é pequena. Para pequenas distâncias intermoleculares a interacção aumenta, causando uma instabilização de ψ_2 e uma estabilização de ψ_1 . Se a diferença de energia electrónica

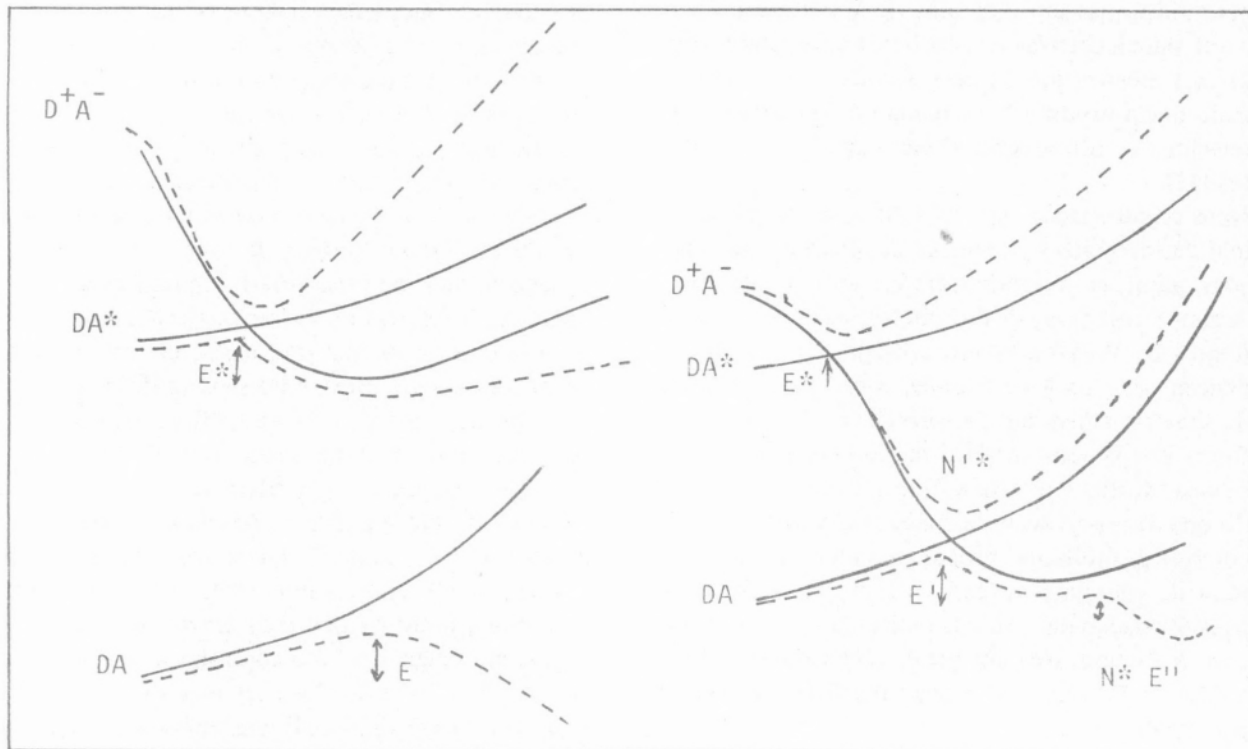


Fig. 22

Curvas qualitativas de energia potencial para reacções fotoquímicas polares, segundo EPIOTIS e SHAIK [55]; — curvas diabáticas, --- curvas adiabáticas

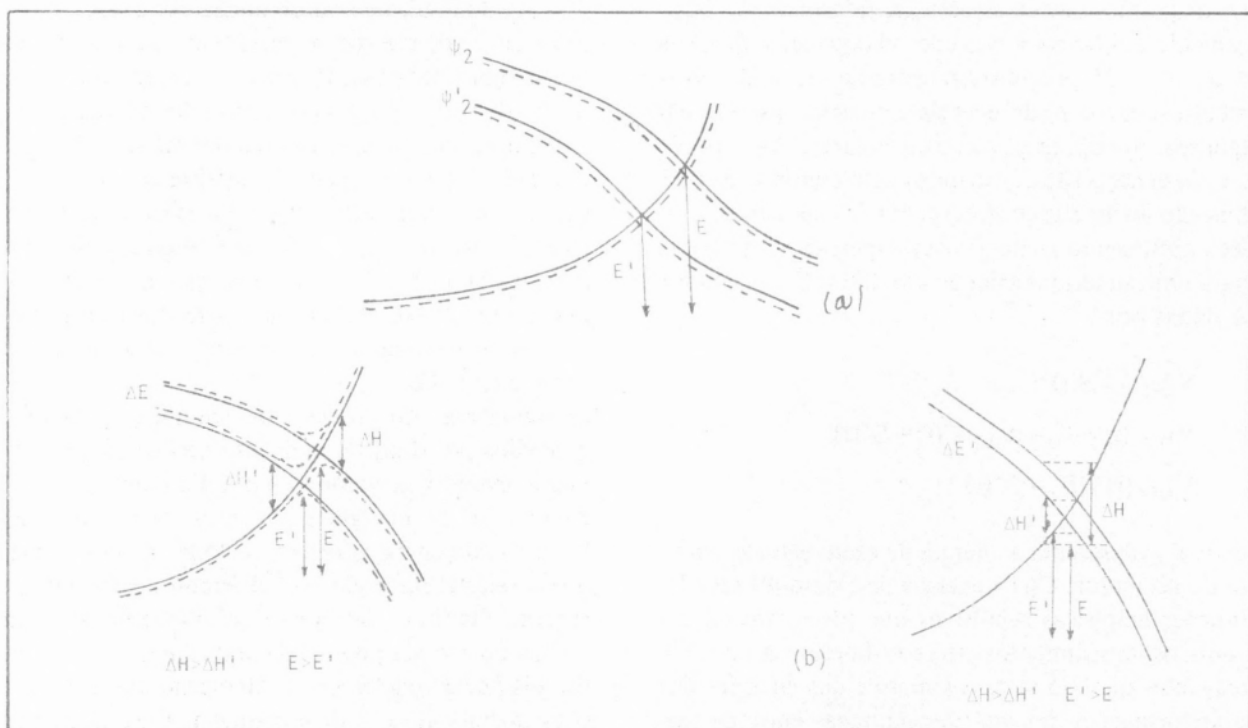


Fig. 23

Efeitos de polaridade na selectividade das reacções fotoquímicas para curvas de energia potencial que se cruzam: (a) elementos de interacção $\Delta H=0$, (b) $\Delta H \neq 0$

entre ϕ_2 e ϕ_1 diminui, a estabilização ocorre para maiores distâncias moleculares e a barreira de energia E tende a diminuir e a ocorrer para maiores valores de r (fig. 24).

Se houver, por exemplo, interação de ϕ_2 com duas curvas diabáticas ϕ_1 e ϕ_0 uma diminuição de energia de ϕ_2 aumenta a diferença entre as energias de estabilização (proporcional a ΔE) dado que

$$\frac{\Delta E'_{20}}{\Delta E'_{21}} > \frac{\Delta E_{20}}{\Delta E_{21}}$$

Consequentemente a selectividade das reacções aumenta com uma diminuição da energia de ϕ_2 . Os autores aplicam estas regras qualitativas ao estudo mais detalhado de algumas reacções de interesse fotoquímico, nomeadamente a cicloadições, fotosubstituições e reacções de estados tripletos π, π^* [56].

5 — MODELOS QUANTITATIVOS DE REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA

Existem grandes dificuldades no estabelecimento de teorias quantitativas para as reacções fotoquímicas devido à complexidade das superfícies de energia potencial envolvidas e à competição entre processos físicos e químicos, para além do papel do acoplamento de momento de spin com o momento orbital e dos factores de Franck-Condon. As fotoabstracções de átomos de hidrogénio por cetonas electronicamente excitadas têm sido as reacções fotoquímicas mais bem estudadas experimentalmente sob o ponto de vista mecanístico e cinético e sobre elas têm incidido os poucos estudos teóricos sobre reactividade fotoquímica em moléculas grandes. Os modelos apresentados têm um carácter empírico e procuram interpretar teoricamente o grande conjunto de dados experimentais deste tipo de reacções.

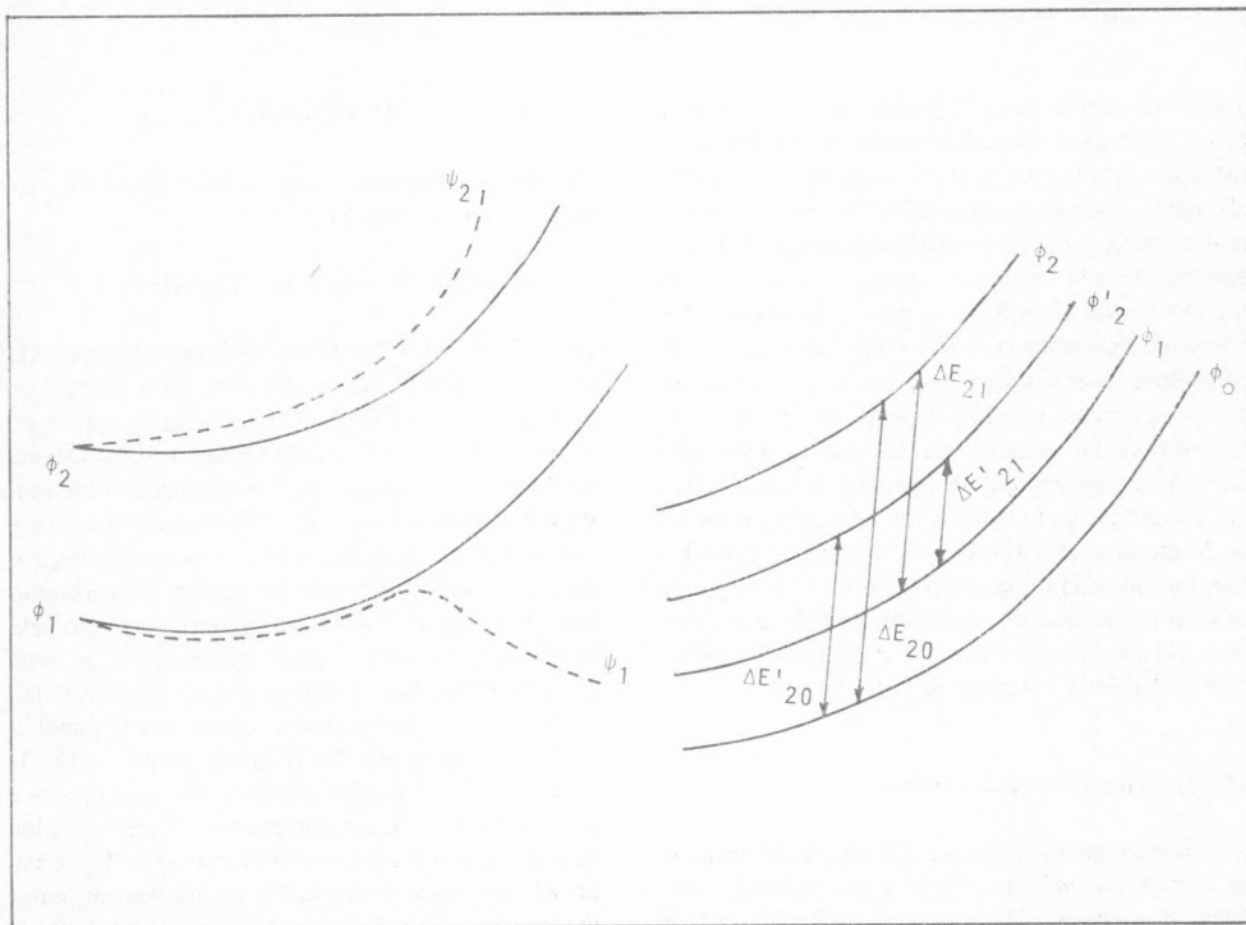


Fig. 24

Efeitos de polaridade na selectividade de reacções fotoquímicas para curvas de energia potencial condizentes

A necessidade de um modelo quantitativo para as reacções fotoquímicas pode ser facilmente apreciada comparando alguns dados de constantes cinéticas para a abstracção de átomos de hidrogénio por vários estados electrónicos excitados de cetonas e ácidos com diversos substratos (Tabela 6). Com

de energia e entropia de activação. PREVITALI e SCAIANO [57] utilizam um modelo teórico de tipo energia-de-ligação-ordem-de-ligação [58] (bond energy-bond order, BEBO) para calcular os perfis de energia das reacções de abstracção de átomos de hidrogénio por estados excitados $CO^*(n, \pi^*)$,

Tabela 6
Constantes Cinéticas de Fotoabstracção de Átomos de Hidrogénio (a)

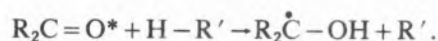
Molécula	Estado	Substrato	k_r (mol ⁻¹ l s ⁻¹)
benzofenona	³ (n, π^*)	isopropanol	$1,1 \times 10^6$
	»	trietilamina	$2,3 \times 10^9$
ácido pirúvico	³ (n, π^*)	benzidrol	$1,4 \times 10^7$
biacetilo	³ (n, π^*)	metanol	$2,6 \times 10^2$
4-fenilbenzofenona	³ (π, π^*)	isopropanol	1×10^4
1-naftaldeido	³ (π, π^*)	Bu ₃ SnH	$1,1 \times 10^6$
adamantanona	¹ (n, π^*)	metanol	3×10^5

(a) J.C. SCAIANO, *J. Photochem.*, 2, 81 (1973/74).

efeito, as regras de reactividade qualitativas que consideram a reactividade dos estados ³(n, π^*) superior à dos estados ³(π, π^*) não são válidas em termos absolutos. Encontram-se estados ³(n, π^*) cujas constantes cinéticas de reactividade são inferiores às dos estados ³(π, π^*), enquanto a reactividade de um mesmo estado electrónico excitado depende fortemente do substrato com que reage. Em resumo as constantes cinéticas k_r podem variar por várias ordens de grandeza ($x \approx 10^7$) dependendo da natureza electrónica dos estados, da energia de excitação electrónica, das energias de ligação CH dos substratos, da energia de ionização dos substratos, da massa de átomos, etc. Havia pois que tentar concatenar, de um modo quantitativo, o grande conjunto de factores estruturais envolvidos neste tipo de reacções, no sentido de estabelecer relações entre estrutura molecular e reactividade fotoquímica.

MODELOS DE ACTIVACÃO TÉRMICA

O escape de uma molécula excitada do seu mínimo de energia potencial pode dar-se por activação térmica. A passagem das moléculas excitadas sobre a barreira de energia pode ser tratada em termos da teoria de estado de transição, envolvendo conceitos



A energia de activação ΔH^\ddagger é proporcional à exothermicidade de reacção,

$$\Delta H = D(R'H) - E_T - E_\pi - D(OH)$$

onde $D(XH)$ é a energia de quebra da ligação XH sem formação de novas ligações, E_T a energia de excitação e E_π a energia de ligação da ligação π do grupo carbonilo. O modelo teórico trata o sistema n, π^* como se fosse um sistema de radicais livres tendo em atenção: a presença de dois electrões livres, em vez de um; a existência de uma excitação electrónica; e o facto da ordem de ligação do carbonilo não ser unitária. O primeiro factor é corrigido pela introdução de um termo repulsivo e os dois últimos pontos são ultrapassados considerando que a excitação electrónica tem como único papel o decréscimo da ordem de ligação do grupo $C=O$. Os valores de E_T e E_π são muitas vezes semelhantes e assim o facto de k_r ter praticamente o mesmo valor para a acetona e a benzofenona apesar de E_T variar de 10 kcal/mole é explicado em termos de semelhança de valores de E_π e E_T . Por outro lado, a entropia de activação depende das amplitudes de vibração e do número relativo de átomos de H reacti-

vos e o processo é considerado adiabático e com conservação de spin.

O modelo desenvolvido por Previtali e Scaiano foi aplicado ao estudo de várias reacções em solventes não polares e o acordo das constantes cinéticas calculadas e experimentais para diversas reacções é razoável, (Tabela 7).

ções de maior energia e são estas vibrações que vão produzir a fotodissociação molecular, desde que a velocidade de desexcitação vibracional seja mais lenta do que a velocidade de dissociação. Dentro deste modelo foram enunciadas algumas regras de reactividade:

Tabela 7
Constantes Cinéticas de Fotoabstracção de Átomos de Hidrogénio pelo Método de PREVITALI e SCAIANO [57]

Cetona	Substrato	Ea (kcal/mol)	log k _r	
			calc	exp
Acetofenona	Isopropanol	3,7	5,73	6,26
Benzofenona	Isopropanol	5,0	5,42	6,04
Benzofenona	Ciclohexano	7,6	5,33	5,56
Acetona	Bu ₃ Sn H	1,7	7,92	8,30
Ácido pirúvico	metanol	7,5	4,86	5,7

O método apresentado tem a desvantagem de não ser válido para outros estados electrónicos, ¹(n, π*) e ¹(π, π*), cuja distribuição de densidade electrónica não é idêntica à do estado ³(n, π*) e não pode ser aplicado à abstracção de átomos de hidrogénio de substratos de baixa energia de ionização, porque a abstracção envolve um processo de transferência de carga. Previtali e Scaiano não consideram as abstracções de átomos de H em processos intramoleculares onde as energias de activação são pequenas, 2,5 kcal/mole, mas as entropias de activação variam apreciavelmente -12 a -4 e.u. [59]. O método dá, todavia, boa conta da variação de reactividade em função da energia da ligação X-H dos substratos.

MODELOS DE TRANSIÇÕES NÃO-RADIATIVAS

Uma molécula excitada situada num mínimo de energia poderá ultrapassar uma barreira de potencial, seguindo uma coordenada de reacção que passe por cima da barreira de energia, ou poderá furar a barreira isoenergicamente num mecanismo de efeito túnel. Esta visão das reacções fotoquímicas como transições não-radiativas não é de agora [60], mas só foi aplicada recentemente por HELLER [61], em termos meramente qualitativos, ao problema da fotoabstracção de átomos de hidrogénio. Heller considera que a conversão de energia electrónica em energia vibracional conduz à excitação das vibra-

a) numa molécula excitada os átomos mais reactivos são os que estão associados às vibrações de maior energia;

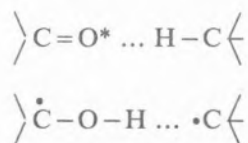
b) quanto maior for a anarmonicidade e menor a energia de dissociação, maior será a reactividade de uma ligação química;

c) quanto mais perto estiver do estado inicialmente excitado assim tanto mais reactiva será a ligação. No caso concreto das reacções de abstracção de átomos de hidrogénio as regras de Heller estão em desacordo com os resultados experimentais [62] quando consideradas unicamente para os modos de vibração CH.

Todavia o modelo quantitativo mais completo, até ao presente, sobre a reactividade de estados electrónicos excitados na abstracção de átomos de H, está baseado num modelo de transições não-radiativas [63]. O modelo calcula as constantes de transições não-radiativas em termos de uma teoria de efeito túnel e além de ser de grande generalidade, quando comparado com o modelo de Previtali e Scaiano, tem a vantagem de utilizar uma linguagem mais de acordo com os conceitos recentes sobre reactividade fotoquímica. No estudo apresentado a constante de reacção é dada por

$$k_r = k_c \exp \left\{ (-2\pi/h) \sqrt{2\mu(D-E_v)} \Delta x \right\}$$

onde k_c é uma constante de difusão ou colisão para processos intermoleculares, ou uma frequência de rotação para processos intramoleculares e os outros parâmetros já foram anteriormente referidos. Para processos não-adiabáticos a expressão indicada tem de ser multiplicada por um factor de proibição electrónica. Excepto onde se refira o contrário, nos estudos feitos este factor foi considerado igual à unidade, isto é, os processos foram considerados adiabáticos. Na construção da curva de energia potencial para os estados reagentes e produtos consideram-se apenas as ligações químicas que sofrem significativamente deslocamentos e/ou alterações de frequência e que são



as ligações CO e CH nos reagentes e CO e OH nos produtos. A supermolécula é tratada como se de uma molécula diatómica se tratasse, por uma escolha adequada do caminho da reacção que envolve iguais deslocamentos dos osciladores nos estados reagentes e produtos (ver fig. 13, acoplamento forte). Os parâmetros que controlam a reactividade dependem da forma das curvas) constante de força dos osciladores) e do seu deslocamento horizontal, R, e vertical, ΔE . A massa reduzida do oscilador é dada por

$$\mu^{1/2} = \mu_{\text{CH}}^{1/2} + \mu_{\text{CO}}^{1/2}$$

O deslocamento dos osciladores depende da variação de comprimento da ligação CO, OH e CH entre o estado de reagentes e produtos, mas dada a dificuldade da sua estimativa R é tratado como um parâmetro empírico. A diferença de energia entre os dois estados é dada por

$$\Delta E = E_e + D(\text{OH}) - D(\text{CH})$$

onde E_e é a energia electrónica. O termo E_π , considerado por Previtali e Scaiano é aqui incluído no parâmetro R, dada a dificuldade de uma estimativa exacta de E_π . De facto E_π teria de ser um parâmetro empírico próximo de E_t , ou teria de ser estimado usando as regras de aditividade de grupos [64].

Para reacções do tipo radical de estados $^3(n, \pi^*)$, R é independente da natureza do substrato, tendo sido em geral ajustado em cada cetona, aldeído ou ácido para reacções de abstracção do isopropanol. O valor de R varia com a natureza da cetona, mas é uma função linear do potencial de redução da cetona, no seu estado fundamental. A Tabela 8 compara algumas das constantes cinéticas assim estimadas e o acordo observado é bom.

Para os processos de abstracção de substratos com electrões n, quando o processo de abstracção de átomos de hidrogénio é assistido por uma transferência de carga entre o substrato e a cetona, os valores de R variam linearmente com o potencial de redução da cetona e dependem da natureza do substrato. O deslocamento R varia linearmente com o potencial de ionização do substrato e o autor mostra que o mecanismo de transferência de carga é um

Tabela 8

Constantes Cinéticas de Fotoabstracção de Átomos de Hidrogénio Calculadas pelo Método de Efeito Túnel [63]

Substrato	Benzofenona		Acetona		Ácido Pirúvico		Biacetilo	
	log k_r calc.	log k_r obs.	log k_r calc.	log k_r obs.	log k_r calc.	log k_r obs.	log k_r calc.	log k_r obs.
Ciclohexano	5,45	5,56	5,45	5,50	5,85	—	3,3	—
2,3-dimetilbutano	5,75	5,51	5,8	—	6,3	—	3,65	—
Tolueno	5,9	5,8	6,4	6,54	6,7	—	4,6	—
Metanol	5,45	—	5,45	5,0	5,85	5,65	3,3	2,42
Etanol	5,75	5,75	5,8	5,73	6,3	6,54	3,65	3,54
Benzidrol	6,65	6,70	6,7	—	7,2	7,15	4,9	4,84

mecanismo que varia continuamente entre um processo duma abstracção de átomos H e um processo de transferência de electrões, o que não é surpreendente dado que estes dois tipos de reacção têm superfícies de energia potencial com a mesma topologia [25]. Com estas relações entre R e os parâmetros moleculares referidos, foram antecipados valores de constantes cinéticas de várias reacções de cetonas com aminas, éteres e sulfuretos orgânicos. É encorajador que determinações experimentais recentes, destinadas a testar o modelo de efeito túnel [65], deram resultados em bom acordo com a teoria (Tabela 9).

Tabela 9
Constantes Cinéticas de H-Abstracção de ${}^3(n, \pi^*)$
Benzofenona [65]

Substrato	k_r ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)		k(cal)/ /k(esp)
	calc.	exp.	
trietilamina	$2,5 \times 10^9$	$2,42 \times 10^9$	1,04
N,N-dimetilanilina	$3,15 \times 10^9$	$3,48 \times 10^9$	0,91
N-hexilamina	$0,9 \times 10^8$	$4,2 \times 10^8$	0,21
isopropilamina	$1,4 \times 10^8$	$2,95 \times 10^8$	0,48
ciclopentano	$3,15 \times 10^5$	$5,1 \times 10^5$	0,62
sulfureto de di- <i>t</i> -butilo	$4,5 \times 10^7$	$5,74 \times 10^7$	0,78

Como anteriormente referimos os diagramas de correlação de Salem prevêm uma menor reactividade para as cetonas aromáticas cujo estado de menor energia seja um tripleto π, π^* . Dado que numa excitação π, π^* de uma cetona aromática o comprimento de ligação C=O ($d_{c=O} = 0,1215 \text{ nm}$) pouco varia em relação ao do estado fundamental, contrariamente ao sucedido na excitação n, π^* ($d_{c=O} = 0,134 \text{ nm}$), o deslocamento do oscilador CO entre o esta-

do π, π^* e o estado do radical C – OH ($d_{c-O} = 0,143 \text{ nm}$) é maior do que para o estado n, π^* . Sendo assim a largura da barreira de potencial Δx é maior e as constantes k_r são menores. Quantitativamente esta variação de R basta para explicar a baixa reactividade intrínseca de vários estados π, π^* deslocalizados em anéis aromáticos (Tabela 10). Nos compostos estudados a energia electrónica dos estados n, π^* (de maior reactividade) é suficientemente elevada para não contribuírem para a reactividade observada.

Também a reactividade dos estados singuletos n, π^* é perfeitamente explicada só em termos da maior energia electrónica deste estado, em relação ao estado tripleto ${}^3(n, \pi^*)$, sendo constantes os restantes parâmetros moleculares que controlam a reactividade destas reacções e nomeadamente o deslocamento R (Tabela 11). Todavia já a reactividade prevista para os estados singuletos π, π^* é cerca de 100 vezes superior à observada. Interpretamos estas observações considerando que os processos de estados electrónicos ${}^3(n, \pi^*)$, ${}^1(n, \pi^*)$ e ${}^3(\pi, \pi^*)$ são processos adiabáticos. Já o processo de fotorredução de estados ${}^1(\pi, \pi^*)$ é um processo não-adiabático. Estas observações podem ser racionalizadas em termos dos diagramas de correlação de estados de Salem para um processo de topicidade três, atendendo a que a orbital do substrato deve mover-se apreciavelmente fora do plano de reacção, adquirindo assim características de uma orbital π e σ . Os estados de produtos não são puros estados $D_{\sigma, \pi}$ ou $D_{\sigma, \sigma}$ mas uma mistura destas duas configurações e os estados ${}^1(n, \pi^*)$, ${}^3(n, \pi^*)$ e ${}^3(\pi, \pi^*)$ correlacionam com os estados de mais baixa energia dos produtos. Só o estado ${}^1(\pi, \pi^*)$ vai correlacionar com um estado de ião-dipolar, Z, de energia elevada, e portanto a sua conversão para o estado fundamental dos produtos é um processo não-adiabático (fig. 21 b). Factores de

Tabela 10
Reactividade de estados ${}^3\pi, \pi^*$ em Cetonas e Aldeídos Aromáticos [63]

Molécula	Substrato	$\log k_r$ ($\text{mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$)	
		calc.	obs.
4-fenilbenzofenona	isopropanol	3,5	3,6
fluorenona	Bu ₃ Sn H	5,1	4,65-6,65
1-naftaldeído	Bu ₃ Sn H	6,0	6,04
2-acetonaftona	Bu ₃ Sn H	5,9	5,95

Tabela 11
Reactividade de Estados Singletos em Reacções Intramoleculares [63]

Molécula	Estado	k (s ⁻¹)	
		calc.	obs.
CH ₃ CO(CH ₂) ₂ CH ₃	¹ (n,π*)	1,4 × 10 ⁸	1,8 × 10 ⁸
CH ₃ CO(CH ₂) ₃ CH ₃	¹ (n,π*)	6,0 × 10 ⁸	8,6 × 10 ⁸
CH ₃ CO(CH ₂) ₂ <div style="margin-left: 100px;"> CH-CH₃ CH₃ </div>	¹ (n,π*)	2,0 × 10 ⁹	2,1 × 10 ⁹
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	¹ (π,π*)	6,5 × 10 ⁸	3,4 × 10 ⁶
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH <div style="margin-left: 100px;"> CH₃ CH₃ </div>	¹ (π,π*)	2,5 × 10 ⁹	2,0 × 10 ⁷

proibição electrónica estão também provavelmente presentes na baixa reactividade dos estados de transferência de carga, dado que o diagrama de correlação prevê que a transformação seja não-adiabática (fig. 25).

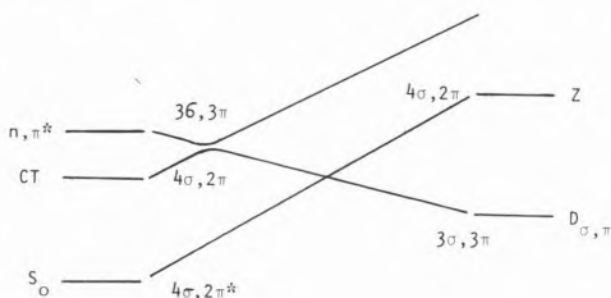


Fig. 25

Diagrama de correlação para fotoabstracção de átomos de hidrogénio por estados de transferência de carga de cetonas

O autor aplica ainda o modelo de efeito túnel ao estudo de efeitos de deuteração dos substratos e à fotoabstracção de átomos de hidrogénio por tioacetonas, olefinas, quinonas, etc., assim como à elucidação do mecanismo de transferência de carga nalgumas reacções específicas [66]. O facto mais saliente destes estudos é o papel extraordinariamente importante dos factores de Franck-Condon no controle da reactividade fotoquímica nas reacções de abstracção de átomos de hidrogénio. Enquanto os factores de proibição electrónicos são raros e andam nalguns casos pela ordem dos 10⁻², os factores de Franck-Condon podem variar por mais

de 7 ordens de grandeza para as reacções correntes. Por outro lado, os factores electrónicos parecem depender unicamente da natureza dos estados electrónicos enquanto os factores de Franck-Condon dependem das frequências de vibração, massa dos osciladores, energias de ligação, energia electrónica, comprimento de ligação, potenciais de redução e de ionização dos reagentes, efeitos indutivos e efeitos de transferência de carga.

ACTIVAÇÃO TÉRMICA VERSUS EFEITO TÚNEL

Os dois modelos atrás apresentados propõem mecanismos diferentes para a etapa inicial de uma reacção fotoquímica. Há que esclarecer todavia, em que casos um e outro são possíveis. Uma reacção fotoquímica, como a transformação de energia electrónica em vibracional requer um ou mais modos promotores da reacção que podem ser distintos das vibrações que aceitam o excesso de energia vibracional. Assim se a transformação fotoquímica está controlada por uma barreira de energia ao longo de uma coordenada de reacção que só contém modos promotores, mas não modos aceitadores, o mecanismo da reacção processar-se-á através de um processo de activação térmica (fig. 26). Tal parece ser o caso da isomerização *cis-trans* de olefinas onde o modo promotor é uma coordenada de rotação interna da ligação π, π*, modo este que não é um bom aceitador de energia interna. Após a transformação química no estado excitado as transições entre os mínimos da superfície do estado excitado e do estado funda-

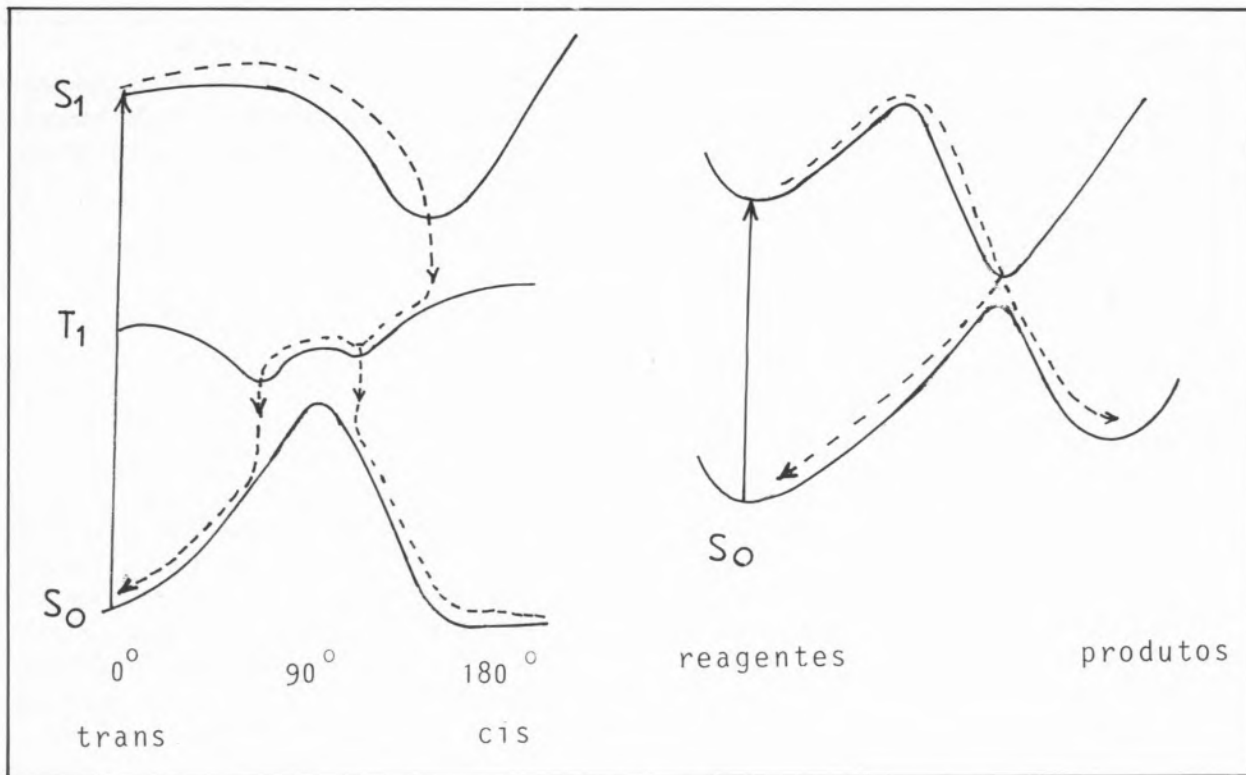


Fig. 26

Activação térmica em curvas de energia potencial segundo uma coordenada de modos de vibração promotores mas não aceitadores

mental dão-se em processos não-radiativos controlados pelos modos aceitadores, em geral os modos CH [67]. Todavia se a reacção fotoquímica está condicionada por uma barreira de energia ao longo de uma coordenada de reacção que envolva modos promotores e aceitadores, o mecanismo da reacção poderá processar-se por um processo de efeito túnel, concomitantemente ou não com um processo de activação térmica. No caso das reacções de fotoabstracção estudadas e para as curvas de energia potencial propostas, os factores de efeito túnel são 5 a 10^7 vezes maiores que os factores de activação térmica para barreira de energia entre 3 e 20 Kcal/mol e consequentemente prevalecem no mecanismo da reacção.

O acordo entre os resultados de um modelo teórico e a experiência não revela necessariamente que as premissas do modelo correspondam à realidade, até porque os modelos apresentados têm um carácter semi-empírico. Não obstante, a questão levantada de se uma reacção fotoquímica segue sempre o caminho de menor energia ou se pode seguir um caminho de maior efeito túnel, é um problema me-

canístico importante. Primeiro, porque dependendo da forma e da espessura da barreira de energia e das massas dos osciladores postas em movimento, a coordenada de menor energia de activação não é necessariamente idêntica à coordenada de maior efeito túnel. Segundo porque no processo de activação térmica a molécula possui uma energia superior e segue um caminho diferente que lhe pode proporcionar outros canais de desactivação. Um exemplo concreto ilustrará melhor as possíveis diferenças mecanísticas dos dois processos de reacção. Os diagramas de correlação de estados de Salem para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio mostraram-nos que a curva de energia potencial do estado n, π^* cruza-se com a do estado fundamental S_0 , cruzamento esse que deve corresponder a um cruzamento fracamente evitado para uma reacção não-planar. Enquanto que as reactividades cinéticas dos estados singletos e tripletos n, π^* são comparáveis, a eficiência com que os estados singletos se convertem em produtos é em geral muito inferior à dos estados tripletos [25]. Com efeito este cruzamento evitado entre as curvas dos estados n, π^* e S_0 ao longo

do caminho de reacção não afecta a constante cinética que é controlada pelas curvas de energia potencial de S_1 e P (fig. 27) mas poderá, ao longo do caminho da reacção, levar a uma reconversão parcial de S_1 em S_0 . Este processo deverá ser menos eficiente para o estado tripleto, dado que é um processo que exige alteração de spin. Todavia a eficiência da formação de produtos a partir do estado S_1 poderá ser diferente para um processo de activação térmica ou de efeito túnel. A fig. 27 mostra que uma variação de energia electrónica ou de deslocamento R , não altera significativamente a eficiência de reconversão em produtos para um mecanismo de activação térmica, mas pode alterar profundamente a eficiência de reconversão se o mecanismo for de efeito túnel.

BUSHLER e JORTNER [68] desenvolveram as teorias de transições não-radiativas de modo a abarcar a transição de um processo de efeito túnel, a baixas temperaturas, para um processo de activação térmica, a temperaturas mais elevadas. A distinção proposta pela teoria baseia-se na ausência de influência da temperatura nas constantes cinéticas no mecanismo de efeito túnel e uma forte dependência da temperatura no mecanismo de activação térmica. Todavia esta mesma influência é patente a temperaturas $\lesssim 200$ K no mecanismo de efeito túnel [47]. Outros critérios pois tem de ser utilizados para distinguir os

dois mecanismos e um deles pode ser a eficiência da conversão de reagentes em produtos.

Estudos detalhados das eficiências de reacção poderão elucidar as contribuições relativas dos mecanismos de efeito túnel e de activação térmica em reacções fotoquímicas.

MECANISMOS E COORDENADAS DE REACÇÃO

Acabámos de verificar a existência de dois tipos de mecanismos competitivos para que uma reacção química ultrapasse as barreiras de energia, ao longo das coordenadas de reacção. Questão diferente é a da alteração do tipo de movimentos nucleares responsáveis pela transformação química, durante o decurso de uma reacção. Anteriormente considerámos que era possível estudar uma reacção fotoquímica através de uma única curva de energia potencial a duas dimensões, porque um dado caminho de reacção predominava sobre todos os outros. Todavia esta aproximação pode não ser tão adequada para a racionalização de certas reacções, como o foi, por exemplo, para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio por cetonas. As superfícies de energia potencial são superfícies a N -dimensões e não obstante poder haver um só caminho de reacção, este pode ser sinuoso, envolvendo várias alterações das vibrações e rotações que provocam o avanço da

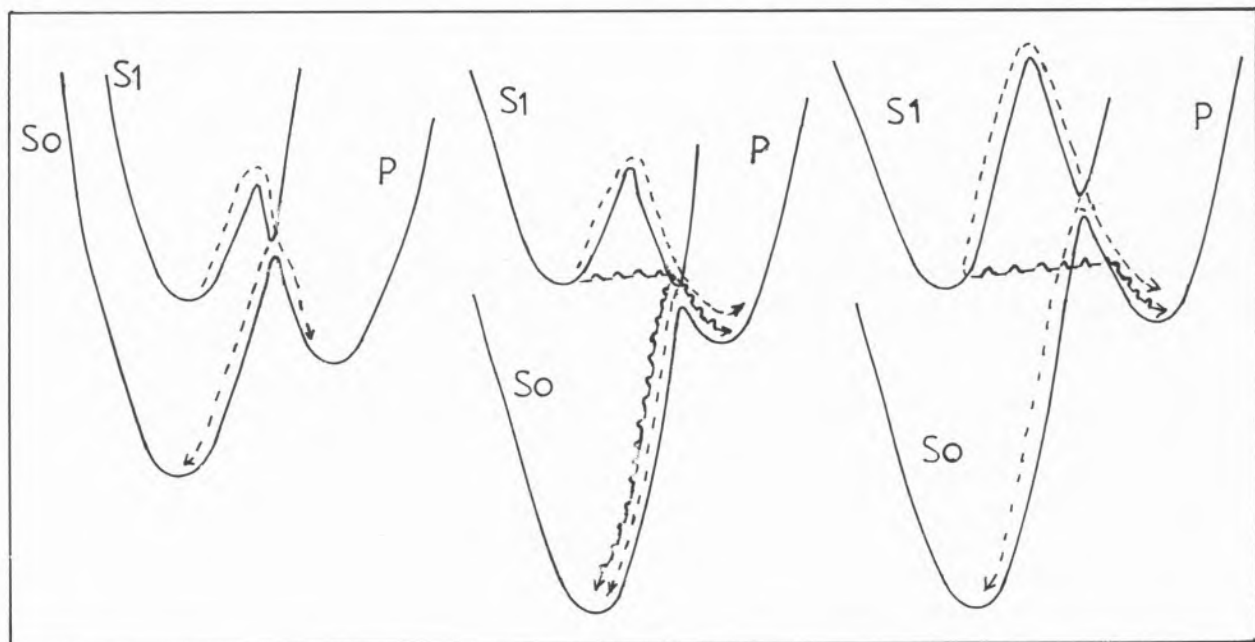


Fig. 27

Activação térmica e efeito túnel na eficiência de processos fotoquímicos: --- activação térmica; ~~~~~ efeito túnel

reação. Para este caso a reação terá de ser vista como um conjunto de superfícies bidimensionais de energia potencial, cada uma com a sua coordenada de reação.

A análise quantitativa das reações fotoquímicas ainda não ilustrou nenhuma alteração de mecanismo deste tipo. O exemplo mais claro vem-nos de um processo de características mais físicas, como é o da supressão de tripletos aromáticos pelo monóxido de azoto, não obstante este processo envolver também uma certa transferência de electrões. Este processo foi estudado quantitativamente [69] e verifica-se ser controlado por factores de Franck-Condon dos modos de distensão CH para tripletos de energia $E < 14500 \text{ cm}^{-1}$, em efeito físico normal (efeito químico inverso). Para tripletos de energia superior, a supressão é controlada pelos factores Franck-Condon do modo de distensão NO, em efeito físico inverso (efeito químico normal). A fronteira entre os dois mecanismos, que é extraordinariamente abrupta, depende da energia electrónica, das constantes de força dos osciladores e da variação dos comprimentos de ligação entre os estados electrónicos envolvidos na supressão. A polaridade do solvente, ϵ , também influencia muito a fronteira entre os dois mecanismos. Assim em *n*-hexano a supressão do tripleto do criseno ($E_T = 20000 \text{ cm}^{-1}$) é dominado pelo efeito físico inverso do modo NO e tem uma constante cinética k_q muito superior à do 3,4,8,9-dibenzopireno ($E_T = 12000 \text{ cm}^{-1}$), onde predomina o efeito físico normal dos modos CH (Tabela 12). Porém em solventes muito polares o complexo colisional ($\text{Ar}^{\delta+} \text{NO}^{\delta-}$) é estabilizado em energia e sofre uma maior transferência de carga que aumenta o comprimento da espécie NO, o que conduz a um decréscimo acentuado das constantes não-radiativas do modo de distensão NO. Daí que predomine o efeito físico normal dos modos CH e k_q do criseno passa a ser igual à do dibenzopireno [70, 71].

O exemplo apresentado mostra-nos que, função de parâmetros moleculares como energia electrónica e comprimentos de ligações, uma reação pode sofrer mudanças bruscas de coordenadas de reações ao longo do seu percurso em superfícies de energia potencial. Isto mais realça a complexidade da interpretação qualitativa e quantitativa dos processos fotoquímicos, mas também não torna este objectivo transcendental.

6 — CONCLUSÕES

Os modelos de reactividade e, particularmente, os modelos quantitativos, revelam o grande número de factores moleculares que condicionam a reactividade dos estados excitados. O domínio de um ou outro factor para certos tipos de reação pode explicar o sucesso de alguns critérios simples de reactividade, mas eles são apenas uma pequena fracção da realidade complexa que é o campo da reactividade fotoquímica.

Os modelos qualitativos permitem a visualização do curso de uma reação, mas quantitativamente as reações fotoquímicas estão controladas pela velocidade com que as moléculas saem dos mínimos de energia, isto é, ultrapassam as barreiras de energia entre as diferentes configurações nucleares e/ou pela velocidade de conversão entre superfícies de energia potencial. O primeiro factor é o factor condicionante para as transformações químicas, enquanto que o segundo condiciona as transformações fotofísicas. Parece-nos que, fundamentalmente, o controlo das reações fotoquímicas pelos factores de Franck-Condon racionaliza os sucessos dos vários critérios parciais de reactividade fotoquímica atrás expostos. Para além de serem um elemento de racionalização dos vários critérios de reactividade, os factores de Franck-Condon permitem estabelecer um conjunto de regras de reactividade fotoquímica com interesse na previsão do decurso das reações:

Tabela 12
Efeito de Solvente na Supressão de Tripletos Aromáticos pelo NO

Solvente	η/cp	ϵ	$k_q/10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$	
			criseno	3,4; 8,9-dibenzopireno
hexano	0,300	1,88	10	2,1
dimetoximetano	0,340	2,65	4,3	—
acetona	0,304	20,7	1,7	2,1

a) numa molécula excitada os átomos mais reactivos são os que estão associados às vibrações de maior energia e/ou de maior deslocamento ou distorção e/ou menor massa reduzida;

b) a reactividade de uma ligação química será tanto maior quanto maior for a sua anarmonicidade e menor a energia de dissociação;

c) uma ligação será tanto mais reactiva quanto mais perto estiver do estado inicialmente excitado;

d) para um acoplamento forte ou efeito químico normal;

i) uma reacção é favorecida pela exotermicidade da reacção.

ii) as reacções são tanto mais rápidas quanto menor for a variação dos comprimentos de ligações entre reagentes e produtos.

iii) as reacções são favorecidas pelas baixas constantes de força das vibrações que promovem a reacção e que são modos aceitadores para a reacção.

e) para um acoplamento fraco ou efeito químico inverso:

i) uma reacção exotérmica é tanto mais rápida quanto menor for a energia libertada.

ii) a reacção é tanto mais rápida quanto maior for a variação de comprimentos de ligações entre reagentes e produtos.

iii) as reacções são favorecidas por baixas constantes de força nos reagentes de elevadas constantes de força nos produtos para as vibrações que são modos promotores e aceitadores da reacção.

Todavia, estas regras são, muitas vezes contraditórias e só a sua explicitação quantitativa dará o balanço final de todos os factores envolvidos.

O futuro deverá revelar-nos mais estudos teóricos baseados na construção de superfícies de energia potencial, com tentativas de cálculos das probabilidades relativas dos diferentes caminhos de reacção que se abrem a uma molécula excitada, e com previsões sobre a natureza dos diferentes produtos de uma reacção fotoquímica. O efeito de controle de muitas reacções por factores de Franck-Condon deverá ter maior ênfase do que até ao presente, mas o campo experimental terá de sofrer um estímulo apreciável para a obtenção de muitos dados cinéticos que são necessários a uma interpretação quanti-

tativa da reactividade fotoquímica, pois para a grande maioria das reacções toda a reactividade experimental está expressa em termos de rendimentos quânticos. Difícil, mas importante será também a interpretação quantitativa dos efeitos do solvente nas reacções fotoquímicas.

Num outro extremo veremos o estudo detalhado da dinâmica molecular fotoquímica só acessível a moléculas pequenas; estudos, em moléculas isoladas, dos efeitos da energia vibracional, rotacional e até translacional no controle das constantes cinéticas e das secções eficazes de reacção; estudos dos processos de redistribuição de energia interna, electrónico-vibracional e de relaxação vibracional; estudos de distribuição de energia nos produtos e sua orientação espacial em processos de fotofragmentação. Neste campo não é difícil prever sucesso às teorias dos estados não-estacionários de Jortner, Rice e Freed cuja aplicação a moléculas grandes será dificultada pelo desconhecimento de muitos dados da estrutura electrónica, vibracional e rotacional destas moléculas.

O desenvolvimento das técnicas da espectroscopia dos picosegundos e de lasers de corantes, que varrem de modo contínuo toda a zona do visível e ultravioleta, prometem trazer uma revolução na parte experimental, que, mais do que nunca, necessita de modelos de reactividade para ser desenvolvida e racionalizada.

Recebido 20.Junho.1981

AGRADECIMENTO

Agradecemos ao INIC o apoio financeiro prestado através do Centro QC-1.

REFERÊNCIAS

- [1] B.I. STEPANOV, *Doklady AN SSSR*, **112**, 838 (1957).
- [2] G.S. HAMMOND, *Adv. Photochem.*, **7**, 373 (1969).
- [3] Z.R. GRABOWSKI, A. GRABOWSKA, *Zeit. Chem. Neue Folge*, **Bd.**, **101**, 197 (1976).
- [4] T. FÖRSTER, *Naturwissenschaften*, **36**, 186 (1949).
- [5] A. WELLER, *Progress in Reaction Kinetics*, **1**, 189 (1961); E. VANDER DONCKT, *ibid.*, **5**, 273 (1970).
- [6] Z.R. GRABOWSKI, W. RUBASZEWSKA, *J.C.S. Faraday I*, **73**, 11 (1977).
- [7] D. REHM, A. WELLER, *Israel J. Chem.*, **8**, 259 (1970).
- [8] R.A. MARCUS, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964) e *J. Chem. Phys.*, **52**, 2803 (1970).
- [9] G.W. KOEPL, A.J. KRESGE, *J.C.S. Chem. Comm.*, 371 (1973).
- [10] N. SUTIN, *J. Photochem.*, **10**, 19 (1979).
- [11] V. BALZANI, L. MOGGI, M.F. MANFRIN, F. BOLLETTA, M. OLERIA, *Science*, **189**, 852 (1975).

- [12] R. DAUDEL, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 217 (1970); R. ZAHRA-
NIK, "Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine",
ed. R. Daudel e A. Pullman, Paris, 1971, p. 87.
- [13] G.S. HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
- [14] A. PULLMAN, R. DAUDEL, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **222**,
288 (1946).
- [15] R. SRINIVASAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 5045 (1963).
- [16] E. HAVINGA, em "Reactivity of the Photoexcited Organic
Molecule", Solvay Institute 13th Chemistry Conference,
Interscience, London, 1967, p. 201.
- [17] J. CORNELISSE, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 433 (1975).
- [18] J. BERTRÁN, O. CHALVET, R. DAUDEL, *Theoret. Chem.*
Acta, **14**, 1 (1969).
- [19] G. PORTER, em "Reactivity of the Photoexcited Organic
Molecule", Interscience, London, 1967, p. 79.
- [20] N. J. TURRO, A.A. LAMOLA, "The Science of Photobio-
logy", ed. K.C. Smith, Plenum Press, New York, 1977,
p. 63.
- [21] S.P. MCGLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA, "The Triplet-
State", Prentice-Hall, 1969, p. 68.
- [22] H.E. ZIMMERMAN, *Adv. Photochem.*, **1**, 183 (1963).
- [23] A. WELLER, W. URBAN, *Angew. Chem.*, **66**, 336 (1954).
- [24] K. FUKUI, *Acc. Chem. Research*, **4**, 57 (1971); K. FUKUI,
T. YONEZAWA, H. SHINGU, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
- [25] N.J. TURRO, "Modern Molecular Photochemistry" Ben-
jamin, California, 1978.
- [26] R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*,
87, 395 (1965); *Angew. Chem.*, **81**, 797 (1969).
- [27] H.C. LONGUET-HIGGINS, E.W. ABRAHAMSON, *J. Amer.*
Chem. Soc., **87**, 2045 (1965).
- [28] M.G. EVANS, E. WARHURST, *Trans. Faraday Soc.*, **34**,
614 (1938); M.G. EVANS, *ibid.*, **35**, 824 (1939).
- [29] M.J.S. DEWAR, *Angew. Chem.*, **10**, 761 (1971).
- [30] R.A. DOUGHERTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 7187 (1971).
- [31] J.J. MULDER, L.J. OOSTERHOFF, *Chem. Commun.*, 305 e
307 (1970).
- [32] W.A. GODDARD III, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 793 (1972).
- [33] H. HELLMANN, "Einführung in die Quantenchemie",
Deuticke, Leipzig, 1973; R.P. FEYNMAN, *Phys. Rev.*, **56**,
340 (1939).
- [34] C.A. COULSON, obra citada na ref. 19, p. 1.
- [35] T. FÖRSTER, *Pure Appl. Chem.*, **34**, 225 (1973).
- [36] R.G. PEARSON, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 145 (1971).
- [37] L. SALEM, *Chemistry Britain*, 449 (1969).
- [38] A.R. OLSON, *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 69 (1931).
- [39] R.S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, **41**, 751 (1932).
- [40] A. DEVAQUET, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 455 (1976).
- [41] J. MICHL, *ibid.*, **41**, 507 (1976).
- [42] L. LANDAU, *Phys. Z. Sowjet.*, **2**, 46 (1932); C. ZENER,
Proc. Roy. Soc. A, **137**, 696 (1932).
- [43] G.W. ROBINSON, R.P. FROSCHE, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1962
(1962).
- [44] E.F. MCCOY, I.G. ROSS, *Austral. J. Chem.*, **15**, 573 (1962);
G.R. HUNT, E.F. MCCOY, I.G. ROSS, *ibid.*, **15**, 591 (1962).
- [45] D. CHOCK, J. JORTNER, S.A. RICE, *J. Chem. Phys.*, **49**, 610
(1968); J. JORTNER, K.F. FREED, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2916
(1969).
- [46] S.H. LIN, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3759 (1969).
- [47] S.J. FORMOSINHO, *J.C.S. Faraday II*, **70**, 605 (1974); *Mol.*
Photochem., **7**, 41 (1976).
- [48] R.J. HAYWARD, B.R. HENRY, *J. Molec. Spectrosc.*, **57**, 221
(1975).
- [49] L. SALEM, C. ROWLAND, *Angew. Chemie*, **11**, 92 (1972);
L. SALEM, *Science*, **191**, 822 (1976).
- [50] L. SALEM, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3486 (1974).
- [51] W.G. DAUBEN, L. SALEM, N.J. TURRO, *Acc. Chem. Re-*
search, **8**, 41 (1975).
- [52] D. GRIMBERT, L. SALEM, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 435
(1976).
- [53] D.M. SILVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5959 (1974).
- [54] E. WIGNER, E.E. WITMER, *Z. Physik*, **51**, 859 (1928).
- [55] N.D. EPIOTIS, S. SHAIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 1
(1978).
- [56] N.D. EPIOTIS, S. SHAIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 9, 18, 29
(1978).
- [57] C.M. PREVITALI, J.C. SCAIANO, *J.C.S. Perkin II*, 1667 e
1672 (1972).
- [58] H.S. JOHNSTON, C. PARR, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2544
(1967).
- [59] F.D. LEWIS, R.N. JOHNSON, D.R. KORY, *J. Amer. Chem.*
Soc., **96**, 6100 (1974).
- [60] R.M. LANGER, *Phys. Rev.*, **34**, 92 (1929); O.K. RICE,
Phys. Rev., **34**, 1451 (1929).
- [61] A. HELLER, *Mol. Photochem.*, **1**, 257 (1969).
- [62] R.W. YIP, W. SIEBRAND, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 209
(1972).
- [63] S.J. FORMOSINHO, *J.C.S. Faraday II*, **72**, 1313 (1976); **74**,
1978 (1978).
- [64] S.W. BENSON, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New
York, 1968, cap. II.
- [65] G.D. ABBOT, D. PHILLIPS, *Mol. Photochem.*, **8**, 289 (1977).
- [66] S.J. FORMOSINHO, *J.C.S. Faraday II*, **72**, 1332 (1976); **73**,
201, (1977) e *Mol. Photochem.*, **8**, 459 (1979).
- [67] S.J. FORMOSINHO, em "Excited States of Biological Mole-
cules", ed. J.B. Birks, Londres (1975), p. 555.
- [68] E. BUSHLER, J. JORTNER, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3370 (1980).
- [69] S.J. FORMOSINHO, *Mol. Photochem.*, **7**, 13 (1976).
- [70] O.L.J. GIJZEMAN, F. KAUFMAN, G. PORTER, *J.C.S. Fara-*
day II, **69**, 727 (1973).
- [71] S.J. FORMOSINHO, A.M. DA SILVA, C.T.M. MARTINS,
Rev. Port. Quím., **23**, 19 (1981).

SUMMARY

A review of the various theoretical models of molecular photo-
chemical reactivity is presented and a comparative study of
model correlations of molecular structure and photochemical
reactivity is also undertaken.

M.G. BERNARDO GIL
C.P.Q.U.T.L. — IST
Av. Rovisco Pais,
1069 LISBOA Codex
L.J.S. SOARES
C.Q.P.A. — Univ. do Minho
L. do Paço,
4719 BRAGA Codex



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR. CORRELAÇÃO DE DADOS BINÁRIOS

Apresentam-se os resultados obtidos num estudo de correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor, envolvendo 110 sistemas binários, 2 métodos de optimização — Nelder-Mead e Davidon-Fletcher-Powell, 6 funções objectivo e 8 equações baseadas em modelos termodinâmicos semi-empíricos.

1 — INTRODUÇÃO

O dimensionamento do equipamento de separação implica, entre outros, o conhecimento de dados de equilíbrio de fases para as misturas a separar. Salvo para sistemas muito utilizados, não é possível utilizar dados experimentais nas condições desejadas para a pressão e temperatura e, mesmo nos casos em que existem, são normalmente escassos ou dispersos e é necessário correlacioná-los adequadamente de modo a ser possível interpolá-los para as condições de interesse.

Vários modelos termodinâmicos têm sido desenvolvidos para o estado líquido e com base neles propostas equações semi-empíricas exprimindo a energia livre de excesso (Gibbs) em função da composição, podendo os coeficientes de actividade ser obtidos por:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1)$$

Qualquer equação que relacione, empírica ou semi-empiricamente os coeficientes de actividade com a composição pode assim ser reduzida a:

$$\gamma_i = \gamma_i(x_j, T, A_{kj}, A_{jk}, A_{kjm}, \dots, P) \quad (2)$$

em que x_j é a fracção molar do componente j , T a temperatura e A_{kj} , A_{kjm}, \dots , são parâmetros ajustáveis por redução dos dados experimentais disponíveis, minimizando uma função objectivo adequada. As equações da Tabela 1 foram largamente usadas durante muito tempo, tendo, no entanto, vindo a ser progressivamente substituídas pelas equações da Tabela 2, baseadas em modelos físicos de interpretação do estado líquido e que oferecem, em relação às primeiras, a grande vantagem de poderem ser generalizadas para sistemas multicomponentes usando apenas parâmetros binários.

Após a obtenção dos parâmetros A_{kj} , A_{kjm}, \dots , podem calcular-se a pressão parcial de cada componente, a pressão total e a fracção molar do mesmo componente na fase de vapor.

A pressão de vapor de cada componente é determinada pela equação de Antoine:

$$\log P_j^v = A_j - \frac{B_j}{C_j + \theta} \quad (3)$$

em que θ é a temperatura em °C.

Tabela 3
Funções objectivo e métodos de optimização

	Função objectivo	Método de optimização
BIP	$\sum_{i=1}^M (P_i^{cl} - P_i^{ex})^2$	Davidon-Fletcher-Powell (DFP)
PA	$\sum_{i=1}^M (P_i^{cl} - P_i^{ex})^2$	Nelder-Mead (NM)
GA	$\sum_{i=1}^M (G_i^{Ecl} - G_i^{Eex})^2$	Nelder-Mead (NM)
PR	$\sum_{i=1}^M \left(\frac{P_i^{cl} - P_i^{ex}}{P_i^{ex}} \right)^2$	Nelder-Mead (NM)
GR	$\sum_{i=1}^M \left(\frac{G_i^{Ecl} - G_i^{Eex}}{G_i^{Eex}} \right)^2$	Nelder-Mead (NM)
CONJ	$\sum_{i=1}^M \left(\frac{P_i^{cl} - P_i^{ex}}{P_i^{ex}} \right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{T_i^{cl} - T_i^{ex}}{T_i^{ex}} \right)^2 + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^2 \left(\frac{\gamma_{ij}^{cl} - \gamma_{ij}^{ex}}{\gamma_{ij}^{ex}} \right)^2$	Nelder-Mead (NM)
LNG	$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^2 (\ln \gamma_{ij}^{cl} - \ln \gamma_{ij}^{ex})^2$	Nelder-Mead (NM)

2 — COMPARAÇÃO DAS FUNÇÕES OBJECTIVO UTILIZADAS

Na Tabela 3 estão sintetizados os métodos de optimização e as funções objectivo utilizados.

As correlações lineares entre os parâmetros obtidos pelos dois métodos de optimização testados, e cujos resultados se encontram na Tabela 4, permitem-nos concluir que a estimativa dos parâmetros binários é independente do método de minimização da função objectivo, o que concorda com as conclusões de NAGAHAMA [14] e VEROYE [24]. O método de Nelder-Mead tem, todavia, em relação ao método de Davidon-Fletcher-Powell, a vantagem de não necessitar do cálculo das derivadas em ordem aos parâmetros, o que é muito importante em equações como as estudadas.

Nas Tabelas 5a, 5b e 5c apresentam-se os valores médios dos desvios quadráticos médios para, respectivamente, a fracção molar do vapor, a temperatura e a pressão, para os 75 primeiros sistemas e para as funções objectivo utilizadas.

Tabela 4
Relação entre os parâmetros determinados pelo método de Davidon-Fletcher-Powell (DFP) e pelo método de Nelder-Mead (NM) para as equações biparamétricas

Equação	Relação
VAN LAAR	A(FP) = 0,002 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,001 + 1,000 B (NM)
MAR 3	A(FP) = 0,005 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,003 + 1,000 B (NM)
WILSON	A(FP) = 0,140 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,365 + 1,000 B (NM)
NRTL($\alpha=0,2$)	A(FP) = -0,141 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,063 + 0,999 B (NM)
NRTL($\alpha=0,3$)	A(FP) = 0,082 + 1,000 A (NM) B(FP) = -0,095 + 1,000 B (NM)
NRTL($\alpha=0,47$)	A(FP) = -0,148 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,265 + 1,000 B (NM)
UNIQUAC	A(FP) = 0,075 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,099 + 1,000 B (NM)

Tabela 5a

Valores médios dos desvios quadráticos médios entre os valores experimentais e calculados para as composições na fase do vapor

Equação	Função objectivo					
	PA	GA	PR	GR	CONJ	LNG
VAN LAAR	0,0193	0,0315	0,0214	0,0340	0,0212	0,0191
MAR 3	0,0232	0,0325	0,0232	0,0337	0,0232	0,0201
MAR 4	0,0191	0,0339	0,0222	0,0351	0,0222	0,0190
RED-KIST	0,0196	0,0321	0,0218	0,0345	0,0219	0,0191
WILSON	0,0199	0,0376	0,0217	0,0391	0,0217	0,0194
NRTL ($\alpha=0,2$)	0,0202	0,0325	0,0212	0,0348	0,0216	0,0197
NRTL ($\alpha=0,3$)	0,0194	0,0333	0,0214	0,0357	0,0212	0,0186
NRTL ($\alpha=0,47$)	0,0181	0,0316	0,0208	0,0335	0,0208	0,0180
UNIQUAC	0,0183	0,0320	0,0202	0,0333	0,0207	0,0180
UNIFAC(F)	0,0307					
UNIFAC(NP)	0,0229					

Tabela 5b

Valores médios dos desvios quadráticos médios entre os valores experimentais e os valores calculados da temperatura

Equação	Método					
	PA	GA	PR	GR	CONJ	LNG
VAN LAAR	0,452	0,772	0,455	0,812	0,430	0,696
MAR 3	0,581	0,902	0,580	0,914	0,567	0,712
MAR 4	0,359	0,697	0,382	0,727	0,360	0,681
RED-KIST	0,382	0,709	0,390	0,745	0,386	0,695
WILSON	0,449	0,780	0,451	0,787	0,462	0,683
NRTL ($\alpha=0,2$)	0,466	0,786	0,466	0,789	0,468	0,692
NRTL ($\alpha=0,3$)	0,428	0,752	0,429	0,766	0,434	0,697
NRTL ($\alpha=0,47$)	0,418	0,736	0,420	0,762	0,422	0,696
UNIQUAC	0,402	0,714	0,408	0,743	0,410	0,690
UNIFAC	1,57					
UNIFAC(NP)	1,13					

Tabela 5c

Valores médios dos desvios quadráticos médios entre os valores experimentais e os valores calculados para a pressão

Equação	Método					
	PA	GA	PR	GR	CONJ	LNG
VAN LAAR	10,3	14,4	10,5	14,9	10,7	16,2
MAR 3	13,2	15,7	13,5	16,3	13,4	16,8
MAR 4	8,40	12,5	9,01	14,2	9,06	15,2
RED-KIST	8,73	12,9	8,86	14,6	9,02 ^e	15,9
WILSON	9,86	13,2	9,89	15,2	9,92	16,0
NRTL ($\alpha=0,2$)	10,5	14,7	10,7	15,6	10,8	16,2
NRTL ($\alpha=0,3$)	9,80	14,1	9,99	14,6	9,95	15,9
NRTL ($\alpha=0,47$)	9,10	13,9	9,11	14,2	9,75	15,5
UNIQUAC	8,95	12,9	8,99	14,0	9,61	15,8
UNIFAC(F)	31,1					
UNIFAC(NP)	19,2					

A função objectivo PA (designada por alguns autores por método de pressão total) é a que, na generalidade, conduz a parâmetros binários que permitem uma melhor correlação.

A correlação em termos da pressão utilizando os parâmetros obtidos com as funções objectivo PR e CONJ é idêntica à obtida com a função PA, mas a correlação em termos da temperatura e da fracção molar do vapor é nitidamente inferior.

Os parâmetros obtidos com a função LNG originam óptimas correlações em termos da fracção molar do vapor, mas conduzem a maus resultados em termos da temperatura e sobretudo da pressão. Os resultados obtidos com a utilização das funções objectivo designadas por GA e GR não aconselham o seu uso na correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor.

3 — COMPARAÇÃO DAS EQUAÇÕES

Na Tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos com a função PA para 52 sistemas (75-110 e 52-67) escolhidos entre os que foram utilizados por Fredenslund para a determinação dos parâmetros estruturais do método UNIFAC e na Tabela 7 os resultados para os 110 sistemas usados e que estão enumerados na Tabela 8.

A observação das Tabelas 5, 6 e 7 permite-nos concluir que, em termos globais, todas as equações estudadas correlacionam os dados de equilíbrio líquido-vapor binários com um grau de rigor semelhante, embora em sistemas em que ocorre associa-

ção ou azeotropia heterogénea os resultados sejam de baixo rigor. A equação UNIFAC não é de aconselhar nestes casos.

Nos sistemas constituídos por álcoois e hidrocarbonetos e nas misturas de álcoois verifica-se que os melhores resultados são obtidos com as equações de Margules de 4.^a ordem e de Redlich-Kister. Estas equações têm, no entanto, a desvantagem de necessitarem de parâmetros de ordem superior em sistemas multicomponentes.

O método UNIFAC dá resultados aceitáveis na fracção molar do vapor, sobretudo depois da modificação introduzida por JORGENSEN (NP) e colaboradores [9]. A previsão da temperatura e da pressão é, no entanto, má. Este método pode ser uma alternativa aceitável na definição do equilíbrio líquido-vapor quando não haja possibilidade de obtenção de dados experimentais.

A influência do parâmetro α da equação NRTL na previsão do equilíbrio líquido-vapor binário não é significativa.

NOTAÇÃO

- V — variável em relação à qual se determinou o desvio quadrático médio;
- Y — fracção molar na fase de vapor do componente 1;
- θ — temperatura (°C);
- T — temperatura (°K);
- P — pressão (mmHg);
- F — os valores utilizados para os parâmetros da equação UNIFAC propostos por FREDENSLUND *et al.* [5];
- NP — os valores utilizados para os parâmetros da equação UNIFAC são os propostos por JORGENSEN *et al.* [9].

Tabela 6
Valores médios dos desvios quadráticos médios

Equação	Y	T	P
VAN LAAR	0,0126	0,343	5,73
MAR 3	0,0133	0,368	5,99
MAR 4	0,0094	0,199	3,43
RED-KIS	0,0100	0,230	3,66
WILSON	0,0104	0,240	4,08
NRTL(.2)	0,0120	0,328	5,30
NRTL(.3)	0,0112	0,302	4,33
NRTL(.47)	0,0103	0,262	4,66
UNIQUAC	0,0086	0,232	4,23
UNIFAC (F)	0,0154	0,846	14,5
UNIFAC (NP)	0,0144	0,801	14,4

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED-KIST	WIL-SON	NRTL			UNI-QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
1	Y	0,013	0,017	0,008	0,008	0,004	0,013	0,012	0,006	0,004	0,028	0,011
	T	0,31	0,44	0,17	0,16	0,05	0,31	0,26	0,11	0,05	1,2	0,34
	P	3,5	4,9	20	2,0	0,62	3,5	3,0	1,4	0,57	16	3,9
2	Y	0,014	0,015	0,013	0,013	0,012	0,014	0,014	0,011	0,011	0,031	0,013
	T	0,10	0,10	0,10	0,10	0,12	0,10	0,09	0,12	0,12	2,1	0,68
	P	2,8	3,0	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	3,4	3,4	61	20
3	Y	0,019	0,022	0,010	0,020	0,014	0,019	0,018	0,015	0,014	0,038	0,018
	T	0,32	0,44	0,20	0,36	0,12	0,33	0,28	0,16	0,11	1,2	0,42
	P	5,5	7,3	3,6	6,0	2,2	5,5	4,9	2,9	2,1	23	6,9
4	Y	0,005	0,010	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,007	—
	T	0,28	2,0	0,44	0,43	0,66	0,42	0,34	0,30	0,24	1,6	—
	P	3,2	11,1	5,0	5,0	6,4	4,9	4,1	3,3	2,7	15	—
5	Y	0,024	0,008	0,007	0,006	0,011	0,004	0,004	0,002	0,003	0,003	—
	T	0,20	0,46	0,19	0,40	1,1	0,26	0,23	0,17	0,20	0,34	—
	P	1,2	2,7	1,2	2,4	6,0	1,5	1,3	1,0	1,2	2,0	—
6	Y	0,024	0,050	0,033	0,033	0,023	0,029	0,025	0,024	0,019	0,078	0,024
	T	0,64	1,7	1,1	1,1	0,74	0,88	0,68	0,68	0,34	3,7	0,76
	P	19	46	30	30	21	25	20	19	9,9	98	21
7	Y	0,032	0,074	0,027	0,027	0,025	0,039	0,031	0,012	0,022	0,034	0,030
	T	0,75	2,4	0,92	0,92	0,69	1,0	0,75	0,36	0,39	1,6	0,88
	P	21	64	27	27	20	29	21	10	10	47	25
8	Y	0,048	0,085	0,045	0,045	0,046	0,056	0,051	0,041	0,045	0,069	0,050
	T	1,34	2,7	1,3	1,3	1,7	1,6	1,4	1,4	1,4	3,0	1,8
	P	37	73	36	36	49	42	38	41	39	94	55
9	Y	0,024	0,024	0,029	0,029	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	—	0,018
	T	1,57	1,57	0,71	0,71	1,52	1,51	1,51	1,51	1,51	—	1,70
	P	32,5	32,5	15,1	15,1	31,5	31,2	31,2	31,3	31,3	—	34,4
10	Y	0,022	0,040	0,041	0,036	0,029	0,022	0,016	0,026	0,016	0,060	0,025
	T	1,1	1,8	0,71	1,7	0,77	1,3	1,1	0,51	0,97	2,3	1,4
	P	33	50	19	48	20	36	30	14	27	68	36
11	Y	0,034	0,055	0,032	0,032	0,016	0,043	0,036	0,020	0,031	0,052	0,033
	T	1,36	2,1	1,1	1,1	0,84	1,7	1,4	0,54	1,1	3,0	1,3
	P	37	57	29	29	23	45	38	15	30	89	34
12	Y	0,008	0,011	0,008	0,010	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,045	0,011
	T	0,15	0,23	0,14	0,19	0,19	0,16	0,15	0,13	0,14	2,3	0,58
	P	4,3	6,9	4,0	5,5	5,6	4,5	4,2	3,9	4,1	64	17
13	Y	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,042	0,047
	T	0,20	0,16	0,15	0,19	0,28	0,19	0,20	0,23	0,24	1,7	1,0
	P	0,88	0,69	0,69	0,80	1,3	0,84	0,89	1,1	1,1	8,5	4,4
14	Y	0,044	0,044	0,043	0,044	0,044	0,044	0,044	0,044	0,044	0,048	0,040
	T	0,09	0,13	0,09	0,08	0,20	0,08	0,09	0,13	0,11	1,9	0,55
	P	1,0	1,8	1,0	1,0	2,2	1,0	1,0	1,4	1,2	23	6,5
15	Y	0,017	0,028	0,020	0,020	0,024	0,018	0,016	0,016	0,017	0,020	0,012
	T	0,51	1,1	0,50	0,53	0,21	0,68	0,58	0,33	0,37	0,50	0,72
	P	15	32	15	15	6,2	20	17	9,4	11	15	20
16	Y	0,024	0,022	0,022	0,022	0,022	0,024	0,027	0,034	0,022	0,010	—
	T	0,77	0,63	0,58	0,62	1,3	0,68	1,0	2,6	0,49	3,9	—
	P	17	14	13	14	30	15	22	64	11	88	—

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED-KIST	WIL-SON	NRTL			UNI-QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
17	Y	0,020	0,020	0,019	0,020	0,023	0,020	0,019	0,021	0,022	0,027	0,019
	T	0,57	0,58	0,55	0,56	0,69	0,54	0,52	0,60	0,49	0,78	0,59
	P	16	17	16	16	19	16	15	17	11	23	17
18	Y	0,007	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,007	0,006
	T	0,19	0,10	0,07	0,07	0,17	0,18	0,18	0,18	0,17	0,20	0,24
	P	5,8	3,0	2,1	2,1	5,1	5,2	5,2	5,2	5,1	6,0	7,3
19	Y	0,097	0,129	0,093	0,093	0,058	0,108	0,096	0,065	0,095	0,141	—
	T	3,1	4,2	2,7	2,7	1,2	3,4	2,9	1,6	2,8	6,4	—
	P	82	103	70	70	33	88	79	43	73	155	—
20	Y	0,028	0,054	0,036	0,053	0,023	0,034	0,029	0,019	0,018	0,128	0,023
	T	0,90	1,7	1,2	1,7	0,69	1,1	0,94	0,63	0,55	6,0	0,77
	P	26	48	34	47	20	31	27	19	17	215	22
21	Y	0,030	0,032	0,019	0,019	0,014	0,029	0,026	0,016	0,015	0,066	0,013
	T	0,84	0,90	0,35	0,33	0,19	0,85	0,71	0,25	0,23	3,1	0,95
	P	23	24	9,9	9,9	5,3	23,	20	7,3	6,5	94	27
22	Y	0,020	0,030	0,023	0,022	0,021	0,026	0,025	0,024	0,022	0,027	—
	T	0,16	0,40	0,27	0,27	0,14	0,27	0,25	0,23	0,17	0,92	—
	P	3,9	9,5	6,6	6,6	3,4	6,4	6,1	5,6	4,0	22	—
23	Y	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,015	0,018
	T	0,05	0,5	0,08	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,88	1,1
	P	0,45	0,38	0,62	0,75	0,45	0,41	0,42	0,42	0,44	6,8	8,1
24	Y	0,010	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	0,006	0,004
	T	0,13	0,06	0,06	0,04	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,44	0,21
	P	4,0	1,9	1,7	1,3	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9	14	6,3
25	Y	0,055	0,055	0,057	0,059	0,061	0,055	0,056	0,061	0,062	0,13	0,069
	T	0,63	0,63	0,60	0,62	0,77	0,62	0,60	0,79	0,76	4,2	1,5
	P	3,2	3,2	1,7	3,0	3,6	3,0	2,9	3,4	3,6	27	7,3
26	Y	0,025	0,025	0,024	0,024	0,026	0,024	0,024	0,026	0,026	0,070	0,019
	T	0,30	0,30	0,18	0,22	0,40	0,26	0,21	0,34	0,38	4,7	1,2
	P	7,7	7,7	4,7	5,8	9,6	6,7	5,4	8,4	9,2	137	28
27	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	—
	T	0,03	0,03	0,04	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	—
	P	0,75	0,75	0,89	1,4	0,74	0,79	0,74	0,74	0,76	0,92	—
28	Y	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	—
	T	0,05	0,03	0,04	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,40	—
	P	0,95	0,67	0,70	0,58	1,2	0,68	0,68	0,68	0,83	7,7	—
29	Y	0,040	0,064	0,062	0,063	0,049	0,058	0,057	0,055	0,050	0,020	0,022
	T	1,8	0,76	0,67	0,71	1,6	1,2	1,2	1,3	1,4	2,4	2,5
	P	53	22	20	21	46	34	36	38	42	70	69
30	Y	0,007	0,007	0,008	0,008	0,005	0,006	0,006	0,007	0,006	0,036	0,022
	T	0,08	0,08	0,05	0,05	0,13	0,08	0,08	0,08	0,10	2,2	1,3
	P	2,3	2,3	1,6	1,6	3,9	2,5	2,4	2,3	2,9	70	40
31	Y	0,021	0,017	0,017	0,018	0,019	0,017	0,017	0,018	0,019	0,027	0,024
	T	0,95	0,57	0,49	0,50	0,81	0,73	0,73	0,75	0,80	1,1	1,0
	P	27	16	14	14	23	20	21	21	22	32	29
32	Y	0,014	0,015	0,014	0,014	0,015	0,016	0,016	0,015	0,015	0,019	0,15
	T	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25	0,24	0,24	0,50	0,27
	P	6,7	6,7	6,6	6,6	6,7	7,1	7,1	6,7	6,7	15	7,6

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED-KIST	WIL-SON	NRTL			UNI-QUAC	UNIFAC	
							$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$	$\alpha = 0,47$		F	NP
33	Y	0,016	0,016	0,015	0,015	0,015	0,016	0,016	0,015	0,016	0,008	0,015
	T	0,23	0,24	0,19	0,19	0,21	0,23	0,23	0,22	0,22	0,76	0,35
	P	1,9	2,0	1,6	1,6	1,8	1,9	1,9	1,8	1,9	6,9	3,1
34	Y	0,008	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,013	0,017
	T	0,12	0,12	0,12	0,11	0,12	0,12	0,14	0,12	0,12	0,72	0,95
	P	3,4	3,4	3,5	3,3	3,4	3,4	4,0	3,3	3,4	21	28
35	Y	0,034	0,035	0,036	0,037	0,034	0,034	0,034	0,037	0,038	0,094	0,035
	T	0,55	0,58	0,09	0,09	0,15	0,50	0,40	0,11	0,19	3,8	0,64
	P	6,9	7,2	1,3	1,3	1,9	6,2	5,0	1,4	2,4	57	7,9
36	Y	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,015	0,018
	T	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,91	1,1
	P	0,52	0,55	0,52	0,61	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	11	13
37	Y	0,006	0,007	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,014	0,017
	T	0,07	0,09	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	1,2	1,4
	P	1,4	1,7	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,4	20	24
38	Y	0,005	0,004	0,004	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,014	0,018
	T	0,09	0,08	0,04	0,03	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,95	1,2
	P	2,2	1,9	0,9	1,0	2,2	2,1	2,1	2,1	2,2	23	29
39	Y	0,039	0,041	0,043	0,043	0,077	0,040	0,040	0,041	0,040	0,010	0,022
	T	0,90	0,85	0,71	0,70	1,8	0,90	0,92	1,1	0,96	2,1	1,7
	P	12	11	10	10	28	12	12	13	13	26	22
40	Y	0,030	0,031	0,034	0,034	0,071	0,030	0,030	0,031	0,031	0,012	0,022
	T	0,94	0,91	0,74	0,74	2,1	0,95	0,98	1,1	1,0	2,0	1,6
	P	18	17	15	15	46	18	18	20	19	35	30
41	Y	0,025	0,025	0,029	0,028	0,026	0,025	0,025	0,025	0,026	0,017	0,029
	T	1,0	0,99	0,73	0,78	1,2	1,0	1,1	1,2	1,1	2,1	1,6
	P	26	25	21	21	31	26	27	30	29	48	42
42	Y	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,005	—
	T	0,09	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,38	—
	P	2,2	0,77	0,74	0,75	0,76	0,78	0,76	0,76	1,1	9,1	—
43	Y	0,014	0,014	0,015	0,017	0,021	0,015	0,016	0,019	0,023	0,076	—
	T	0,42	0,41	0,43	0,49	0,74	0,43	0,45	0,52	0,92	5,0	—
	P	2,4	2,5	2,1	2,0	3,0	2,3	2,1	2,4	3,4	22	—
44	Y	0,017	0,018	0,019	0,019	0,020	0,016	0,016	0,015	0,023	0,076	—
	T	2,9	2,8	2,9	2,9	3,1	2,7	2,7	2,9	3,0	5,6	—
	P	82	79	81	82	87	75	76	81	86	17	—
45	Y	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,016	0,016
	T	0,06	0,06	0,02	0,02	0,04	0,06	0,06	0,05	0,05	0,50	0,21
	P	0,56	0,56	0,17	0,17	0,39	0,54	0,51	0,44	0,45	5,0	2,0
46	Y	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009	0,021	0,020
	T	0,06	0,06	0,03	0,02	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,86	0,68
	P	0,92	0,92	0,35	0,35	0,76	0,91	0,88	0,81	0,90	15	11
47	Y	0,030	0,030	0,030	0,030	0,029	0,029	0,029	0,029	0,030	0,047	0,039
	T	0,05	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	1,5	1,1
	P	1,4	1,3	1,2	1,2	1,5	1,3	1,4	1,4	1,4	42	33
48	Y	0,029	0,029	0,029	0,030	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,035	0,033
	T	0,14	0,13	0,12	0,12	0,22	0,13	0,14	0,17	0,17	1,6	0,66
	P	0,91	1,2	0,95	0,86	1,5	0,91	0,92	1,1	1,1	13	4,6

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
49	Y	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,012	0,012
	T	0,13	0,17	0,12	0,13	0,17	0,13	0,11	0,14	0,13	1,0	0,79
	P	0,69	0,84	0,63	0,67	0,79	0,67	0,60	0,68	0,64	4,4	3,5
50	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002	0,006	—
	T	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,07	0,32	—
	P	0,54	0,54	0,52	0,52	0,54	0,78	0,54	0,54	1,4	6,4	—
51	Y	0,014	0,014	0,012	0,012	0,013	0,014	0,013	0,013	0,013	0,014	0,014
	T	0,40	0,55	0,10	0,10	0,18	0,42	0,38	0,27	0,23	0,79	0,81
	P	1,3	1,9	0,36	0,36	0,56	1,4	1,3	0,90	0,72	2,1	2,1
52	Y	0,003	0,005	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004
	T	0,22	0,40	0,15	0,15	0,04	0,26	0,23	0,14	0,09	0,55	0,61
	P	1,6	3,0	1,1	1,1	0,35	1,9	1,7	1,1	0,65	3,5	4,0
53	Y	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	—
	T	0,32	0,32	0,29	0,29	0,32	0,31	0,32	0,32	0,38	0,84	—
	P	3,4	3,4	2,8	2,8	3,3	3,5	3,4	3,3	4,0	5,3	—
54	Y	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	—
	T	0,24	0,24	0,19	0,19	0,23	0,24	0,24	0,24	0,23	0,64	—
	P	3,2	3,2	2,7	2,7	3,1	3,2	3,2	3,1	3,2	4,9	—
55	Y	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	—
	T	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,43	—
	P	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	6,4	—
56	Y	0,010	0,010	0,011	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	—
	T	0,07	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,37	—
	P	1,6	1,6	1,2	1,2	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	8,9	—
57	Y	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,006	—
	T	0,07	0,05	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,32	—
	P	0,48	0,39	0,32	0,32	0,51	0,45	0,46	0,47	0,48	2,2	—
58	Y	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,011	—
	T	0,06	0,04	0,05	0,04	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,22	—
	P	0,59	0,42	0,47	0,34	0,64	0,54	0,55	0,57	0,59	2,1	—
59	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	—
	T	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,08	—
	P	0,71	0,61	0,64	0,60	0,75	0,67	0,68	0,69	0,71	1,1	—
60	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	—
	T	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,15	—
	P	0,71	0,78	0,70	0,70	0,78	0,72	0,72	0,72	0,71	2,6	—
61	Y	0,005	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,011	—
	T	0,08	0,07	0,07	0,07	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08	0,66	—
	P	1,7	1,7	1,6	1,6	1,9	1,7	1,7	1,7	1,7	15	—
62	Y	0,004	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002	0,009	—
	T	0,12	0,12	0,11	0,11	0,14	0,12	0,12	0,12	0,18	0,62	—
	P	2,7	2,7	2,4	2,4	3,1	2,7	2,7	2,7	3,9	14	—
63	Y	0,018	0,018	0,017	0,017	0,018	0,016	0,017	0,018	0,018	0,06	—
	T	0,13	0,13	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	4,5	—
	P	3,0	3,1	2,8	2,8	3,1	3,3	3,1	3,0	3,1	13	—
64	Y	0,009	0,009	0,005	0,005	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,005	—
	T	0,27	0,27	0,21	0,21	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,55	—
	P	6,5	6,5	5,2	5,2	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	13	—

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
65	Y	0,007	0,007	0,008	0,008	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,002	—
	T	0,23	0,22	0,15	0,15	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,50	—
	P	5,3	5,3	3,6	3,6	5,6	5,5	5,6	5,6	5,6	12,	—
66	Y	0,012	0,012	0,012	0,012	0,009	0,011	0,011	0,009	0,011	0,015	—
	T	0,17	0,17	0,16	0,16	0,26	0,19	0,18	0,24	0,17	0,41	—
	P	3,6	3,6	3,6	3,6	5,4	4,1	3,9	4,8	3,7	8,2	—
67	Y	0,016	0,016	0,016	0,016	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,019	—
	T	0,19	0,19	0,16	0,16	0,18	0,21	0,20	0,18	0,21	0,47	—
	P	4,7	4,7	4,2	4,2	4,5	5,2	5,0	4,6	5,2	12	—
68	Y	0,045	0,050	0,044	0,044	0,040	0,046	0,045	0,041	0,043	0,027	0,023
	T	0,30	0,42	0,29	0,29	0,31	0,31	0,29	0,29	0,27	0,78	1,5
	P	1,2	1,8	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	3,5	6,7
69	Y	0,011	0,020	0,011	0,017	0,015	0,012	0,011	0,010	0,011	0,045	0,027
	T	0,30	0,61	0,27	0,27	0,54	0,29	0,25	0,28	0,27	1,8	0,81
	P	8,8	19	7,9	7,9	17	9,1	7,7	8,3	8,4	55	24
70	Y	0,038	0,038	0,036	0,036	0,036	0,038	0,038	0,036	0,036	0,041	0,038
	T	0,33	0,50	0,17	0,17	0,20	0,37	0,32	0,22	0,22	0,60	0,45
	P	2,1	3,4	1,2	1,2	1,3	2,3	2,0	1,3	1,4	4,3	3,4
71	Y	0,024	0,024	0,016	0,016	0,024	0,024	0,024	0,024	0,020	0,025	0,043
	T	0,52	0,47	0,21	0,21	0,53	0,52	0,52	0,52	0,53	0,95	2,1
	P	6,6	3,4	2,6	2,6	6,7	6,2	6,3	6,4	7,2	11	22
72	Y	0,027	0,026	0,025	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,019
	T	0,38	0,37	0,27	0,27	0,39	0,36	0,36	0,37	0,38	0,52	1,8
	P	11	10	7,6	7,6	11	10	10	10	11	15	52
73	Y	0,020	0,021	0,023	0,023	0,021	0,021	0,021	0,021	0,020	0,020	0,022
	T	0,31	0,29	0,22	0,22	0,28	0,27	0,28	0,27	0,35	0,54	0,24
	P	7,7	7,2	5,4	5,4	7,0	6,8	6,8	6,9	8,6	14,	5,9
74	Y	0,054	0,054	0,050	0,050	0,051	0,054	0,054	0,054	0,054	0,053	0,052
	T	0,58	0,59	0,55	0,55	0,76	0,58	0,58	0,58	0,58	0,64	0,79
	P	5,2	5,4	4,7	4,7	6,4	5,3	5,2	5,2	5,2	5,6	6,4
75	Y	0,035	0,035	0,004	0,004	0,008	0,032	0,026	0,029	0,007	0,026	0,024
	T	1,0	1,0	0,07	0,07	0,15	0,91	0,74	0,96	0,22	0,81	0,78
	P	25	25	1,9	1,9	3,9	23	19	24	5,6	2,1	19
76	Y	0,033	0,036	0,026	0,026	0,016	0,032	0,029	0,020	0,015	0,029	0,023
	T	0,91	0,96	0,46	0,46	0,21	0,88	0,79	0,33	0,15	1,1	0,94
	P	2,8	3,0	1,5	1,5	0,65	2,7	2,5	1,1	0,36	3,1	2,7
77	Y	0,024	0,026	0,013	0,013	0,007	0,023	0,020	0,011	0,006	0,020	0,015
	T	0,70	0,77	0,32	0,32	0,15	0,67	0,60	0,29	0,09	0,61	0,51
	P	7,0	7,6	3,3	3,3	1,6	6,7	6,0	3,0	0,92	6,2	5,0
78	Y	0,042	0,046	0,026	0,026	0,046	0,041	0,038	0,024	0,012	0,035	0,026
	T	1,0	1,1	0,58	0,58	1,2	0,99	0,92	0,58	0,27	0,83	0,66
	P	4,0	4,3	2,3	2,3	4,6	3,9	3,6	2,3	1,1	3,5	2,7
79	Y	0,028	0,031	0,012	0,012	0,012	0,027	0,025	0,017	0,011	0,029	0,023
	T	0,81	0,92	0,34	0,34	0,32	0,80	0,73	0,48	0,26	0,88	0,65
	P	11	12	4,5	4,5	4,5	10	9,6	6,3	3,7	14	10
80	Y	0,008	0,009	0,006	0,006	0,005	0,008	0,007	0,005	0,006	0,016	0,009
	T	0,56	0,65	0,21	0,21	0,26	0,55	0,51	0,34	0,33	1,2	0,77
	P	9,6	12	4,0	4,0	4,5	9,6	8,8	6,2	5,6	23	14

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
81	Y	0,032	0,032	0,035	0,035	0,033	0,031	0,031	0,032	0,031	0,021	—
	T	0,83	0,84	0,68	0,68	0,73	0,86	0,83	0,76	0,84	1,1	—
	P	21	22	18	18	19	22	21	20	22	29	—
82	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,006	—
	T	0,51	0,51	0,37	0,37	0,37	0,49	0,46	0,39	0,50	3,2	—
	P	18	18	15	15	15	18	17	15	18	132	—
83	Y	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,007	—
	T	0,12	0,12	0,10	0,10	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,59	—
	P	1,1	1,1	1,0	1,0	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	6,8	—
84	Y	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	0,010	0,018	—
	T	0,13	0,12	0,08	0,08	0,13	0,10	0,10	0,11	0,43	1,2	—
	P	2,7	2,6	1,8	1,8	2,8	2,2	2,2	2,3	9,2	25	—
85	Y	0,011	0,011	0,011	0,011	0,007	0,009	0,009	0,034	0,009	0,001	—
	T	0,17	0,17	0,14	0,14	0,27	0,21	0,22	0,52	0,21	0,61	—
	P	3,9	3,9	3,2	3,2	6,3	4,9	5,1	12	4,8	13	—
86	Y	0,025	0,030	0,013	0,013	0,011	0,024	0,020	0,011	0,011	0,014	0,026
	T	0,63	0,80	0,30	0,29	0,17	0,61	0,51	0,21	0,17	0,34	0,79
	P	6,8	8,2	3,3	3,3	1,6	6,6	5,6	2,1	1,6	3,9	9,3
87	Y	0,018	0,020	0,009	0,009	0,010	0,017	0,015	0,010	0,011	0,014	0,021
	T	0,49	0,59	0,20	0,20	0,14	0,47	0,40	0,17	0,14	0,31	0,75
	P	11	14	4,5	4,5	2,7	11	9,2	3,7	2,8	7,5	19
88	Y	0,025	0,030	0,026	0,025	0,016	0,026	0,024	0,019	0,015	0,029	0,027
	T	0,83	0,88	0,85	0,85	0,80	0,84	0,83	0,81	0,83	1,1	1,2
	P	24	25	25	25	24	25	24	24	25	32	35
89	Y	0,022	0,024	0,018	0,017	0,015	0,021	0,020	0,019	0,016	0,028	0,026
	T	0,68	0,73	0,61	0,58	0,60	0,69	0,66	0,71	0,62	0,87	0,84
	P	14	15	12	12	12	14	13	15	13	17	17
90	Y	0,010	0,011	0,007	0,007	0,006	0,010	0,009	0,006	0,006	0,008	0,011
	T	0,49	0,49	0,07	0,07	0,09	0,46	0,39	0,11	0,11	0,30	0,55
	P	15	15	2,2	2,2	2,7	14	12	3,2	3,3	8,8	17
91	Y	0,017	0,024	0,011	0,011	0,005	0,018	0,015	0,008	0,004	0,019	0,033
	T	0,60	0,82	0,30	0,30	0,11	0,61	0,53	0,29	0,08	0,67	1,2
	P	3,0	3,9	1,6	1,6	0,58	3,0	2,7	1,5	0,41	3,6	4,7
92	Y	0,013	0,015	0,014	0,014	0,012	0,013	0,012	0,012	0,012	0,009	0,015
	T	0,15	0,21	0,14	0,14	0,24	0,13	0,13	0,17	0,25	0,52	1,1
	P	4,2	5,5	3,7	3,7	6,9	3,6	3,7	4,8	7,2	14	29
93	Y	0,006	0,006	0,003	0,003	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,010	—
	T	0,11	0,11	0,03	0,03	0,08	0,11	0,10	0,09	0,10	0,26	—
	P	1,1	1,1	0,29	0,29	0,82	1,1	1,0	0,89	0,96	2,9	—
94	Y	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,004	—
	T	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,30	—
	P	3,7	3,6	3,6	3,6	3,9	3,8	3,8	3,9	3,8	7,2	—
95	Y	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,007	0,006	0,011	—
	T	0,06	0,07	0,01	0,01	0,05	0,07	0,06	0,16	0,11	0,33	—
	P	0,83	0,92	0,20	0,20	0,80	0,85	0,85	1,8	1,2	5,0	—
96	Y	0,042	0,043	0,042	0,042	0,041	0,043	0,043	0,042	0,042	0,038	—
	T	0,27	0,27	0,27	0,27	0,65	0,26	0,26	0,27	0,27	1,2	—
	P	2,3	2,4	2,2	2,2	4,6	2,3	2,3	2,3	2,3	7,1	—

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
97	Y	0,009	0,013	0,005	0,004	0,004	0,009	0,007	0,002	0,004	0,024	0,008
	T	0,17	0,26	0,07	0,05	0,04	0,17	0,13	0,02	0,03	1,1	0,19
	P	0,94	1,4	0,44	0,30	0,21	0,93	0,73	0,12	0,16	6,5	1,1
98	Y	0,020	0,020	0,011	0,040	0,003	0,018	0,016	0,008	0,003	0,058	0,014
	T	0,59	0,62	0,8	1,5	0,03	0,54	0,44	0,16	0,04	2,9	0,56
	P	4,8	5,1	0,70	12	0,24	4,4	3,6	1,3	0,37	28	4,0
99	Y	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	—
	T	0,34	0,29	0,29	0,30	0,37	0,33	0,33	0,34	0,34	1,3	—
	P	5,2	4,7	4,2	4,2	5,5	5,1	5,1	5,2	5,2	19	—
100	Y	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	—
	T	0,05	0,05	0,02	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,38	—
	P	1,1	1,1	0,57	0,57	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	9,4	—
101	Y	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	—
	T	0,32	0,32	0,31	0,31	0,32	0,45	0,32	0,32	0,32	2,1	—
	P	9,9	9,8	8,7	8,7	10	12	9,9	10	9,9	63	—
102	Y	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,009	0,007	—
	T	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,12	0,10	—
	P	1,9	1,9	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	2,8	2,3	—
103	Y	0,008	0,009	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,011	—
	T	0,12	0,12	0,7	0,7	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11	0,34	—
	P	2,7	2,9	1,5	1,5	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	8,0	—
104	Y	0,008	0,009	0,009	0,009	0,007	0,008	0,008	0,007	0,008	0,008	0,022
	T	0,49	0,57	0,18	0,18	0,26	0,49	0,46	0,34	0,37	0,61	1,2
	P	8,6	11	3,5	3,5	4,4	8,7	8,1	6,0	6,1	8,1	20
105	Y	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	—
	T	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,19	0,22	0,04	—
	P	0,31	0,31	0,31	0,31	0,34	0,33	0,33	0,31	0,46	0,78	—
106	Y	0,014	0,015	0,011	0,014	0,012	0,014	0,014	0,013	0,013	0,012	0,014
	T	0,50	0,55	0,33	0,51	0,31	0,49	0,46	0,35	0,27	0,33	0,85
	P	6,0	6,5	4,0	6,0	3,7	5,9	5,5	4,2	3,2	3,9	11
107	Y	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,049	0,007
	T	0,22	0,39	0,17	0,17	0,17	0,25	0,24	0,21	0,19	4,2	0,58
	P	5,3	9,6	4,2	4,2	4,1	6,3	5,9	5,1	4,6	96	15
108	Y	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,005	—
	T	0,07	0,07	0,06	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,23	—
	P	1,5	1,5	1,3	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,6	5,3	—
109	Y	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,005	0,006	0,005	0,006	0,020	—
	T	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	0,09	0,03	2,3	—
	P	0,63	0,60	0,60	0,60	0,63	1,2	0,66	2,1	0,61	53	—
110	Y	0,026	0,026	0,001	0,001	0,021	0,022	0,014	0,027	0,014	0,016	0,033
	T	0,78	0,79	0,11	0,11	0,80	0,66	0,42	0,85	0,53	0,57	1,3
	P	15	15	2,2	2,2	15	13	8,2	11	9,5	11	25

Tabela 8
Sistemas binários utilizados

Sistema n.º	Sistema	T ou P	Ref.
1	Etanol/Benzeno	45°C	[6]
2	Etanol/Benzeno	750 mmHg	[6]
3	Etanol/Benzeno	55°C	[6]
4	Água/Fenol	75°C	[6]
5	Água/Fenol	56,3°C	[6]
6	<i>n</i> -Butanol/Água	760 mmHg	[4]
7	Água/ <i>n</i> -Butanol	760 mmHg	[22]
8	Água/ <i>n</i> -Butanol	767 mmHg	[22]
9	Benzeno/Furfural	760 mmHg	[21]
10	Metiletil cetona/Água	760 mmHg	[22]
11	Metiletil cetona/Água	760 mmHg	[4]
12	Etanol/Água	760 mmHg	[6]
13	Etanol/Água	40°C	[6]
14	Etanol/Água	60°C	[6]
15	<i>n</i> -Propanol/Água	760 mmHg	[6]
16	Água/Anilina	745 mmHg	[6]
17	Metanol/Benzeno	760 mmHg	[6]
18	Isopropanol/ <i>n</i> -Propanol	760 mmHg	[6]
19	Acetato de Etilo/Água	760 mmHg	[6]
20	Isobutanol/Água	760 mmHg	[4]
21	Etanol/Hexano	760 mmHg	[6]
22	Clorofórmio/Tetracloroeto de Carbono	760 mmHg	[6]
23	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	50°C	[6]
24	Etanol/Isopropanol	760 mmHg	[6]
25	Etanol/ <i>n</i> -Heptano	30°C	[6]
26	Etanol/ <i>n</i> -Heptano	70°C	[6]
27	Tetracloroeto de Carbono/Benzeno	760 mmHg	[6]
28	Tetracloroeto de Carbono/Ciclohexano	70°C	[6]
29	Metanol/ <i>n</i> -Propanol	760 mmHg	[6]
30	Metanol/Isopropanol	760 mmHg	[6]
31	Etanol/ <i>n</i> -Butanol	760 mmHg	[6] a)
32	Etanol/ <i>n</i> -Butanol	760 mmHg	[6] a)
33	Etanol/Acetato de Etilo	40°C	[6]
34	Etanol/Acetato de Etilo	760 mmHg	[6]
35	Etanol/ <i>n</i> -Heptano	50°C	[6]
36	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	60°C	[6]
37	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	70°C	[6]
38	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	80°C	[6]
39	Etanol/Tolueno	60°C	[6]
40	Etanol/Tolueno	70°C	[6]
41	Etanol/Tolueno	80°C	[6]
42	<i>n</i> -Hexano/ <i>l</i> -Hexeno	760 mmHg	[20]
43	Acetona/Água	25°C	[6]
44	Acetona/Água	760 mmHg	[6]
45	Acetona/Etanol	32°C	[6]
46	Acetona/Etanol	48°C	[6]
47	Acetona/Etanol	760 mmHg	[6]
48	Etanol/Água	50°C	[6]
49	Benzeno/Isopropanol	25°C	[6]
50	Metilciclohexano/Tolueno	100,02°C	[6]
51	Benzeno/ <i>n</i> -Butanol	25°C	[6]
52	Benzeno/ <i>n</i> -Butanol	45°C	[6]
53	Pentano-Tolueno	20°C	[11]
54	Pentano-Tolueno	30°C	[11]
55	Pentano-Tolueno	40°C	[11]
56	Hexano/Benzeno	760 mmHg	[11]

Tabela 8
Sistemas binários utilizados (cont.)

Sistema n.º	Sistema	T ou P	Ref.
57	Hexano/Benzeno	37°C	[11]
58	Hexano/Benzeno	40°C	[11]
59	Hexano/Benzeno	50°C	[11]
60	Hexano/Benzeno	60°C	[11]
61	Heptano/Tolueno	760 mmHg	[6]
62	Heptano/Tolueno	760 mmHg	[6]
63	Água/Ácido Acético	760 mmHg	[6]
64	Acetona/Clorofórmio	760 mmHg	[6]
65	Acetona/Clorofórmio	738 mmHg	[6]
66	Acetona/Hexano	45°C	[6]
67	Acetato de metilo/Ciclohexano	760 mmHg	[6]
68	<i>n</i> -Propanol/Água	40°C	[6]
69	Isopropanol/Água	760 mmHg	[6]
70	Benzeno/ <i>n</i> -Propanol	40°C	[6]
71	Metanol/Água	49,76°C	[6]
72	Metanol/Água	760 mmHg	[6]
73	Acetona/ <i>n</i> -Butanol	746 mmHg	[6]
74	Acetona/Isopropanol	25°C	[6]
75	Metanol/Hexano	45°C	[6]
76	<i>n</i> -Propanol/ <i>n</i> -Heptano	30°C	[23]
77	<i>n</i> -Propanol/ <i>n</i> -Heptano	60°C	[23]
78	Isopropanol/ <i>n</i> -Heptano	30°C	[23]
79	Isopropanol/ <i>n</i> -Heptano	60°C	[23]
80	<i>n</i> -Hexano/2-Butano	60°C	[7]
81	Pentanol/Acetona	760 mmHg	[6]
82	Ciclohexano/Anilina	119,3°C	[6]
83	Hexano/Clorobenzeno	65°C	[6]
84	Hexano/Clorobenzeno	759,8 mmHg	[6]
85	Benzeno/Tolueno	760 mmHg	[6]
86	Metanol/Benzeno	35°C	[6]
87	Metanol/Benzeno	55°C	[6]
88	Ciclohexano/Isopropanol	760 mmHg	[6]
89	Ciclohexano/Isopropanol	500 mmHg	[6]
90	Metanol/Tolueno	760 mmHg	[6]
91	Etanol/Tolueno	35°C	[6]
92	Clorofórmio/Metanol	760 mmHg	[6]
93	Acetonitrilo/Benzeno	45°C	[6]
94	Clorofórmio/Acetato Etilo	760 mmHg	[6]
95	Acetona/Benzeno	45°C	[6]
96	Pentano/Benzeno	16°C	[3]
97	Etanol/Benzeno	25°C	[19]
98	Etanol/Hexano	25°C	[19]
99	Benzeno/Fenol	70°C	[6]
100	Acetato Etilo/Benzeno	760 mmHg	[6]
101	Benzeno/Anilina	119,3°C	[6]
102	Benzeno/Clorofórmio	760 mmHg	[6]
103	Benzeno/Clorofórmio	760 mmHg	[6]
104	1-Hexeno/2-Butanol	60°C	[7]
105	1-Hexeno/ <i>n</i> -Hexano	60°C	[7]
106	Decano/1-Butanol	100°C	[10]
107	Benzeno/1-Butanol	760 mmHg	[13]
108	Tetracloroeto de carbono/Ciclohexano	760 mmHg	[18]
109	Tetracloroeto de Carbono/1-Hexeno	760 mmHg	[18]
110	Metanol/Ciclohexano	45°C	[12]

Observações: (a) Valores compilados por HÁLA *et al.* [6], correspondentes às referências [26] e [27], respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.S. ABRAMS, J.M. PRAUSNITZ, *J. AICHE*, **21**, 116 (1975).
- [2] G.S.G. BEVERIDGE, R.S. SCHECHTER, «*Optimization: Theory and Practice*», McGraw-Hill, New York (1970).
- [3] W.W. BOWDEN, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 296 (1966).
- [4] S.R.M. ELLIS, R.D. GARBETT, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 385 (1960).
- [5] A. FREDENSLUND, *et al.*, «*Vapour-Liquid Equilibria using UNIFAC*», Elsevier, Amsterdam (1977).
- [6] E. HALA, *et al.*, «*Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures*», Pergamon Press, London (1967).
- [7] D.O. HANSON, M. VAN WINKLE, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 319 (1967).
- [8] D.M. HIMMELBLAU, «*Applied nonlinear Programming*», McGraw-Hill, New York (1972).
- [9] S.S. JORGENSEN, *et al.*, *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.*, **18**, 714 (1979).
- [10] L.L. LEE, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 497 (1967).
- [11] I.P.C. LI, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 492 (1972).
- [12] S. MADHAVAN, *Chem. Eng. Svi.*, **21**, 465 (1966).
- [13] R.S. MANN, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 502 (1963).
- [14] K. NAGAHAMA, *et al.*, *J. Chem. Eng. Japan*, **4**, 1 (1971).
- [15] J.M. PRAUSNITZ, «*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*», Prentice-Hall Inc., London (1969).
- [16] R.C. REID, *et al.*, «*The Properties of Gases and Liquids*», 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1975).
- [17] H. RENON, *et al.*, «*Calcul sur Ordinateur des Equilibres liquide-Vapeur et Liquide-Liquide*», Ed. Technip., Paris (1971).
- [18] A.J. RODGER, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 362 (1969).
- [19] V.C. SMITH, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 391 (1970).
- [20] Y.S. SURYANARA, J. VAN WINKLE, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 7 (1966).
- [21] T. THORNTON, *J. App. Chem.*, **1**(1), 61 (1951).
- [22] J. TIMMERMANS, «*Physico-Chemical Constants of Binary Systems*», Interscience, New York (1960).
- [23] H.C. VAN NESS, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 217 (1967).
- [24] L.A. VERHOYE, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1903 (1970).
- [25] D.J. WILDE, C.S. BEIGHTLER, «*Foundations of Optimization*», Prentice-Hall Inc., N.J. (1967).
- [26] S. BRUNJES, M.J.P. BOGART, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 255 (1943).
- [27] L.R. HELLWIG, M. VAN WINKLE, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 624 (1953).

ABSTRACT

Vapour-liquid equilibria: correlation of binary data

Results are presented for the correlation of 110 binary systems vapour-liquid data using the Nelder-Mead and Davidon-Fletcher-Powell optimization methods, six objective functions and eight activity coefficients-composition equations based on semi-empirical models.

EZZAT MOHAMED ZAYED
 MOHAMED ALI ELSAYED KHALIFA
 SAID AHMED GHOZLAN
 MOHAMED HILMY ELNAGDI *

Department of Chemistry
 Faculty of Science
 Cairo University
 Giza, A.R. EGYPT



CHEMICAL BEHAVIOUR OF 2-AMINO-4-H-PYRAN

2-Amino-3,5-dicyano-4,6-diphenyl-4-H-pyran (III) was synthesized via the action of malononitrile on α -cyanoketone I. Compound III reacted with acetic anhydride to yield the pyrano-pyrimidine derivative VI. 3,5-Dicyano-2,4,6-triphenyl-pyridine (X) was the only isolable product on treatment of III with formamide. On the other hand, the pyrano-[2,3:5',6']-pyrazolo [1,5-a] pyrimidine derivative XII could be obtained when III was treated with 5-amino-3-methyl-4-phenylpyrazole.

1 — INTRODUCTION

In previous work[1], we have reported that α -cyanoketone I reacted with malononitrile to yield the Michael type adduct II.

However, QUINTEIRO *et al*[2,3] have reported later that I reacted with malononitrile under almost the same conditions to yield the isomeric 2-amino-3,5-dicyano-4,6-diphenyl-4-H-pyran (III). In order to establish whether structure II or isomeric III was formed on reaction of I with malononitrile and also because of interest in the chemistry of cyclic β -enamines[4,5], it occurred to us of value to investigate the chemical behaviour of this reaction product. Thus, it has been found that I reacts with malononitrile to yield an adduct, the ¹H-n.m.r., i.r. and analytical data for which indicated that it has the cyclic structure III.

Compound III reacted with acetic anhydride to yield a product for which structure IV, V or VI seemed possible (cf. Chart 1). The cyclic structure IV could be excluded based on i.r. spectrum which revealed only one cyano band at 2220 cm⁻¹. If this product has structure IV it would exhibit another absorption band in the range observed for the enamine III. The benzoxazine structure V was

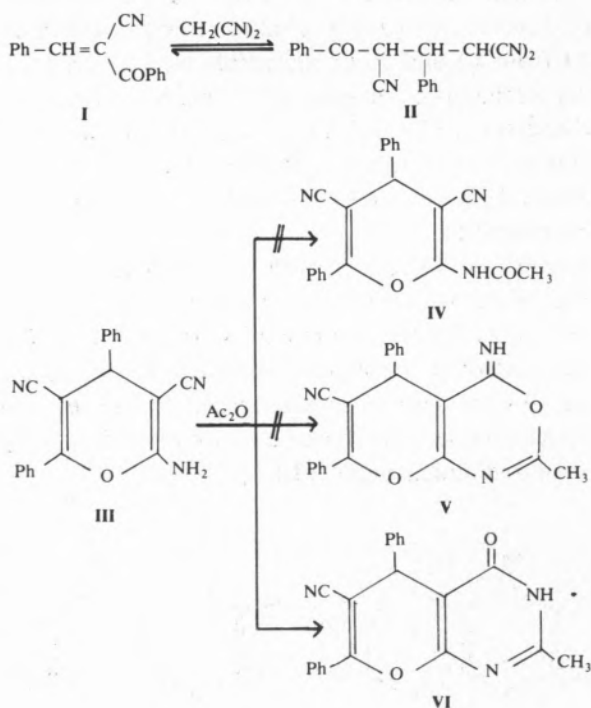


Chart 1

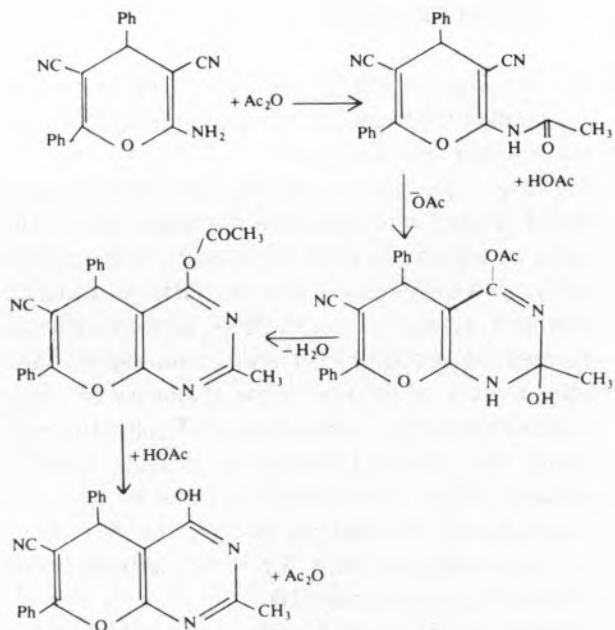
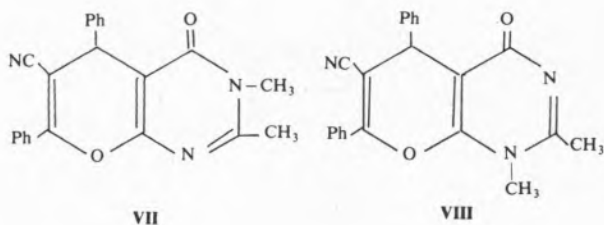


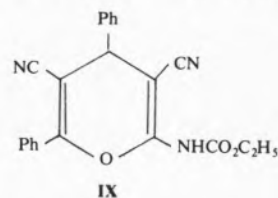
Chart 2

also eliminated based on the stability of the reaction product towards reagents reported to effect ready cleavage of benzoxazine rings[6,7]. Thus, the reaction product was recovered unaffected after treatment with aniline at 160° C or on heating with ethanolic hydrochloric acid. Structure **VI** was thus established for the reaction product. The formation of **VI** from **III** and acetic anhydride may proceed via the mechanism demonstrated in chart 2. However, conversion of **IV** which may form **VI** via oxazine **V** and its rearrangement or intermediate formation of amide derivative and elimination of water can not be overlooked.

Compound **VI** reacted with methyl iodide to yield the *N*-methyl derivative. Two possible isomeric structures for this compound were suggested (Cf. structures **VII** and **VIII**). Structure **VII** was established for the reaction product based on IR spectrum which revealed absorbance at much lower frequency than that anticipatable **VIII**[8].



Compound **III** reacted with ethoxycarbonyl isothiocyanate to yield the ethoxycarbonylamino derivative **IX**. The formation of **IX** from this reaction finds parallelism to the reported acylation of amines on treatment with the same reagents[9,10].



In contrast to the reported formation of fused pyrimidines on treatment of heterocyclic β -enamino esters with formamide, **III** reacted with formamide to yield 3,5-dicyano-2,4,6-triphenylpyridine **X**. The formation of this product may be assumed to proceed via decomposition of **III** to yield **I** by a reversal of the Michael addition.

Compound **I** then undergoes ylidenic bond cleavage by the effect of the media to yield benzoylacetonitrile which then condenses with **I** to yield a Knoevenagel type condensation product. The later reacts with formamide to yield the end product as shown in chart 3. This mechanism finds parallelism to the reported reaction of α,β -unsaturated ketones with benzoylacetonitrile in presence of acetamide to yield cyanopyridine derivatives[11].

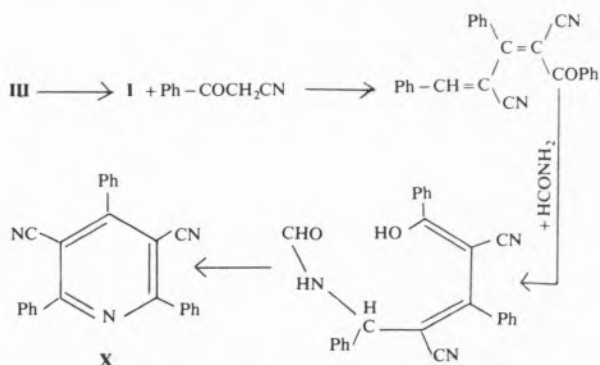


Chart 3

Similar to the reported behaviour of cyclic β -enamino nitriles towards the action of 5-amino-4-phenylpyrazole (**XI**)[4,5], compound **III** reacted with 3-methyl-4-phenyl-5-aminopyrazole (**XIa**) to yield the pyrano-[2,3:5',6']-pyrazolo[1,5-a] pyrimidine derivative **XII**. However, when **III** was treated with **XIb**, a product of molecular formula

$C_{25}H_{16}N_4$ was obtained. The same product was obtained on treatment of α -cyanoketone **II** with the same reagent under the same conditions. Structure **XIII** was thus suggested for this reaction product. The formation of **XIII** from **III** and **XIb** may be assumed to proceed via decomposition of **III** under the reaction conditions to yield **I** and **II**. The aminopyrazole adds to the activated double bond of **I** followed by cyclization via elimination of water. However, it seems quite possible that **I** first condenses with the exocyclic amino function in **XIb** to yield the Schiff base which then cyclizes via addition to the double bond (Cf. chart 4). The different chemical behaviour of compound **XIa** and **XIb** towards compound **III** can be rationalised in terms of the pronounced difference in basicity (pK_{a_s} , 4.2 and 5.2 for **XIa** and **XIb** respectively)[12]. However, other factors (*c. a.* the thermodynamic control) can not be ruled out. This subject is now under investigation.

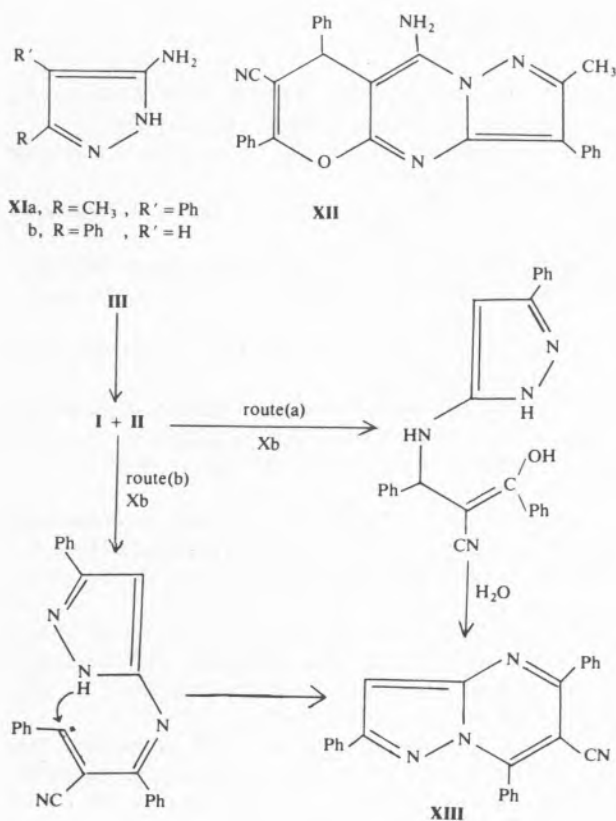


Chart 4

2 — EXPERIMENTAL

All melting points are uncorrected. i.r. spectra were measured (KBr) on a Pye-Unicam SP 1000. ¹H-n.m.r. were measured in DMSO on a Varian A 60 MHz using TMS as internal standard and chemical shifts are expressed as δ ppm.

2-Amino-3,5-dicyano-4,6-diphenyl-4-H-pyran (**III**)

To a solution of 6.6 g (0.1 mole) malononitrile in absolute ethanol (100 ml), α -cyanoketone (0.1 mole) and 1 ml of piperidine was added. The reaction mixture was boiled for 8 hours, then evaporated in vacuo. The remaining product was triturated with water and the resulting solid product was collected by filtration.

Compound **III** formed colourless crystals from ethanol, m.p. 168° C, yield 50%, i.r.: 1670 cm⁻¹ (NH₂), 2220 and 2210 cm⁻¹ (two conj. cyano groups), 3460, 3360 cm⁻¹ (NH₂), ¹H-n.m.r., 4.66 (s, 1H, pyran 4H), 6.22 (s, 2H, NH₂) and 7.33 ~ 7.90 (m, 10H, aromatic CH).

$C_{19}H_{13}N_3O$ Calcd.: C, 76.2; H, 4.4; N, 14.0%;
 Found: C, 76.3; H, 4.3; N, 14.1%.

3-Cyano-2,4-diphenyl-6-methyl-4,5-dihydropyrano [2,3-d] pyrimidine (**VI**)

A solution of **III** (5 g) in acetic anhydride (50 ml) was heated under reflux for 4 hours, the solvent was then concentrated to quarter its original volume and left to cool, the solid product that separated on standing was collected by filtration. Compound **VI** formed colourless crystals from dioxane, m.p. 285° C, yield 49%, i.r.: 1660-1670 cm⁻¹ (CO), 2220 cm⁻¹ (conj. CN), 2500-3300 cm⁻¹ (conjugately shielded NH), ¹H-n.m.r., 2.11 (s, 3H, CH₃), 4.66 (s, 1H, pyran 4H), 7.3-7.9 (m, 10H, aromatic CH) and 12.5 (s, 1H, NH).

$C_{21}H_{15}N_3O_2$ Calcd.: C, 73.9; H, 4.4; N, 12.3%;
 Found: C, 73.5; H, 4.5; N, 12.0%.

3-Cyano-6,7-dimethyl-2,4-diphenyl-4,5-dihydropyrano [2,3-d] pyrimidine (**VII**)

To a solution of 3.4 g of **VI** (0.01 mole) in acetone (100 ml), 3 g of potassium carbonate and 2.1 g of methyl iodide (0.015 mole) were added. The reaction mixture was refluxed for 3 hours, evaporated

till near dryness and then poured onto water. The resulting solid product was collected by filtration and washed well with water. Compound **VII** formed colourless crystals from ethanol-dioxane mixture, m.p. 238° C, yield 65%, i.r.: 1640 cm⁻¹ (C=C), 1665 cm⁻¹ (CO), 2950 cm⁻¹ (CH₃).
C₂₂H₁₇N₃O₂ Calcd.: C, 74.4; H, 4.8; N, 11.8%; Found: C, 74.1; H, 5.0; N, 12.2%.

3,5-Dicyano-4,6-diphenyl-2-ethoxycarbonylamino-4-H-pyran (**IX**)

To a solution of ethoxycarbonyl isothiocyanate (prepared from 0.1 mole of NH₄SCN and the appropriate quantity of ethylchloroformate as has been previously described[13] in 50 ml of dry dioxane. Compound **III** (3 g) was added, the reaction mixture was heated for 10 hours, evaporated under vacuo and the reaction product was collected by filtration.

Compound **IX** formed yellow crystals from dioxane, m.p. 160° C, yield 54%, i.r.: 1670 cm⁻¹ (CO), 2200, 2220 cm⁻¹ (two conj. cyano groups), 2980, 2940 and 2860 cm⁻¹ (CH, CH₂ and CH₃), 3200 and 3400 cm⁻¹ (NH).

C₂₂H₁₇N₃O₃ Calcd.: C, 71.1; H, 4.6; N, 11.3%; Found: C, 70.9; H, 4.4; N, 10.9%.

3,5-Dicyano-2,4,6-triphenylpyridine (**X**)

A solution of **III** (3 g) in formamide (20 ml) was heated under reflux for one hour. The reaction mixture was cooled, diluted with water and the solid product that separated was filtered.

Compound **X** formed pale yellow crystals from dilute dioxane, m.p. 214° C, yield 80%, i.r.: 2220 cm⁻¹ (CN).

C₂₅H₁₅N₃ Calcd.: C, 84.0; H, 4.2; N, 11.7%; Found: C, 83.6; H, 4.4; N, 12.0%.

5-Amino-3-cyano-8-methyl-2,4,7-triphenyl-4-H-pyran-[2,3:5',6']-pyrazolo [1,5-a] pyrimidine (**XII**)

To a solution of **III** (0.1 mole) in pyridine was added **XIa** (0.1 mole) and the reaction mixture was heated under reflux for 10 hours. The resulting solution was then evaporated, triturated with dilute HCl and the resulting solid was filtered.

Compound **XII** formed brownish red crystals from dioxane, m.p. > 300° C, yield 52%, i.r.: 1620 cm⁻¹ (C=C), 1640 cm⁻¹ (NH₂), 2240 cm⁻¹ (CN), 3360, 3490 cm⁻¹ (NH₂).

C₂₉H₂₁N₅O Calcd.: C, 76.5; H, 4.6; N, 15.4%; Found: C, 76.2; H, 4.8; N, 15.4%.

6-Cyano-2,5,7-triphenyl-4,5-dihydropyrazolo [1,5-a] pyrimidine (**XIII**)

Compound **XIII** was obtained on reaction of **III** and **XIb** following the same procedure for the synthesis of **XII**.

Compound **XIII** formed yellow crystals from ethanol, m.p. 265° C, yield 51%, i.r.: 2240 cm⁻¹ (CN).

C₂₅H₁₆N₄ Calcd.: C, 80.6; H, 4.3; N, 15.1%; Found: C, 80.5; H, 4.3; N, 15.0%.

Received 20.May.1982

REFERENCES

- [1] M. H. ELMAGDI, N. M. ABED, M. R. H. ELMOGHAYAR, D. H. FLEITA, *Indian J. Chem.*, **14b**, 422 (1976).
- [2] M. QUINTEIRO, C. SEOANE, J. L. SOTO, *Tetrahedron Letters*, 1835 (1977).
- [3] M. QUINTEIRO, C. SEOANE, J. L. SOTO, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 57 (1978).
- [4] M. H. ELNAGDI, H. WAMHOFF, *Chem. Letters*, 495 (1981).
- [5] M. H. ELNAGDI, H. WAMHOFF, *J. Heterocycl. Chem.*, (1981) in Press.
- [6] A. TOMISCK, B. E. CHRISTENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1701 (1948).
- [7] A. BRUYLANTS, E. F. DEMEICIS, "Cleavage of the carbon-nitrogen double bond" in "The chemistry of carbon-nitrogen double bond", S. Patai (Ed.), J. Wiley and Sons, N. Y. (1970), p. 465.
- [8] J. H. LISTER, "Current views on some physicochemical aspects of purines" in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, Ed. Academic Press, N. Y. (1979), vol. **24**.
- [9] J. A. GAUTIER, M. MIOCQUE, C. C. FARNoux, "Preparation and synthetic uses of amidines", in "The chemistry of amidines and imidates", S. Patai (Ed.), J. Wiley and Sons, N. Y. (1975), p. 337.
- [10] M. H. ELNAGDI, S. M. FAHMY, M. R. H. ELMOGHAYAR, E. M. KANDEEL, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 61 (1979).
- [11] W. ZECHER, F. KRQHNE, *Chem. Ber.*, **94**, 690 (1961).
- [12] M. H. ELNAGDI, unpublished work.
- [13] I. B. DOUGLASS, F. B. DAINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1408 (1934).



A ESTRUTURA DO RADICAL ALILO E SEUS IÕES

1 — INTRODUÇÃO

Num artigo anterior [1] estudou-se o problema da separabilidade σ - π para o caso da ligação dupla do etileno, por meio de um cálculo com interacção de configurações para os quatro electrões da ligação carbono-carbono, com o fim de verificar até que ponto constitui uma boa aproximação tratar as funções de onda para os vários estados como o produto de uma função σ e de uma função π .

Em outro local [2,3] o estudo foi generalizado para o radical alilo; neste artigo retoma-se o problema do radical alilo e completa-se com a aplicação ao catião e ao anião, considerados respectivamente como sistemas de 3, 2 e 4 electrões π e, naturalmente, de 4 electrões σ . São calculadas algumas quantidades mensuráveis como as energias de transições electrónicas, o potencial de ionização e a afinidade electrónica do radical alilo e as densidades atómicas de spin.

Finalmente, estuda-se a possibilidade de representar os estados fundamentais e os estados excitados de menor energia das várias espécies por meio de estruturas MO, VB e NPSO simples.

2 — MÉTODO DE CÁLCULO

A geometria usada para o cálculo [3] é consistente com uma analogia com a molécula do benzeno e é dada na fig 1. Isto parece razoável tendo em consideração os dados de complexos metálicos; por exemplo, no complexo $(C_3H_3PdCl)_2$ [4], o ângulo das ligações carbono-carbono é $119,8^\circ \pm 0,91^\circ$ e as distâncias carbono-carbono mais próximos são $1,357 \pm 0,0153 \text{ \AA}$ e $1,395 \pm 0,0153 \text{ \AA}$.

Foi utilizado um conjunto mínimo de orbitais atómicas tipo Slater com expoente $\zeta = 1,625$, i.e. orbitais $2p\pi$ e orbitais híbridas localizadas sp^2 nos três centros e dirigidas para o carbono vizinho (Tabela 1).

As orbitais atómicas $2p\pi$ foram combinadas em orbitais moleculares ϕ' e as orbitais híbridas sp^2 foram combinadas em orbitais moleculares θ' , segundo as representações irredutíveis do grupo de simetria C_{2v} do radical alilo. Como os integrais de sobreposição são considerados explicitamente, as orbitais moleculares ϕ' e θ' , embora mutuamente ortogonais, não são ortogonais entre si; para se obterem orbitais moleculares ortogonais usou-se o processo de ortogonalização simétrica de LOWDIN [5],

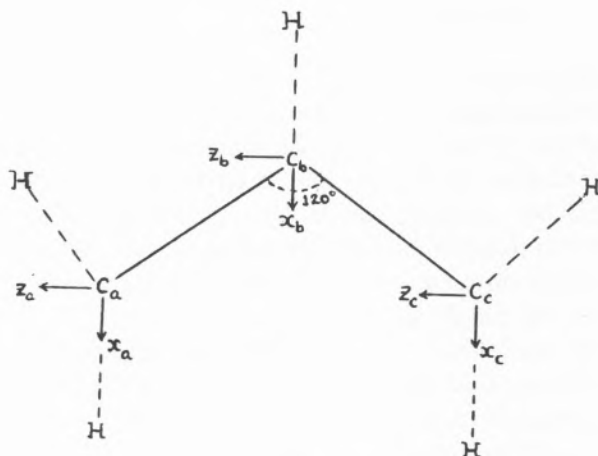


Fig. 1

Geometria do radical alilo usada para o cálculo

utilizada sobre as orbitais híbridas sp^2 e não sobre as orbitais atômicas, uma vez que este processo parece minimizar os erros [8].

Os integrais de penetração tricêntricos são calculados do mesmo modo:

$$\langle u_k | \phi_i \phi_j \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \{ \langle u_k | \phi_i \phi_i \rangle + \langle u_k | \phi_j \phi_j \rangle \}$$

Em todo o cálculo foi usada a aproximação de GOEP- PERT-MAYER e SKLAR [9] para os integrais de cerne monocêntricos.

No que diz respeito à interação de configurações podem fazer-se algumas simplificações usando a

Tabela 1

Definição das funções espaciais e de spin

 $C_a - C_b - C_c$

$\sigma_a, \sigma_b, \sigma'_b, \sigma_c$ orbitais híbridas (STO) sp^2 nos carbonos a, b, c π_a, π_b, π_c orbitais 2p perpendiculares ao plano da molécula	Funções de spin
$\phi_1 = 0,42322 (\pi_a + \pi_c) + 0,61371 \pi_b$ $\phi_2 = 0,71934 (\pi_a - \pi_c)$ $\phi_3 = 0,60605 (\pi_a + \pi_c) - 0,86777 \pi_b$	$S_0 = (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha)$ $S_1 = (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \beta) - (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha, \alpha)]$ $S_2 = (1/\sqrt{6}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \beta) - 2(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha) + (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha, \alpha)]$ $S_3 = (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta)$ $S_4 = (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) - (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)]$ $S_5 = (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) + (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)]$ $S_6 = (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta)$ $S_7 = (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) - (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)]$ $S_8 = (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) + (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)]$
$\theta_1 = 0,28312 (\sigma_a + \sigma_c) + 0,43605 (\sigma_b + \sigma'_b)$ $\theta_2 = 0,47988 (\sigma_a - \sigma_c) + 0,33670 (\sigma_b - \sigma'_b)$ $\theta_3 = 1,02355 (\sigma_a + \sigma_c) - 1,07594 (\sigma_b + \sigma'_b)$ $\theta_4 = 0,98419 (\sigma_a - \sigma_c) - 0,92288 (\sigma_b - \sigma'_b)$	

independentemente sobre as orbitais ϕ' e θ' . As orbitais moleculares finais, ϕ e θ , ortogonais e normalizadas, são dadas na Tabela 1.

Os integrais de penetração bicêntricos de Coulomb e híbridos foram calculados por fórmulas deduzidas pelo autor [6]; os integrais bielectrônicos tricêntricos foram calculados pela fórmula de MULLIKEN [7]:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_l \rangle &= \\ &= \frac{1}{4} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \langle \phi_k | \phi_l \rangle \{ \langle \phi_i \phi_i | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_k \rangle + \\ &+ \langle \phi_i \phi_i | \frac{1}{r} | \phi_l \phi_l \rangle + \\ &+ \langle \phi_j \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_k \rangle + \langle \phi_j \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_l \phi_l \rangle \} \end{aligned}$$

teoria dos grupos. No caso do radical alilo o estado fundamental tem simetria A_2 , e as transições electrónicas conhecidas correspondem a configurações que pertencem a B_1 [10]. Portanto, não é preciso considerar configurações com um número par de electrões π e um número ímpar de electrões σ , uma vez que as orbitais moleculares π pertencem a B_1 ou A_2 , enquanto que as orbitais moleculares σ pertencem a A_1 ou B_2 :

$$\left. \begin{array}{l} \pi \text{ par } A_2 \text{ ou } B_1 \\ \sigma \text{ ímpar } A_1 \text{ ou } B_2 \end{array} \right\} \sigma \times \pi \rightarrow A_1 \text{ ou } B_2$$

Portanto, bastará considerar configurações com 1, 3 ou 5 electrões π ; como a interacção de configurações depende das energias relativas das configura-

Tabela 2

Comparação dos valores calculados e experimentais das energias das transições electrónicas para o radical alilo

Transição	Este cálculo	L.-Higgins, Pople	Experimental
${}^2A_2 - {}^2B_1$	1,823	2,74	—
${}^2A_2 - {}^2B_1$	9,099	5,29	5,51
${}^2A_2 - {}^2A_2$	11,489	7,74	—
${}^2A_2 - {}^4A_2$	3,486	3,97	—

ções, parece razoável desprezar as configurações que correspondem a mais do que uma dupla excitação. Raciocínio idêntico pode fazer-se para o anião e para o catião.

3 — ALGUMAS PROPRIEDADES MENSURÁVEIS

3.1 — TRANSIÇÕES ELECTRÓNICAS DO RADICAL ALILO

Os resultados obtidos neste cálculo são comparados na Tabela 2 com os de LONGUET-HIGGINS e POPLE [11], usando integrais semi-empíricos e incluindo apenas electrões π , e com os resultados experimentais de CALLEAR e LEE [10].

A banda de absorção experimental referida na literatura pode identificar-se com a segunda transição calculada ${}^2A_2 - {}^2B_1$ ($\psi_0\psi_2$) que se prevê ser forte, uma vez que a primeira transição ${}^2A_2 - {}^2A_1$ ($\psi_0\psi_1$) deve ser fraca, como decorre imediatamente do cálculo dos momentos de transição.

CALLEAR e LEE [10] referem uma progressão vibracional que associam com a vibração α (C-H); reparando na análise populacional dada na Tabela 3, vê-se que para o estado excitado ψ_2 há uma acumulação de carga positiva nos carbonos terminais e de carga

negativa no carbono central; os electrões das ligações (C-H) tenderão assim a mover-se no sentido dos carbonos terminais, o que será acompanhado por uma variação do comprimento da ligação (C-H).

O valor calculado para a energia da transição ${}^2A_2 - {}^2B_1$ é 9,099 eV sendo o valor experimental 5,51 eV e o valor semi-empírico 5,22 eV.

3.2 — O POTENCIAL DE IONIZAÇÃO E A AFINIDADE ELECTRÓNICA

A partir do cálculo com interacção de configurações, obtem-se os seguintes valores para o potencial de ionização e para a afinidade electrónica do radical alilo:

$$\text{P.I.} = 10,10 \text{ eV}$$

$$\text{A.E.} = - 1,51 \text{ eV}$$

Se os cálculos forem repetidos sem interacção de configurações obtem-se:

$$\text{P.I.} = 9,91 \text{ eV}$$

$$\text{A.E.} = - 1,68 \text{ eV}$$

Tabela 3

Análise populacional para o estado fundamental e os dois estados excitados de menor energia para o sistema do radical alilo

Estado	População atómica		População de sobreposição		População atómica global	
	$C_a = C_c$	C_b	(ab) = (bc)	(ac)	$C_a = C_c$	C_b
ψ_0	0,898	0,797	0,208	-0,009	0,997	1,005
ψ_1	1,015	0,963	0,006	-0,006	1,015	0,969
ψ_2	0,923	1,107	0,018	0,010	0,937	1,125

O resultado obtido para o potencial de ionização é bastante bom quando comparado com os valores experimentais 8,16 [13], 8,4 [13] e 9,05 eV [13].

Porém, o valor previsto para a afinidade electrónica parece ter o sinal errado.

3.3 — A MATRIZ DENSIDADE DE SPIN PARA O RADICAL ALILO

A função de onda para o estado fundamental do radical alilo pode ser usada para determinar as matrizes de densidade de spin atómica e molecular, definidas por Mc CONNELL [14].

A matriz de densidade de spin molecular é:

$$\bar{\rho} = \begin{bmatrix} 0,0520 & 0 & 0,2009 \\ 0 & 0,9373 & 0 \\ 0,2009 & 0 & 0,0106 \end{bmatrix}$$

e a matriz de densidade de spin atómico é

$$\rho = \begin{bmatrix} 0,6012 & 0,0089 & -0,3687 \\ 0,0089 & -0,1864 & 0,0089 \\ -0,3687 & 0,0089 & 0,6012 \end{bmatrix}$$

Isto corresponde a uma concentração total de momento angular de spin nos átomos a, b, c igual a 1,0160 e a uma concentração de $-0,0160$ na região

de sobreposição. A região de sobreposição a-c corresponde a $-0,0248$ e cada uma das regiões a-b e a-c corresponde a $0,0043$.

Os valores experimentais são $\rho_{aa} = \rho_{cc} = 0,589$ e $\rho_{bb} = -0,178$ [15]; portanto, este cálculo reproduz bem a densidade de spin negativa no átomo de carbono central.

3.4 — COMENTÁRIOS AOS RESULTADOS OBTIDOS

O valor calculado para a energia da transição ${}^2A_2 - {}^2B_1$ é 9,099 eV sendo o valor experimental 5,51 eV e o valor semi-empírico 5,22 eV.

O valor calculado para a diferença de energia entre os dois estados 2B_1 (ψ_1 e ψ_2) é de 7,276 eV, estando o estado 2B_1 de menor energia 1,823 eV acima do estado fundamental. O cálculo semi-empírico dá para estas separações de energia 2,55 e 2,74 eV, respectivamente. Portanto, a razão principal para o valor demasiado elevado previsto para a transição observada deriva da separação de energias demasiado elevada obtida para os dois estados 2B_1 . Esta separação de energia é devida, fundamentalmente, ao integral bielectrónico $\langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r} | \phi_3 \phi_4 \rangle$ o qual é certamente reduzido em cálculos semi-empíricos, como acontece com o de Longuet-Higgins e Pople.

Tabela 4
Desenvolvimento das orbitais moleculares π em termos das orbitais atómicas para os estados fundamentais do radical alilo, anião e catião

Catião								
aa.S	bb.S	cc.S	ab.S	ac.S	ba.S	bc.S	ca.S	cb.S
0,009	0,258	0,009	0,310	0,194	0,310	0,310	0,194	0,310
Radical								
aab.S'	aac.S'	bba.S'	bbc.S'	cca.S'	ccb.S'	acb.S'	abc.S'	bca.S'
-0,105	-0,108	0,207	-0,207	0,108	0,105	0,299	-0,586	0,299
Anião								
aabb.S''	aacc.S''	bbcc.S''	aabc.S''	aacb.S''	bbac.S''	bbca.S''	ccab.S''	ccba.S''
0,061	0,150	0,061	0,308	-0,308	-0,356	0,356	0,308	-0,308

S = (α, β)

S' = (α, β, α)

S'' = ($\alpha, \beta, \alpha, \beta$)

Tabela 5
Desenvolvimento das orbitais moleculares π em termos das orbitais atômicas para os estados excitados de menor energia do radical alilo, anião e catião

Catião									
aa.S	bb.S	cc.S	ab.S	ac.S	ba.S	bc.S	ca.S	cb.S	
0,072	—	-0,072	0,489	—	0,489	-0,489	—	-0,489	1B_2
—	—	—	-0,253	0,348	0,253	-0,253	-0,348	0,253	3B_2
Radical									
aab.S'	aac.S'	bba.S'	bbc.S'	cca.S'	ccb.S'	acb.S'	abc.S'	bca.S'	
-0,040	0,052	0,133	0,133	0,052	-0,040	0,650	—	-0,650	2B_1
0,312	0,259	-0,492	-0,492	0,259	0,312	0,087	—	-0,087	3B_1
Anião									
aabb.S''	aacc.S''	bbcc.S''	aabc.S''	aacb.S''	bbac.S''	bbca.S''	ccab.S''	ccba.S''	
0,140	—	-0,140	0,480	-0,480	—	—	-0,480	0,480	1B_2
—	—	—	-0,272	-0,272	0,521	0,521	-0,272	-0,272	3B_2

S = (α, β)
S' = (α, β, α)
S'' = ($\alpha, \beta, \alpha, \beta$)

Portanto, um método semi-empírico corrige artificialmente o erro de correlação permitindo obter para algumas propriedades valores melhores do que os obtidos por meio de cálculos mais complexos. Porém, as funções de onda semi-empíricas não são necessariamente de "melhor qualidade" no sentido em que os valores que serão obtidos para propriedades diferentes das que dependem de uma diferença de energias podem ser extremamente grosseiros. Por exemplo, os resultados obtidos neste artigo conduzem correctamente a uma densidade de spin negativa no carbono C₂ do radical alilo, ao contrário do que seria obtido com um cálculo semi-empírico simples.

4 — REPRESENTAÇÕES EM TERMOS DE ESTRUTURAS SIMPLES, MO, VB E NPSO

Um dos objectivos do presente trabalho é avaliar até que ponto é possível utilizar estruturas simples para a representação do estado fundamental e dos estados excitados de espécies orgânicas simples como o radical alilo e os seus iões. Com este fim, as funções de onda obtidas anteriormente por interac-

ção de configurações foram desenvolvidas em termos das orbitais atômicas na parte respeitante às orbitais moleculares π (Tabelas 4 e 5).

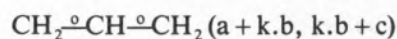
4.1 — OS ESTADOS FUNDAMENTAIS

CATIÃO ALILO

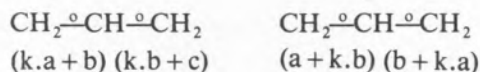
Definindo as funções de onda do mesmo modo que HIRST e LINNETT [17] obtem-se uma sobreposição S = 0,998 entre os resultados dos dois cálculos

$$S = \langle \psi(\text{presente cálculo}) | \psi(\text{Hirst e Linnett}) \rangle$$

O facto saliente é o de serem muito pequenos os termos em (a, a) e (c, c). Uma estrutura MO simples não dará uma boa representação por exigir contribuições iguais para os termos (a,a) e (a,c), enquanto que uma estrutura VB não conterà o termo em (a, c). Uma estrutura NPSO da forma:



não conterà os termos (a, a) e (c, c) e corresponde a uma boa representação. Alternativamente, poderá considerar-se um híbrido das estruturas.



com $k = 0,2$ para se obter uma boa sobreposição das funções.

ANIÃO ALILO

A sobreposição com o resultado de HIRST e LINNETT [17] é agora $S = 0,994$.

O facto mais saliente é serem pequenos os termos em (a, a, b, b) e (b, b, c, c). Uma estrutura MO simples dará igual peso aos termos (a, b, b, c) e (a, a, b, b) que são, respectivamente, o maior e o menor. Uma estrutura VB não contém o maior termo (a, b, b, c), mas uma estrutura NPSO



dará uma boa representação por não conter o termo (a, a, b, b).

RADICAL ALILO

Obtem-se neste caso uma sobreposição $S = 0,984$ com o resultado de HIRST e LINNETT [17].

Uma estrutura MO simples atribuirá pesos iguais a (a, b, c) e a (a, a, b) que são, de novo, o maior e o menor termos. Uma representação VB a partir dos híbridos:



não conterà o termo (a, a, b) e dará assim uma boa representação. Uma representação NPSO a partir dos híbridos:



dará os termos em proporções determináveis e pode ser ajustada de modo a que (a, a, b) seja o termo menor. Por exemplo, $(a + k.b, b + k.c, c)$ e $(a, k.a + b, k.b + c)$ com $k < 1$ dará como termo maior (a, b, c) e como termo menor (a, a, b) com (b, b, c) e (a, c, c) intermédios, o que concorda com os resultados do cálculo completo.

4.2 — OS ESTADOS EXCITADOS

CATIÃO ALILO

A sobreposição entre a função de onda obtida neste cálculo e a referida em [17] é $S = 0,998$ para o estado $^1\text{B}_2$ e $S = 0,990$ para o estado $^3\text{B}_2$.

O estado $^1\text{B}_2$ pode representar-se por $(a + k.b)(a + k.b) - (c + k.b)(c + k.b)$ com $k \approx 6$ que corresponde a híbridos da forma:



enquanto o estado $^3\text{B}_2$ pode representar-se por $(a + k.b)(k.b + c) - (c + k.b)(k.b + a)$ com $k \approx 0,8$ e corresponde a



resultados estes de acordo com LINNETT e SOVERS [16].

ANIÃO ALILO

As sobreposições são agora $S = 0,498$ para o estado $^1\text{B}_2$ e $S = 0,996$ para o estado $^3\text{B}_2$.

O estado $^1\text{B}_2$ pode representar-se por $a(a + k.b)(k.b + c)c - (a + k.b)(a + k.b)cc$ com $k \approx 1/3$ o que corresponde a estruturas da forma:



enquanto que o estado $^3\text{B}_2$ se pode representar por $a(a + k.b)(k.b + c)c$ com $k \approx 2$ o que corresponde a:



RADICAL ALILO

Obtem-se $S = 0,996$ para $^2\text{B}_1$ e $S = 0,979$ para o segundo estado $^2\text{B}_1$ de maior energia.

O primeiro estado $^2\text{B}_1$ pode ser representado a partir dos híbridos:



enquanto que para o segundo estado se usam os híbridos:



5 — CONCLUSÃO

Os resultados do cálculo com interacção de configurações mostram que a separabilidade σ - π é uma aproximação válida nas presentes condições de cálculo, uma vez que nenhuma configuração correspondendo a uma permuta de electrões entre os sistemas σ e π contribui com coeficientes significativos para uma descrição completa dos sistemas de menor energia.

Por argumentos de simetria demonstra-se que não há interacção possível com configurações que envolvem uma única excitação $\sigma \rightarrow \pi$, pelo que as únicas configurações com as quais há interacção são as que correspondem a excitações duplas, mas então terão energia demasiado alta para originarem uma interacção significativa, sendo esta a principal razão para os resultados obtidos.

Porém os valores obtidos para as densidades de spin nos átomos de carbono são melhores do que os obtidos com um cálculo análogo, mas incluindo apenas os electrões π . Isto parece sugerir que embora não contribuindo directamente para as densidades de spin, o sistema σ origina uma alteração das quantidades relativas das diferentes contribuições π do que resultam os melhores valores calculados.

Finalmente, a discussão dos resultados obtidos em termos de estruturas simples mostra que em geral uma representação com estruturas NPSO conduz a melhores resultados que as estruturas MO ou VB.

Recebido 19.Outubro.1981

REFERÊNCIAS

- [1] A. AMARAL, J. W. LINNETT, C. T. WILLIAMSON, *Theoret. chim. acta*, **16**, 249 (1970).
- [2] A. AMARAL, "XXIX Congresso Luso Espanhol para o Progresso da Ciência", Lisboa, 1970.
- [3] A. AMARAL, *Rev. Port. Quím.*, **12**, 210 (1970).
- [4] A. E. SMITH, *Acta Cryst.*, **18**, 331 (1965).
- [5] P. O. LOWDIN, *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
- [6] A. AMARAL, "Ph. D. Thesis", Cambridge, 1968.
- [7] R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys. (Paris)*, **46**, 497 (1949).
- [8] R. POLAK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 3091 (1966).
- [9] M. GOEPPERT-MAYER, A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, **6**, 645 (1938).
- [10] A. B. CALLEAR, H. K. LEE, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 308 (1968).
- [11] H. C. LONGUET-HIGGINS, J. A. POPLE, *Proc. Phys. Soc.*, **68**, 591 (1955).
- [12] J. FRANKLIN, H. E. LUMPKIN, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1073 (1971).
- [13] F. P. LOSSING, K. U. INGOLD, I. H. S. HENDERSON, *J. Chem. Phys.*, **22**, 621 (1954).
- [14] H. M. MC CONNELL, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1188 (1958).
- [15] A. T. AMOS, S. G. DAVISON, *Mol. Phys.*, **10**, 261 (1966).
- [16] J. W. LINNETT, O. SOVERS, *Disc. Faraday Soc.*, **35**, 58 (1963).
- [17] D. M. HIRST, J. W. LINNETT, *J. Chem. Soc.*, 1035 (1962).

ABSTRACT

A configuration interaction treatment has been carried out for the 4 σ electrons of the bonds of the allyl radical, anion and cation, using a minimal Slater type orbital basis set. Alternative formulations in terms of simple VB, MO and NPSO structures are discussed and the validity of the σ - π separability approximation is examined. The values obtained for the energies of the electronic transitions, for the ionization potential and the electron affinity and for the atomic spin densities are compared with the experimental values and discussed.



THE ELECTROSTATIC MOLECULAR POTENTIAL FOR IMIDAZOLE

The protonation process of the imidazole molecule is studied by the electrostatic molecular potential method. Calculations are made at different levels of approximation within the CNDO/2 method. Conclusions are drawn on the validity of this method for the study of protonation processes.

1 — INTRODUCTION

There has been a steady increase in the use of the methods of Quantum Mechanics for studying molecules with pharmacological activity. Most of the applications deal with the conformational and electronic requirements that a set of drugs must exhibit when interacting with a receptor, in order to display pharmacological activity.

The conformational space of a set of drugs with similar molecular structure and linked to the same receptor must be examined in order to find out the active conformation shared by this family of drugs [1].

The electronic structure requirements are established by drawing correlations between the pharmacological activity and some molecular parameters, such as bond orders, atomic charge densities, free valency indices, etc. However, the results obtained are not very trustworthy, both because it is difficult to get reliable pharmacological data and because some rather crude approximations are made when the methods of Quantum Mechanics are used for calculations on large molecules [2]. There is an alternative way for studying the electronic structure requirements which is based on the electrostatic molecular potential, i.e., the molecular wave function is used to calculate the electrostatic potential created around the molecule by the nuclei and the electronic distribution. Within the LCAO-MO approximation, the electrostatic potential created by a molecule at point \underline{r}_i of space is given by [3]:

$$V(\underline{r}_i) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} - \sum_{r,s} P_{rs} \int \frac{\chi_r(\underline{r}_i) \chi_s(\underline{r}_i)}{r_{il}} d\underline{r}_i \quad (1)$$

where Z_{α} is the effective nuclear charge of atom α , P_{rs} is the density matrix element related to AO's χ_r and χ_s and $r_{i\alpha}$, r_{il} are the distances to point \underline{r}_i of the nucleus α and of the mono-electronic charge density $\chi_r(\underline{r}_i) \chi_s(\underline{r}_i)$.

The energy of interaction between the molecular charge distribution and a charge q placed at \underline{r}_i may be evaluated from (1) as:

$$E(\underline{r}_i) = qV(\underline{r}_i) \quad (2)$$

The calculation of the energy of interaction between a drug and its receptor — simulated by a set of point charges adequately located — will be very

easy within this approximation, as the calculation of $V(\underline{r}_i)$ depends only on monocentric integrals. However, as equation (1) refers to an unperturbed charge distribution, $E(\underline{r}_i)$ given by (2) is only the first order energy of interaction between the molecule and the charge q , because all the other contributions to E — namely from polarization, charge transfer and deformation of the molecular geometry — which increase as the charge approaches the molecule, are neglected within this approximation.

With this work we intend to make an evaluation of the accuracy of the electrostatic potential method (within the framework of the CNDO/2 approximation) for the calculation of the energy of interaction between a molecule and a point charge.

2 — THE MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIAL [4]

i) Within the CNDO/2 approximation [5] all the nuclear attraction integrals depending on the overlap of different AO's are neglected, while all the other integrals are approximated as:

$$V_{H,ir} = V_{HA} = \gamma_{HA} \quad (3)$$

where γ_{HA} is the Coulomb repulsion integral between s type AO's centered on the hydrogen atom H and atom A. The interaction between a molecule and a proton is evaluated as:

$$E_H = \sum_A \left[\frac{Z_A}{R_{HA}} - P_{AA}(ns\ 1s | \frac{1}{R_{HA}} | ns\ 1s) \right] \quad (4)$$

where P_{AA} is the atomic charge density on A, $n=1$ if A is a hydrogen atom, or $n=2$ if A is a first row atom, and the summation extends over all the atoms of the molecule.

ii) Another possibility is to calculate the nuclear attraction integrals, V_{HA} , between s orbitals (in order to maintain the rotational invariance) instead of using the γ approximation. E_H is given by

$$E_H = \sum_A \left[\frac{Z_A}{R_{HA}} - P_{AA}(ns | \frac{1}{R_{HA}} | ns) \right] \quad (5)$$

iii) Alternatively, all the bicentric nuclear attraction integrals are calculated exactly;

E_H is given by (6) where P_{rr} is the density matrix element for orbital r on atom A:

$$E_H = \sum_A \left[\frac{Z_A}{R_{HA}} - \sum_{r \in A} P_{rr}(r | \frac{1}{R_{HA}} | r) \right] \quad (6)$$

All the terms containing the density matrix elements P_{rs} are neglected, as they have no physical meaning within the CNDO/2 approximation [6].
iv) All the above approximations use a CNDO/2 density matrix built from coefficients taken as Slater orbital coefficients, despite the fact that a ZDO approximation has been used. However, the CNDO coefficients \underline{C}^λ may be deorthogonalized by means of a Löwdin transformation [7]:

$$\underline{C}^x = \underline{S}^{-1/2} \underline{C}^\lambda \quad (7)$$

and a density matrix \underline{P}^x can be built from the new coefficients:

$$\underline{P}^x = \underline{S}^{-1/2} \underline{P}^\lambda \underline{S}^{-1/2} \quad (8)$$

where \underline{P}^λ is the CNDO/2 density matrix.

As the bicentric contributions are no longer zero, all the nuclear attraction integrals are retained for the calculation of the electrostatic potential:

$$E_H = \sum_A \frac{Z_A}{R_{HA}} - \sum_{r,s} D_{r,s}^x(r | \frac{1}{R_{HA}} | s) \quad (9)$$

$D_{r,s}^x$ being Mulliken's density matrix [6]:

$$\left. \begin{aligned} D_{rr}^x &= P_{rr}^x \\ D_{rs}^x &= 2P_{rs}^x S_{rs} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

3 — ASSESSMENT OF THE METHOD

The protonation of a molecule, besides changing its geometry, will give rise to a large polarization of its electronic charge. At small distances there will be also some charge transfer towards the proton. However, as none of these effects are accounted for by the electrostatic potential method, its application to a protonation process may be questioned.

In order to test the method at the level of a CNDO/2 approximation, some calculations were made for the system imidazole-proton which

performs a very important role in biological systems [8]. Three kinds of calculations were made:

- i) Calculations with geometry optimization for several interatomic distances N_8-H (fig. 1) in order to evaluate the influence of the approaching proton on the geometry and charge distribution of the molecule.
- ii) Calculations without geometry optimization, in order to evaluate the effect of protonation on the charge distribution of the molecule.
- iii) Calculation of the molecular electrostatic potential around the molecule; this is equivalent to the calculation of the first order energy of interaction between the molecule and the proton, thus neglecting the effects of polarization, charge transfer to the proton and changes of the molecular geometry.

The results of these calculations will provide an assessment of the validity of the electrostatic potential method at the level of a CNDO/2 approximation for studying the protonation of molecules.

4 — RESULTS

4.1 — CALCULATIONS WITH GEOMETRY OPTIMIZATION

The calculated geometry for imidazole (fig. 1) is in very good agreement with the experimental geometry obtained by SHERIDAN *et al* [9].

The calculated values of the total charge densities and of the π charge densities are given in Table 1, together with the values found in the literature. An analysis of the values obtained for the nitrogen atoms leads to the conclusion that the total charge distribution is dominated by the polarization of the σ electrons in such a way that both nitrogen atoms behave as electron acceptors, although the pyridinic nitrogen (N_8) is a π acceptor and the pyrrolic nitrogen (N_9) is a π donor.

All the carbon atoms are weak π acceptors (KONSKI *et al* [14] with a STO-3G basis set *ab initio* calculation have obtained a value of 1.607 for the C_6 π density, but this value appears to be grossly exaggerated and is in disagreement with all the other published values). Carbon 5 is consistently found to be an electron donor, but carbons 6 and 7 are found to be weak electron donors in some of the calculations and weak electron acceptors in other calculations; however, all the values are very similar (3.92-4.08 for carbon 6 and 3.95-4.10 for carbon 7).

The hydrogen atoms 2 and 3 are found to be electron donors and the hydrogen atoms 1 and 4 are very weak electron acceptors (charge densities 1.01); however, all the values found in the literature foresee that all the hydrogen atoms are electron donors.

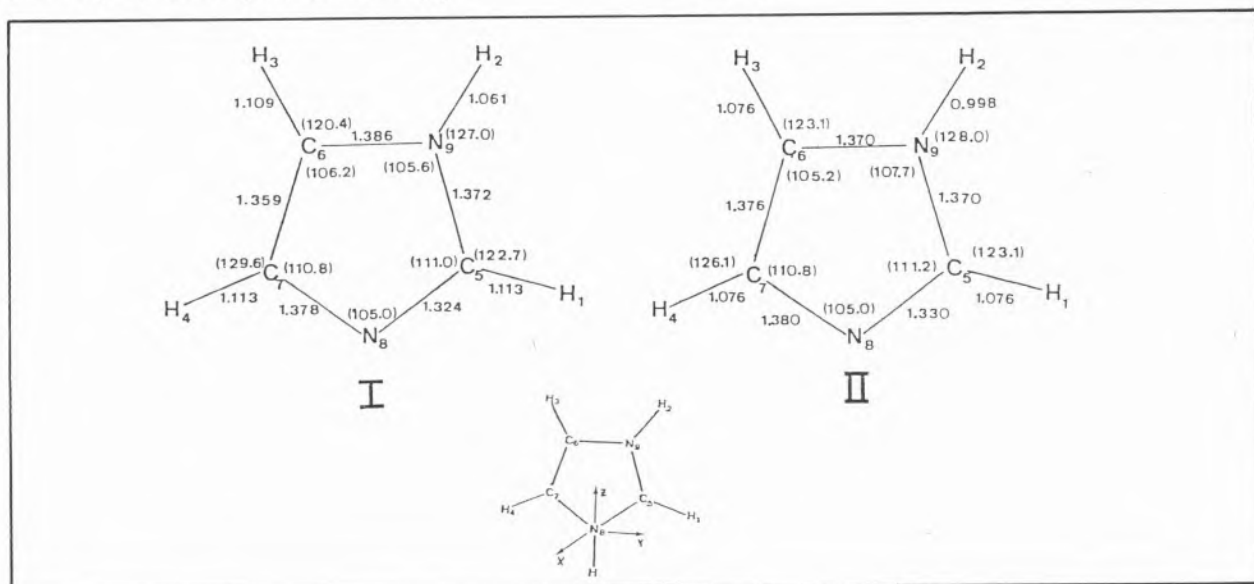


Fig. 1

Bond lengths (in Å) and bond angles (inside brackets) for imidazole. The calculated results obtained with geometry optimization (I) are compared against the experimental values (II) obtained by Sheridan *et al* [9] using rotational spectroscopy

Table 1
Imidazole-Electronic densities

	Method of calculation	Total densities									
		Atom									
		N ₈	N ₉	C ₅	C ₆	C ₇	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	
This calculation	CNDO	5.195	5.091	3.851	3.984	3.966	1.011	0.893	0.999	1.010	
Konski <i>et al</i> [10]	<i>ab initio</i> (STO-3G)	5.269	5.312	3.881	3.887	4.019	0.914	0.766	0.920	0.931	
Konski <i>et al</i> [10]	<i>ab initio</i> (4-31G)	5.548	5.880	3.659	3.916	3.951	0.772	0.608	0.773	0.795	
Berthier <i>et al</i> [11]	CNDO	5.159	5.842	3.915	4.026	4.059	0.782	0.624	0.788	0.799	
Roche <i>et al</i> [12]	CNDO	5.26	5.07	3.98	4.08	4.10	0.90	0.77	0.96	0.92	

π electronic densities

	Method of calculation	Atom				
		N ₈	N ₉	C ₅	C ₆	C ₇
		This calculation	CNDO	1.175	1.615	1.022
Konski <i>et al</i> [10]	<i>ab initio</i> (STO-3G)	1.129	1.996	1.108	1.607	1.141
Konski <i>et al</i> [10]	<i>ab initio</i> (4-31G)	1.201	1.643	0.998	1.092	1.066
Fischer <i>et al</i> [13]	CNDO	1.142	1.651	1.037	1.072	1.094

4.2 — THE EFFECT OF PROTONATION ON THE MOLECULAR PARAMETERS

The changes of some molecular parameters as a proton approaches the pyridinic nitrogen (N₉) are given in Table 2. It can be seen that protonation decreases the strength of the N₉-H₂ bond, as there is an increase of its bond length. The total electronic charge density and the π electronic charge density at the pyrrolic nitrogen both decrease with protonation, but the σ electronic charge density increases; this means that the protonation of the pyridinic nitrogen will increase both the π donating and the σ accepting capacities of the

pyrrolic nitrogen, but as the π effect is more pronounced, the net effect is an increase of the accepting capacity. This shows that the protonation of the pyridinic nitrogen has a marked influence on the behaviour of the other nitrogen.

The energy minimum for the imidazole-proton system was found by optimizing the coordinates of all the atoms and gives the following coordinates for the proton: Z_H = -1.065 Å, Y_H = 0.005 Å; this means that the proton approaches the nitrogen atom along a direction that is slightly displaced towards the pyrrolic nitrogen relative to the bisecting line of the C₅-N₈-C₇ angle (fig. 1).

Table 2
Change of some of the molecular parameters of imidazole with the distance N₉-H (with geometry optimization)

R _{N₉-H} (Å)	E _{Total} (eV)	ΔE (eV)	R _{N₉-H₂} (Å)	P _{N₉}	P _{N₉} ^{π}	P _{N₉} ^{σ}	P _{H₂}
0.800	-1304.629	-9.875	1.066	5.027	1.488	3.539	0.799
0.900	-1308.003	-13.249	1.066	5.028	1.492	3.537	0.790
1.000	-1309.412	-14.658	1.066	5.029	1.494	3.535	0.791
1.025	-1309.548	-14.794	1.066	5.029	1.494	3.535	0.791
1.045	-1309.560	-14.846	1.066	5.030	1.494	3.535	0.791
1.065	-1309.617	-14.863	1.066	5.030	1.495	3.535	0.792
1.150	-1309.368	-14.614	1.066	5.030	1.496	3.534	0.793
1.250	-1308.498	-13.744	1.066	5.032	1.503	3.529	0.794
∞	-1294.754	0	1.061	5.091	1.615	3.475	0.893

4.3 — CALCULATIONS WITHOUT GEOMETRY OPTIMIZATION

The changes of some molecular parameters of imidazole as a proton approaches the pyridinic nitrogen N_8 along the direction defined above, are given in Table 3 for calculations without geometry optimization.

Table 3

Changes of some of the molecular parameters of imidazole with the distance N_8-H (without geometry optimization)

$R_{N_8-H}(\text{\AA})$	$\Delta E(\text{eV})$	P_{N_9}	$P\pi_{N_9}$	$P\sigma_{N_9}$
0.700	-3.276	5.040	1.508	3.532
0.900	-13.189	5.036	1.502	3.534
1.000	-14.535	5.042	1.515	3.527
1.025	-14.725	5.042	1.516	3.526
1.045	-14.733	5.042	1.516	3.526
2.000	-2.074	5.074	1.554	3.520
∞	0	5.091	1.615	3.475

When these values are compared against those obtained with geometry optimization, it becomes obvious that the results are very similar for the same N_8-H distance; it is also important to notice that the positions of the energy minimum, calculated with and without geometry optimization, are almost coincident and that the value of the minimum only differs by 0.130 eV.

This result means that without appreciable loss of accuracy we can use the calculations without geometry optimization, thus saving quite a large amount of computer time.

4.4 — CALCULATIONS OF THE MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIAL

The electrostatic potential created by an imidazole molecule was calculated using approximations i) to iii) from paragraph 2 and the results are given in figs. 2 to 4. The results are qualitatively rather similar and the most important differences, from a quantitative point of view are the location and the value of the minimum (Table 4).

As the method of calculation becomes more sophisticated the minimum of the potential becomes more negative but, in any case, far less negative than the minimum obtained by CNDO2/CFF [15]

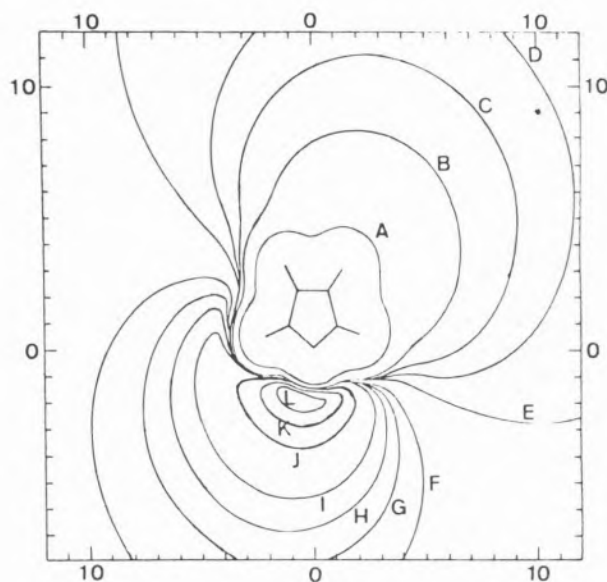


Fig. 2

The electrostatic molecular potential for imidazole; approximation 1 Contour values in eV; distances in \AA .
 0.70(A); 0.10(B); 0.05(C); 0.03(D); 0.01(E)
 -0.03(F); -0.05(G); -0.07(H); -0.10(I); -0.20(J)
 -0.30(K); -0.40(L)

(even with the most favourable approximation the value obtained is only 8% of the CNDO2/CFF value); this is a direct consequence of neglecting the polarization of the electronic cloud and the

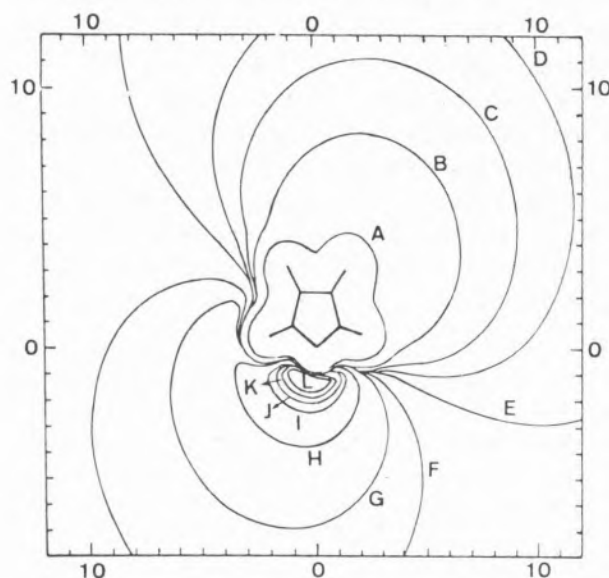


Fig. 3

The electrostatic molecular potential for imidazole; approximation 2 Contour values in eV; distances in \AA .
 0.70(A); 0.10(B); 0.05(C); 0.03(D); 0.01(E);
 -0.03(F); -0.07(G); -0.20(H); -0.40(I); -0.50(J);
 -0.60(K); -0.70(L)

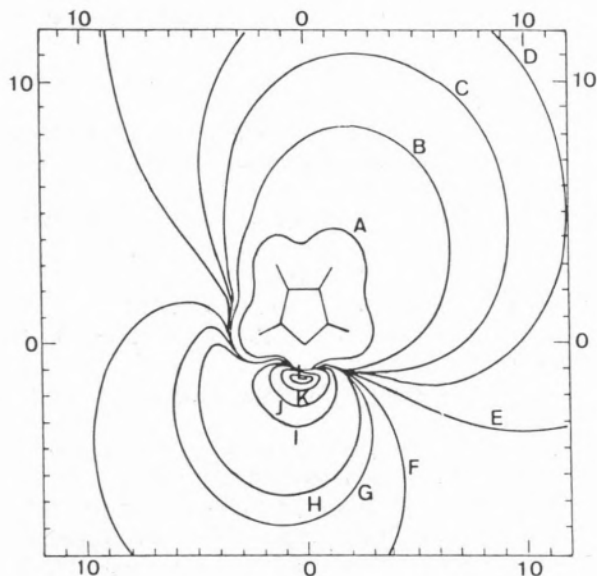


Fig. 4

The electrostatic molecular potential for imidazole; approximation 3. Contour values in eV; distances in Å.

0.70(A); 0.10(B); 0.05(C); 0.03(D); 0.01(E);
 -0.03(F); -0.07(G); -0.10(H); -0.30(I); -0.50(J);
 -0.80(K); -1.00(L)

Table 4

Minimum of the interaction energy for the system imidazole-proton and its location relative to the pyridinic nitrogen

Approximation	Y_{N_8-H} (Å)	Z_{N_8-H} (Å)	E(eV)
1	-0.60	-2.00	-0.48
2	-0.60	-1.25	-0.88
3	0.00	-1.25	-1.18
CNDO2/CFF	0.005	-1.065	-14.863

charge transfer to the proton; there will be also some minor effects from geometry changes.

The first two approximations also give a direction of approach of the proton lying to the left of the bisecting line of the $C_5-N_8-N_7$ angle, in disagreement with the CNDO2/CFF results. However, the results of the third approximation agree fairly well with the CNDO2/CFF results. In fig. 5 the energy of interaction for the system imidazole-proton is plotted against the distance N_8-H along the line containing N_8 and a point of coordinates ($Y_{N_8-H} = 0.005$ Å; $Z_{N_8-H} = -1.065$ Å). It can be seen that none of the approximations reproduces the CNDO/2 results close to the N_8 atom; however, for distances over 3 Å all

the results are similar because, at large distances, the main contribution for the interaction energy becomes purely electrostatic.

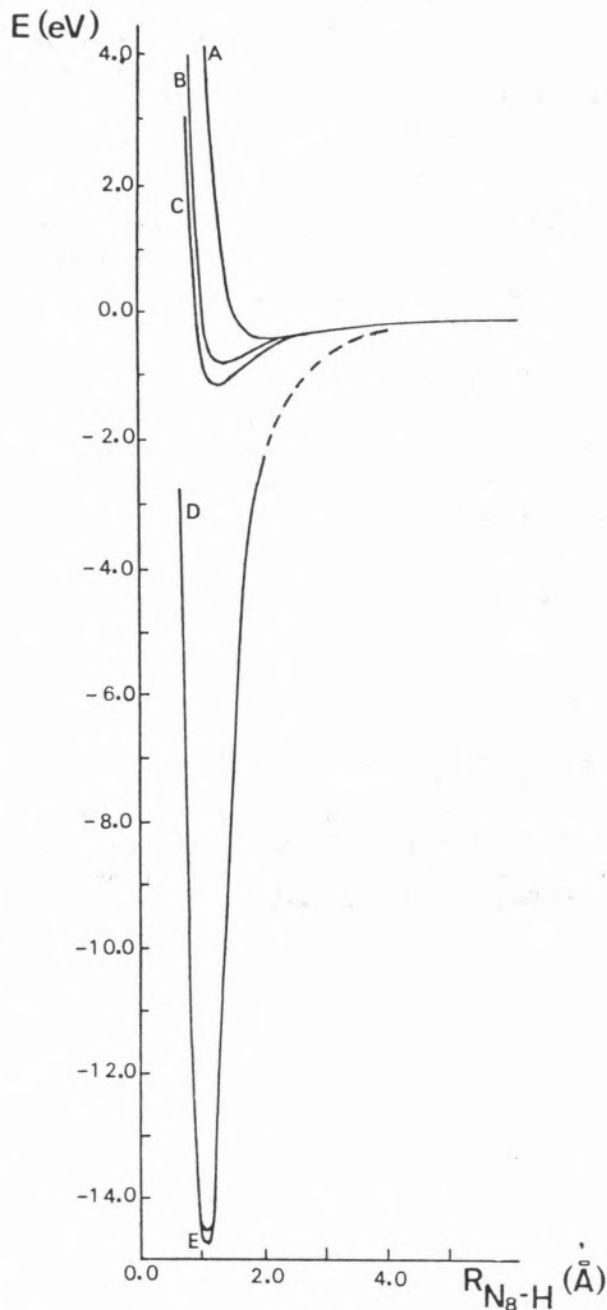


Fig. 5

The change of the energy of interaction imidazole-proton with the N_8-H distance.

- A — Electrostatic potential — approximation 1
- B — Electrostatic potential — approximation 2
- C — Electrostatic potential — approximation 3
- D — CNDO/2 calculations without geometry optimization
- E — CNDO/2 calculations with geometry optimization

5 — CONCLUSIONS

The results may be summarized as follows:

i) The main contributions to the protonation process are given by the electrostatic interaction and by the polarization of the electronic cloud. As the distance increases the effect of polarization becomes negligible. Geometry changes have only a minor effect.

ii) Approximations i) and ii) are not reliable, even from a qualitative point of view, because they don't give the right direction of approach for the proton.

iii) Approximation iii) (if not very good from a quantitative point of view) at least will give qualitatively reasonable results, mainly near the pyridinic nitrogen, the most important region in the protonation process.

Received 22 January 1982

REFERENCES

- [1] W. G. RICHARDS, *Quantum Pharmacology*, Butterworths, London (1977).
- [2] Z. SIMON, *Quantum Biochemistry and Specific Interactions*, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent (1976).
- L. B. KIER, *Molecular Orbital Theory in Drug Research*, Academic Press, New York (1973).

- [3] E. SCROCCO, J. TOMASI, *Topics in Curr. Chem.*, **42**, 95 (1973).
- [4] J. A. POPLE, D. P. SANTRY, G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, **43**, 5129 (1965).
- J. A. POPLE, G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
- [5] C. GESSNER-PRETTRE, A. PULLMAN, *Theoret. Chim. Acta*, **25**, 83 (1972).
- [6] J. J. KAUFMAN, *Int. J. Quantum Chem.*, **4**, 208 (1971).
- R. CABALLOL, R. GALLIFA, M. MARTINS, R. CARBO, *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 89 (1974).
- [7] P. O. LÖWDIN, *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
- P. O. LÖWDIN, *Advances in Quantum Chemistry*, **5**, 185 (1970).
- [8] C. A. MATUSAK, A. I. MATUSAK, *J. Chem. Ed.*, **53**, 280 (1976).
- [9] I. H. GRIFFITHS, A. WARELEY, V. E. WILLIAMS, N. L. OWEN, J. SHERIDAN, *Nature*, **216**, 1301 (1967).
- [10] C. T. O'KONSKI, I. W. JOST, *J. Mol. Struct.*, **58**, 475 (1980).
- [11] G. BERTHIER, L. PRAUD, I. SERRE, *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry*, vol. 2, *Quantum Aspects of Heterocyclic Compounds* (1969).
- [12] M. ROCHE, L. PUJOL, *J. Chim. Phys.*, **68**, 465 (1971).
- [13] I. FISCHER-HJALMARS, I. NAG-CHAUDHURI, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2963 (1969).
- [14] E. STEINER, «The Determination and Interpretation of Molecular Wave Functions», University Press, Cambridge (1976).
- [15] V. MORAIS, A. A. AMARAL, J. GOMES, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 38 (1980).

RESUMO

O Potencial Molecular Electrostático da Imidazola

Faz-se estudo da protonação da imidazola por meio do método do potencial molecular electrostático, usando aproximações a vários níveis dentro do método CNDO/2. Tiram-se conclusões quanto à validade do método para o estudo de problemas deste tipo.

PLUG FLOW REACTOR

In this reactor there is no mixing between fluid elements, all the molecules staying in the reactor the same time (this can be viewed as a flat velocity profile in the reactor). The concentration of any species depends both on the position in the reactor, z (or \tilde{V} , where \tilde{V} is the volume correspondent to abscissa z , $\tilde{V} = \Omega z$ and Ω is the cross section area of the reactor) and time, t .

So we have to choose a differential element of volume (fig. 3) where the mass balance is applied; for the chemical species i we get

$$F_i \Big|_{\tilde{V}} + v_i r d\tilde{V} = F_i \Big|_{\tilde{V} + d\tilde{V}} + \frac{\partial c_i}{\partial t} d\tilde{V} \quad (22)$$

For steady state operation we get, combining Equations (6) and (22) and taking into account that

$$F_i \Big|_{\tilde{V} + d\tilde{V}} = F_i \Big|_{\tilde{V}} + \frac{\partial F_i}{\partial \tilde{V}} d\tilde{V},$$

$$\frac{d\tilde{V}}{dX} = \frac{F_0}{r(X)} \quad (23)$$

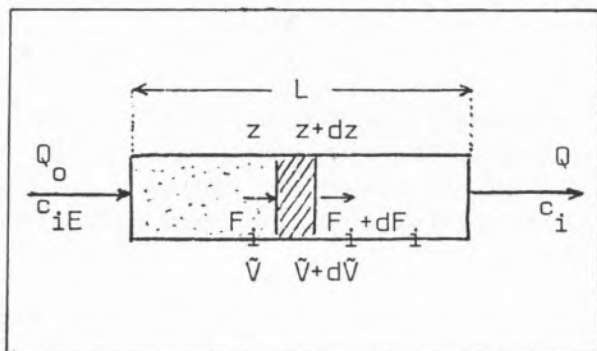


Fig. 3
Plug flow reactor

If we compare Equations (20) and (23) we can notice that the rate of reaction is changing from the inlet to the outlet; the design equation for this *integral reactor* is then

$$V = F_0 \int_0^{X^0} \frac{dX}{r(X)} \quad (24)$$

where $V = \Omega L$ and X^0 the extent of reaction at the outlet.

In terms of the space time $\tau = V/Q_0$ we get

$$\tau = C_0 \int_0^{X^0} \frac{dX}{r(X)} \quad (25)$$

We should also notice the analogy between the batch reactor and the plug flow reactor, displayed by Equations (12) and (23). i.e., the correspondence between the variable time, t (for batch reactors) and the space variable, \tilde{V} (for plug flow reactors) for reactions without volume change.

For unsteady-state operation and reactions without volume change, i.e., $Q = \text{constant}$, we get

$$Q \frac{\partial c_i}{\partial \tilde{V}} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + (-r_i) = 0 \quad (26)$$

SOME REMARKS ON RATE OF REACTION AND MATERIAL BALANCES

The *mass balance equation for a component in a batch reactor*, Equation (15)

$$(-r_i) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (15)$$

is sometimes presented as a definition of rate of reaction [5, 6, 7, 8] which is erroneous and leads to a great number of misinterpretations.

I would like to recall that the validity of an equation (definition of rate) does not depend only on the correctness of the dimensions.

In fact, if we take the mass balance for a species i in a CSTR, we get, for steady state operation, from Equation (18)

$$(-r_i) = \frac{F_{iE} - F_i}{V} \quad (27)$$

or, if the reaction has no volume change,

$$(-r_i) = \frac{Q_0 (c_{iE} - c_i)}{V} \quad (27')$$

No book presents this equation as a definition of the rate of reaction, and it is not. It is simply a mass balance for a CSTR in steady state operation (reaction with no volume change). However it gives also the amount of substance of species i transformed per unit of time and unit of volume; the dimensions are correct but it is not a definition of rate.

In fact when the CSTR is in steady state operation $\frac{dn_i}{dt} = 0$, i.e., the amount of substance of i within the reactor is constant. However the reaction is taking place — the outlet concentration of a reactant is lower than the inlet concentration.

If Equation (15) were a definition of rate then we would get $(-r_i)=0$: Equation (15) is not a definition of rate and this confusion has led to a very funny derivation of the design equation for a CSTR operating in steady state [9]. This is a nice example which shows how, *starting with a wrong mass conservation equation*, some authors apparently arrive at the "good" result.

Those authors began with the wrong equation for CSTR, assuming no volume changes.

$$Qc_{iE} = Qc_i + V \frac{dc_i}{dt} \quad (28)$$

which is a *nonsteady state mass balance when no reaction exists* (compare with the correct formulation, Equation (18)).

Then the authors used this wrong equation (28) together with their definition of rate (which is, as we said before, the mass balance in another type of reactor), Equation (15)

$$(-r_i) = -\frac{dc_i}{dt} \quad (15)$$

and they got

$$Qc_{iE} = Qc_i + r_i V \quad (29)$$

which they assumed to be the correct equation for the CSTR in steady state operation, but it is not, since the sign of r_i is changed.

For first order irreversible reactions, $(-r_i) = kc_i$ and finally they obtain

$$Qc_{i0} = Qc_i + kc_i V \quad (30)$$

I believe that the point is that when those authors write

$$(-r_i) = -\frac{dc_i}{dt} = kc_i \quad (31)$$

they are mixing up a definition of rate, $(-r_i) = kc_i$, with a completely different thing, which is a mass balance in a batch reactor, $(-r_i) = -\frac{dc_i}{dt}$.

Also they mixed up unsteady state mass balance without reaction and steady state mass balance with reaction.

We hope this note can contribute to a fruitful discussion on these concepts, which have been so mistreated (as well as some others, for instance, the concept of rate controlling step, etc.) and cause a lot of obscurity for students from the very beginning.

NOMENCLATURE

A_i	— chemical species
c_i	— concentration of species i (mole \times m ⁻³)
c_o	— total concentration of active species in the feed of an open reactor (mole \times m ⁻³)
F_i	— molar flow of species i (mole \times sec ⁻¹)
F_{i0}	— molar flow of species i in a reference state
F_{iE}	— molar flow of species i at the inlet of an open reactor
F_o	— total molar flow of active species
k	— constant rate for first order reaction (sec ⁻¹)
M_i	— molar mass of species i (mass \times amount of substance ⁻¹)
n_i	— amount of substance of species i in a time t (mole)
n_{i0}	— amount of substance of species i in a time $t=0$ (mole)
n_i	— amount of substance of inerts (mole)
n_o	— total amount of substance of active species at $t=0$ (mole)
Q	— flowrate (m ³ \times sec ⁻¹)
r	— rate of reaction (mole \times sec ⁻¹ \times m ⁻³)
r_i	— rate of reaction referred to the species i
t	— time variable (sec)
V	— volume of mixture in a reactor (m ³)
V_o	— initial volume of the mixture in a batch reactor
\bar{V}	— space variable in a plug flow reactor
X	— extent of reaction, dimensionless
X_i	— conversion, dimensionless
X^o	— extent of reaction at the outlet of an open reactor

GREEK SYMBOLS

α	— chemical expansion factor
β	— physical expansion factor
ξ	— thermodynamic extent of reaction (mole)
ξ_{max}	— maximum thermodynamic extent of reaction (mole)
ν	— stoichiometric coefficients, dimensionless
τ	— space time (sec)
Ω	— cross section area (m ²)

The notation used in this paper was suggested by the Working Party of Chemical Reaction Engineering of the EFChE.

REFERENCES

- [1] TH. DE DONDER, "Leçons de Thermodynamique et de Chimie-Physique", Ed. Gauthier-Villars (1920).
- [2] C. M. CRAWFORD, *Chem. Brit.*, **15**, 122 (1979).
- [3] T. CVITAŠ, N. KALLAY, *Chem. Brit.*, **14**, 290 (1978).
- [4] J. VILLERMAUX, "Théorie des reacteurs chimiques", ENSIC, Nancy (1975).
- [5] O. LEVENSPIEL, "Chemical Reaction Engineering", ed. J. Wiley, New York (1972).
- [6] G. FROMENT, K. BISCHOFF, "Chemical Reactor Analysis & Design", Ed. J. Wiley, New York (1979).
- [7] R. K. BOYD, *J. Chem. Educ.*, **55**, 84 (1978).
- [8] H. F. RASE, "Chemical Reactor Design for Process Plants, Vol. 1 — Principles and Techniques", Ed. J. Wiley, New York (1977).
- [9] W. ECKENFELDER, "Biological Inactivation" in NATO ASI "Sludge characteristics and behaviour", Univ. of Delaware (1979).



CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO SELECTIVO DE CATIÃO COBRE(II) COM SENSOR FIXADO EM RESINA CONDUTORA

Descreve-se a construção de um eléctrodo selectivo constituído por uma camada de mistura de sulfureto de cobre(II) e de sulfureto de prata(I) fixada em resina condutora com base de prata e as experiências realizadas na avaliação da qualidade da respectiva resposta a catião cobre(II): declive e limite inferior de resposta linear, variação do potencial com o pH, variação do potencial no tempo e interferências, em especial as devidas a halogenetos. O eléctrodo construído tem características de funcionamento que não são nada inferiores às dos eléctrodos comerciais sensíveis à mesma espécie.

1 — INTRODUÇÃO

Em artigos anteriores [1-3] relatou-se a utilização, com êxito, de uma resina condutora como base de fixação para sensores cristalinos, na construção de eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina: obtiveram-se eléctrodos sensíveis a anião sulfureto e catião prata(I) [1] e a halogenetos [2] de características competitivas com as dos correspondentes eléctrodos comerciais. O trabalho está a ser ampliado no sentido de obter eléctrodos sensíveis a outras espécies. Este artigo inclui resultados obtidos na construção de um eléctrodo sensível a catião cobre(II).

A construção e estudo de um eléctrodo de resina condutora sensível a catião cobre(II) tem interesse por várias razões. Em primeiro lugar, a ideia de se fazer um estudo sistemático da utilização de resinas condutoras como base de fixação de sensores sólidos, na construção de eléctrodos selectivos, surgiu a partir de uma nota de OLSON [4], em que se relatava a construção de um eléctrodo de cobre(II) deste tipo; a avaliação sumária do eléctrodo a que este autor procedeu revelou características de funcionamento deficientes que, em face da técnica de construção aperfeiçoada nos trabalhos anteriores [1-3], pareceu ser possível melhorar.

Em segundo lugar, têm sido muito numerosos os estudos sobre a construção e modo de funcionamento de eléctrodos sensíveis a catião cobre(II) de membrana cristalina. Assim, por exemplo, no que respeita a composição do sensor e sua influência nas características de resposta, têm sido estudados diversos compostos ou misturas: sulfuretos de cobre(II) [5-9]; sulfuretos de cobre(I) [10-13]. Seleneto de cobre(I) [14, 15], nomeadamente no eléctrodo comercial de marca Radiometer, modelo F1112Cu [16, 17]; mistura de sulfureto de cobre(II) e sulfureto de prata(I) [18-26], usada nos eléctrodos comerciais de marcas Orion, modelos 94-29 [19] e 94-29A [17, 23] e Radiometer F3002 [17, 23, 24]; mistura de seleneto de cobre(II) e seleneto de prata(I), utilizada nos eléctrodos de marca Tacussel modelo PCU2 [17]; mistura de seleneto de cobre(I) ou telureto de cobre(I) e sulfureto de prata(I) [27]; mistura de sulfureto de cobre com sulfureto de arsénio(III) [28], e, ainda $\text{Cu}(\text{TCNQ})_2$ em que TCNQ é o radical 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano [29]. A forma como os sensores têm sido aplicados aos corpos dos eléctrodos tem sido, também, muito va-

riada: monocristal [12, 14, 16], disco prensado [10, 24, 26, 27, 29], dispersão em borracha de silicone [6, 7, 9, 11], dimetilpolissilano [9], polietileno [21] ou resina epoxi [11, 30], película sobre condutores iónicos [5, 8], platina [15] ou grafite hidrofobizada [21, 23, 24] ou, ainda, na forma de microelctrodos [22, 30, 33]. Os estudos de preparação de elctrodos incluem, em geral, uma avaliação mais ou menos pormenorizada das respectivas características de funcionamento: as unidades comerciais têm sido

dos de qualidade razoável, a construção de um elctrodo selectivo com base de resina condutora para o catião cobre(II) surgiu como uma extensão aliante do trabalho anterior [1-3].

Optou-se por usar como sensor uma mistura de sulfureto de prata(I) e de sulfureto de cobre(II) por esta mistura ser aquela que mais tem sido utilizada e estudada como sensor e, em particular, constituir o sensor dos elctrodos comerciais de que se dispunha para comparação das características de resposta.

ALÍRIO E. RODRIGUES

Department of Chemical Engineering
University of Porto
4099 Porto Codex — PORTUGAL



SOME COMMON SENSE REMARKS ON EXTENT OF REACTION, RATE OF REACTION AND MATERIAL BALANCES OR THE INTRUSION OF CHEMICAL ENGINEERING IN LABORATORY

MEASURING THE PROGRESS OF A CHEMICAL REACTION: THE EXTENT OF REACTION

Let us write a single reaction as $\sum_i \nu_i A_i = 0$ where A_i are the reacting species and ν_i the stoichiometric coefficients ($\nu_i > 0$ for products, $\nu_i < 0$ for reactants and $\nu_i = 0$ for inerts); it follows that Lavoisier's Law is then $\sum_i \nu_i M_i = 0$ where M_i is the molar mass of species i .

In order to measure the progress of a reaction, DE DONDER [1] used the *thermodynamic extent of reaction* ξ , defined as

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1)$$

where dn_i is the change of amount of substance of species i in a time interval, dt , when reaction is taking place in a closed system (batch reactor).*

Integrating Equation (1) we get

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (2)$$

if n_{i0} is the amount of substance of species i at initial time, $t = 0$.

At this point we answer to the comments of CRAWFORD [2] in his reply to the CVITAS & KALLAY paper [3]: it is clear that ξ has the unit *mole*.

For open reactors (continuous stirred tanks, plug flow reactors, etc.) a similar definition of ξ holds, provided we replace the amount of substance of species i , n_i by the molar flux, F_i (amount of substance \times time⁻¹)

$$F_i = F_{i0} + \nu_i \xi \quad (3)$$

The main advantage of ξ is that with this definition no component plays a privileged role; however from an engineer's point of view ξ is not very convenient

2.2 — REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade «p.a.» ou semelhante, não tendo sido submetidos a qualquer purificação adicional.

A preparação da maioria das soluções foi efectuada por diluição de soluções padrão: nitrato de cobre(II) 0,100 M (Radiometer, ref. S3546); brometo de sódio 0,100 M (Radiometer, ref. S3526); cloreto de sódio (ampolas Titrisol, Merck, ref. 9945); tampões de pH 4,01 (Radiometer, ref. S1316), 7,00 (*idem*, ref. S1326) e 9,8 (*idem*, ref. S1336). As soluções de catião cobre (II) que não foram obtidas por diluição a partir de soluções padrão comerciais, foram tituladas por potenciometria com soluções padrão de EDTA preparadas a partir de ampolas de Tritriplex III (Merck, ref. 9992).

2.3 — MONTAGEM DOS ELÉCTRODOS

PREPARAÇÃO DO SENSOR

Usou-se como sensor uma mistura 1:1 (proporções molares) de sulfureto de cobre(II) e de sulfureto de prata(I). Esta mistura foi preparada por um processo análogo ao descrito por VAN DER LINDER [25], que, por sua vez, não se afasta muito do usado por RECHNITZ [22]: em 150 cm³ de água tridestilada, dissolveram-se 0,02 moles de nitrato de cobre(II) e 0,04 moles de nitrato de prata(I); a solução obtida, após arrefecimento a cerca de 2°C, foi adicionada gota a gota, com agitação vigorosa, a uma solução de sulfureto de sódio (0,072 moles dissolvidos em 150 cm³ de água), arrefecida à mesma temperatura. Terminada a precipitação, a suspensão foi aquecida até cerca de 70°C e mantida a esta temperatura, com agitação enérgica, durante cerca de 30 minutos; deixou-se depois arrefecê-la até à temperatura ambiente, ainda com agitação. Separou-se o precipitado por decantação, lavando-se repetidas vezes com água; lavou-se, depois, com acetona, filtrou-se e secou-se em estufa a 80°C durante 12 h. Finalmente, triturou-se em almofariz de ágata, conservando-se em exsiccador com gel de sílica ao abrigo da luz.

CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Seguiu-se, na generalidade, o processo descrito anteriormente [2], tendo-se introduzido algumas alterações na formação das membranas com o fim de obter uma camada suficientemente espessa do

sensor para permitir um polimento eficaz sem grandes dificuldades.

Com esta finalidade, procedeu-se do modo seguinte: após ter-se aplicado no tubo de perspex que constitui o corpo do eléctrodo, uma primeira camada de resina condutora (Epotek 410) para fixar o cabo condutor no interior e deixado endurecer (por aquecimento em estufa a 100°C durante 1 hora), fez-se nela uma cavidade cónica que atingia as paredes do eléctrodo, tornando-se muito finas na extremidade; nesta cavidade foi aplicada uma segunda camada de resina sobre a qual se fixou o sensor pelo seguinte processo: colocou-se o sensor pulverizado no interior de uma pipeta de Pasteur e, exercendo pressão na tetina de borracha, atirou-se o pó contra a camada de resina fresca (esta operação foi executada com o extremo da pipeta a distância suficiente do extremo do eléctrodo para que o jacto não provocasse deformação da superfície da resina ainda não endurecida). Durante toda esta operação de aplicação do sensor (e de posterior secagem da resina) os eléctrodos foram mantidos sempre o mais possível na vertical para não ocorrer deslizamento da resina e conseqüente deformação da membrana. A aplicação do sensor foi repetida várias vezes para que a camada que forra a resina condutora fosse suficientemente espessa para permitir um polimento profundo depois do endurecimento (realizado na estufa a 80°C durante 4 horas). O polimento da superfície (inicialmente com um aspecto granulado) foi realizado sobre placas de vidro (marca Wilks, ref. 004-1001), mantendo sempre húmido o extremo do eléctrodo (o que torna o polimento mais suave). Por fim, as membranas foram submetidas a um polimento final mais fino com papel de polimento (marca Orion, ref. 94-82-01); também durante esta operação, o extremo dos eléctrodos foi mantido sempre húmido.

As unidades construídas por este processo apresentam membranas de muito boa qualidade, que se lavam e secam com extrema facilidade entre ensaios e que sempre que necessário podem ser renovadas facilmente por polimento. Quando a deterioração é definitiva, é possível efectuar a remoção total e aplicação de uma nova camada do sensor, como foi descrito anteriormente [2].

2.4 — AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS E CÁLCULOS

Relativamente aos processos usados anteriormente

[1, 2] há a registar apenas as seguintes alterações: embora as curvas de calibração fossem, em geral, determinadas sobre soluções com força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio à temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$, as determinações do limite inferior de resposta linear foram feitas à temperatura ambiente em vaso de teflon. Nas determinações da extensão das interferências, a força iónica foi ajustada a 0,2 M com nitrato de potássio; no traçado dos diagramas de Reilley, a 0,4 M, com o mesmo sal e ácido nítrico (para fixação do valor do pH inicial). Quanto à determinação de velocidades de resposta, usou-se sempre o processo descrito em [2] para idênticas determinações com o eléctrodo de iodeto.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — TÉCNICA DE CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Continuaram-se [1, 2] a desenvolver esforços no sentido de obter unidades que possam resistir a polimento repetido, quando este for necessário, já que as membranas contendo sulfureto de cobre(II) parecem ser muito susceptíveis a deterioração. A técnica descrita na secção 2.3 mostrou-se satisfatória quanto a este fim.

3.2 — CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na fig. 1 e na Tabela 1 são apresentados resultados típicos obtidos na calibração, em soluções de catião cobre(II), de unidades por nós construídas.

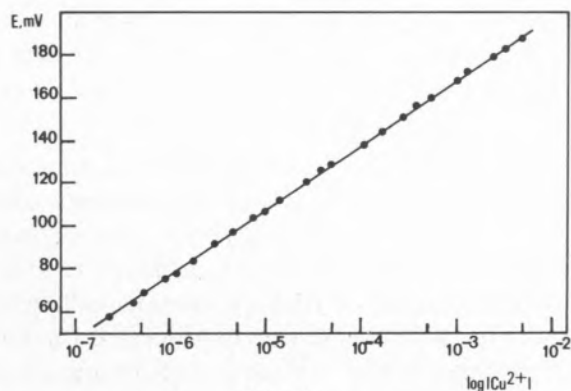


Fig. 1

Curva de calibração típica para a resposta do eléctrodo de resina condutora a catião cobre(II), em soluções de nitrato de cobre(II) (força iónica fixada a $I=0,1 \text{ M}$ com nitrato de potássio)

Tabela 1
Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião cobre(II) de unidades preparadas^(a)

Tempo (dias)	Calibração			$E_{10^{-2}}^{b,d}$
	s	$E^{o'b,c}$	R^c	
Unidade A				
0	28,5	251,0	0,99998	194,1
3	28,5	251,4	6	194,2
6	27,8	250,3	0	194,7
7	28,0	251,9	0	195,9
7	28,1	251,9	80	195,5
8	28,0	252,5	92	196,6
10	28,3	251,4	8	194,9
13	28,3	252,1	82	195,5
15	27,8	249,2	98	193,7
20	28,4	249,6	3	192,9
21	28,6	250,6	0	193,4
Unidade B				
0	27,8	248,7	0,9999	193,1
4	27,3	248,8	8	194,2
5	26,3	247,5	1	194,9
7	26,7	246,4	8	192,9
12	27,7	246,5	7	191,1
16	27,8	246,9	7	191,3
Unidade C				
0	27,0	248,5	0,9998	194,4
1	27,1	248,3	7	194,2
2	27,1	247,1	8	193,0
24	28,4	247,0	3	190,3
27	27,2	245,2	6	190,8
28	27,9	245,7	6	189,9
29	28,3	246,2	8	189,6
31	29,3	246,4	5	188,0
Unidade D				
0	29,6	258,4	1,0000	199,3
1	28,6	257,7	1,0000	200,5
9	28,4	258,0	1,0000	201,2
49	29,1	258,4	1,0000	200,3
51	29,0	257,5	0,9999	199,4
52	28,5	257,3	8	200,2
53	28,5	257,1	8	200,0

- Ensaio em soluções de força iónica $I=0,1 \text{ M}$ em KNO_3
- Relativo ao eléctrodo de referência utilizado.
- Os valores de $E^{o'}$ não foram corrigidos para força iónica nula.
- Valores correspondentes a $|\text{Cu}^{2+}| = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ lida da calibração.
- Coefficiente de correlação do ajuste (determinado do mesmo modo que em [1]); excepto para o primeiro valor, apresente-se só os algarismos diferentes de 9.

REPRODUCIBILIDADE ENTRE DIFERENTES UNIDADES E ESTABILIDADE DAS RESPECTIVAS RESPOSTAS

A montagem e estudo de variadas unidades do eléctrodo selectivo com base de resina condutora para catião cobre(II) revelou que a reproducibilidade de resposta entre diversas unidades era inferior à obtida no caso dos eléctrodos de sulfureto e halogenetos construídos anteriormente por técnica semelhante [1, 2]. A variabilidade de resposta provém de uma certa dispersão de potenciais normais (ver na Tabela 1 resultados típicos referentes a 4 unidades, que serão analisados adiante na secção "Potencial normal"), que arrasta valores diferentes para os potenciais indicados por unidades diferentes quando mergulhadas em soluções com a mesma concentração de catião cobre(II). As diferenças nos valores lidos com unidades diferentes podem ultrapassar a dezena de mV.

Quando se considera, porém, a reproducibilidade de respostas de uma mesma unidade ao longo do tempo, a situação é diferente. Verificou-se que a resposta de cada unidade se mantinha, a menos de cerca de 1 mV, durante um largo período de tempo (até cerca de dois meses, pelo menos), desde que se condicionassem os eléctrodos entre os ensaios numa solução de E.D.T.A. $\sim 10^{-2}$ M (ver resultados na Tabela 1). No que respeita à utilização prática dos eléctrodos, esta estabilidade de resposta de cada unidade ao longo do tempo é muito mais importante do que o valor absoluto da resposta, pelo que as diferenças nos valores dos potenciais observados entre diversas unidades não retiram ao eléctrodo obtido o seu interesse analítico.

A manutenção da reproducibilidade e da estabilidade de resposta dos eléctrodos selectivos de cobre(II) depende do modo como se procede quanto a tratamento das membranas e seu condicionamento, tendo este problema sido estudado experimentalmente por vários autores para vários tipos de eléctrodos [p. ex., 23, 32, 34 e 35]. Neste trabalho, optou-se por realizar o condicionamento por imersão em soluções de E.D.T.A., de modo análogo ao sugerido por RUZICKA [23] para um eléctrodo com sensor suportado por grafite hidrofobizada, uma vez que os resultados obtidos eram melhores do que quando se fazia o condicionamento em água ou em solução de catião cobre(II). Não se ensaiaram processos mais sofisticados de condicionamento como os sugeridos em [34, 35] ou o descrito por VAN DER

MEER [32] que, no condicionamento de microeléctrodos por si construídos, utilizou imersão em E.D.T.A. $\sim 10^{-3}$ M seguida de lavagem com solução de catião cobre(II) $\sim 10^{-4}$ M até obter um potencial constante. Caso não realizasse esta última operação, aquele autor observava [32] um nítido desvio da linearidade na calibração a concentrações inferiores a 10^{-5} M em catião cobre(II); este desvio poderia resultar da dificuldade de acesso à membrana nas condições experimentais em que os eléctrodos estavam a ser utilizados, o que justificaria o procedimento usado. Em conclusão, o melhor tratamento a realizar pode variar de eléctrodo para eléctrodo, conforme o seu tipo: pôde observar-se no decurso deste trabalho que para o eléctrodo Orion 94-29A a imersão em E.D.T.A. não tem vantagens, bastando submeter o eléctrodo a polimento periódico, como é sugerido no respectivo manual [88], para assegurar o seu funcionamento em condições razoáveis; estas observações confirmam as obtidas por outros autores [23, 34] embora, possivelmente, as condições usadas não tivessem sido as mesmas.

No caso dos eléctrodos de resina condutora por nós construídos, verificou-se que o polimento da membrana seguido de imersão em solução de catião cobre(II) 10^{-3} M melhorava significativamente a qualidade de resposta, embora menos eficientemente que a imersão em E.D.T.A. Na Tabela 2 apresentam-se resultados típicos (unidade D da Tabela 1): enquanto uma unidade não era polida sistematicamente entre ensaios (parte superior da tabela) as calibrações em dias sucessivos apresentavam flutuações aleatórias quanto aos parâmetros (declive e potencial normal) e dispersão dos valores; estas flutuações desapareciam e a dispersão dos pontos diminuía quando se polia o eléctrodo e se deixava a condicionar entre as calibrações em solução de catião de cobre(II) 10^{-3} M (segunda parte da tabela).

De mencionar que a comparação numérica dos resultados referentes a este condicionamento com catião cobre(II) com os referentes a condicionamento com E.D.T.A. (Tabela 1, unidade D) não revela vantagens nítidas para este último; a utilização prática das unidades, porém, mostra que o seu funcionamento é melhor quando o condicionamento se faz em E.D.T.A. (por exemplo, obtém-se maior estabilidade de resposta no tempo).

O mecanismo pelo qual esta espécie actua sobre a membrana e promove o seu condicionamento eficaz

Tabela 2
Efeito do polimento e condicionamento dos eléctrodos sobre as características das curvas de calibração^{a,b}

Tempo (dias)	Calibração			$E_{10^{-2}}$
	s	$E^{0'}$	R	
Sem	Sem polimento entre ensaios			ensaios
1	29,2	270,7	0,99998	212,3
4	28,0	265,9	4	209,8
5	27,7	263,2	87	207,8
6	28,6	262,9	94	205,7
7	31,6	268,7	5	205,4
11	29,6	263,7	86	204,1
Após polimento e condicionamento em $Cu^{2+}10^{-3} M$ entre as calibrações				
1	29,1	248,2	0,99997	248,2
2	28,3	245,2	9	245,2
3	28,0	245,1	9	245,1
4	28,3	245,2	1,00000	245,2
9	28,3	246,6	0,99999	246,6
10	28,3	245,0	8	245,0

a) Os resultados referem-se à unidade D da Tabela 1.

b) Para o significado dos símbolos, ver as notas na Tabela 1.

é, ainda, desconhecido. Diversos estudos recentes [64, 83-87] têm demonstrado que os eléctrodos selectivos de catião cobre(II) com sensores à base de sulfureto de cobre(II) ou de seleneto de cobre(II) respondem ao E.D.T.A. mesmo na ausência do catião cobre(II), mas não têm permitido tirar conclusões seguras sobre as causas deste facto. Como o complexo Cu(II)-E.D.T.A. é muito mais estável que o complexo Ag(I)-E.D.T.A. é de presumir que o ataque à película superficial da membrana tenha como consequência uma diminuição, à superfície, da quantidade dos átomos de cobre relativamente à de átomos de prata; mais significativamente, se tiver ocorrido adsorção de catião cobre(II) à superfície do sólido, a presença de E.D.T.A. pode provocar a sua remoção. Alterações deste tipo podem ser responsáveis pela melhoria da qualidade de resposta do eléctrodo, dependendo a sua extensão da natureza do precipitado e do seu estado físico. Não foi ainda apresentada, porém, qualquer interpretação detalhada destes fenómenos.

De referir desde já que a reproducibilidade de resultados obtida ao longo do tempo com os eléctrodos de resina condutora contruídos por nós é perfeita-

mente aceitável, comparável, por exemplo, com a do eléctrodo Orion 94-29A usado em ensaios paralelos para comparação. Estes resultados contrastam com os de OLSON [4] que, usando o mesmo material para fixar o sensor, parece ter obtido unidades de qualidade nitidamente inferior; esta falta de qualidade deve ter resultado de características mecânicas deficientes da membrana, consequência de a forma como o sensor foi aplicado pelo referido autor [4] permitir o contacto da resina condutora com a solução, o que provocará o aparecimento de potenciais mistos; e, por outro lado, não permitir qualquer polimento, quer na fase final da construção quer quando se torna necessária uma renovação da superfície da membrana para eliminar a sua deterioração.

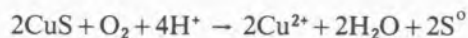
LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR

Para a determinação desta grandeza usaram-se unidades polidas de véspera e deixadas durante a noite numa solução de $pCu = 7$; antes de iniciar os ensaios as unidades eram deixadas a estabilizar em solução de electrólito inerte usado para fixar a força iónica (para estes ensaios, estas soluções foram preparadas a partir do sal trirrecristalizado), iniciando-se depois a adição de soluções de catião cobre(II) de concentrações apropriadas.

A ordem de grandeza do valor obtido para limite inferior de resposta linear nestas condições foi de $\sim 10^{-7} M$ (fig. 1). Este valor pode considerar-se bom quando comparado com os que têm sido obtidos por outros autores para diversos eléctrodos selectivos de catião cobre(II), quer de fabrico próprio quer comerciais. A literatura contém numerosas referências a valores no intervalo $10^{-5} M$ a $10^{-6} M$ [4, 9, 10, 12, 17, 22, 25, 27, 32, 35, 38], mas são raros valores abaixo deste limite: JOHANSON [34] refere o valor $\sim 10^{-7} M$, obtido para um eléctrodo Orion 94-29A polido e tratado com óleo de silicone, para o qual o fabricante indica como limite de resposta linear um valor de $\sim 5 \times 10^{-7} M$ [88]; BLAEDEL [31] refere o valor de $\sim 10^{-8} M$, mas obtido num microeléctrodo de fluxo em estado estacionário, após doze horas de espera; e OGLESBY [77] refere o valor $\sim 2 \times 10^{-7} M$ (obtido com o eléctrodo Orion 94-29A em soluções aquosas sem electrólito inerte). Para este eléctrodo obteve-se, no presente trabalho, em ensaios realizados paralelamente com unidades de

resina condutora, o valor $\sim 10^{-7}$ M, idêntico a destas últimas.

De referir que parece reinar certa confusão na literatura sobre as causas por que se obtêm frequentemente valores relativamente elevados para o limite inferior de resposta linear dos eléctrodos de cobre(II) e o modo de as eliminar. Por exemplo, a oxidação da membrana pelo oxigénio dissolvido com libertação de catião cobre(II)



tem sido apontada [17, 35] como causa de resposta mais positiva que a prevista (em potencial) a baixas concentrações, mas no presente estudo não se tomou qualquer preocupação contra a oxidação e não se observaram desvios até concentrações de $\sim 10^{-7}$ M. Para eliminar os efeitos da oxidação foi mesmo porposto [36] o uso de um tampão complexante com formaldeído, mas segundo outros autores [38] este tampão origina interferências (estas poderão ocorrer só com certos tipos de eléctrodos). Por outro lado, o uso de ácido ascórbico, um redutor mais enérgico vulgarmente usado como anti-oxidante na determinação de sulfureto [1] é, segundo certos autores [36], nocivo, por ocorrer redução de catião cobre(II) mesmo a baixas concentrações, mas uma solução do composto foi usado por outros [7] para condicionamento prévio do eléctrodo de cobre(II).

Outra das causas que tem sido apontada como ocasionando desvios de linearidade a concentrações ainda não muito baixas de catião cobre(II) é a presença de hidroxissais do catião no precipitado constituinte da membrana, consequência de o precipitado ser preparado [25] por adição de uma solução dos catiões a uma solução de sulfureto de sódio, que é alcalina (ver PREPARAÇÃO DO SENSOR atrás); em presença de solução a dissolução desses hidroxissais, mais solúveis que o sulfureto de cobre(II), libertará catião cobre(II) para esta. Para obviar a este inconveniente, BUCK [89] sugere que o sensor seja precipitado por passagem de sulfureto de hidrogénio gasoso através de uma solução ácida dos catiões (o uso de uma atmosfera fortemente redutora elimina ainda a presença de enxofre no precipitado). Os resultados do presente trabalho mostram que o facto de se ter usado um processo de precipitação do sensor do primeiro tipo não impediu que se obtivesse uma ampla zona de resposta linear; a

razão apontada nem sempre poderá ser invocada, portanto, como causa de desvios de linearidade a valores de concentração superiores a $\sim 10^{-6}$ M.

Globalmente, estes factos mostram que os conhecimentos actuais sobre a construção, condicionamento e uso dos eléctrodos selectivos de catião cobre(II) são ainda predominantemente empíricos; e que os dados publicados, particularmente os que se referem à zona de resposta linear, são muito sensíveis às condições experimentais em que os eléctrodos são preparados e os ensaios são executados. Em artigo anterior [1] discutiu-se já este último aspecto da questão.

Concluindo a discussão em termos mais concretos, pode-se afirmar que a comparação do valor obtido para o limite inferior de resposta linear do eléctrodo selectivo de cobre(II) de resina condutora por nós construído com os valores de literatura para outros eléctrodos revela que aquele eléctrodo tem limite inferior de resposta linear mais baixo que os da maioria destes. Os ensaios comparativos com os eléctrodos Orion 94-29A revelaram que o eléctrodo de resina condutora tem um limite inferior de resposta linear comparável a deste. De referir ainda que o eléctrodo por nós preparado tem um limite inferior de resposta linear cerca de 100 vezes inferior ao eléctrodo do mesmo tipo preparado por OLSON [4], o que pode ser explicado pelas melhores características mecânicas da membrana, conforme foi já discutido.

DECLIVE

Os valores obtidos para o declive das curvas de calibração (Tabela 1) são muito próximos do valor teórico (29,6 mV/década a 25°C), conforme sucede, aliás, com a maioria dos valores que aparecem referidos na literatura para diversos tipos de eléctrodos selectivos de cobre(II) [p. ex. 8, 20, 22, 34, 77, 88, 90].

Não foram encontradas, no decorrer do presente trabalho, variações nos valores do declive tão grandes como as referidas por OLSON [4], que observou valores no intervalo de 20 a 30 mV para eléctrodos do mesmo tipo dos preparados por nós (não se pode concluir do artigo [4] se as variações eram observadas para unidades diferentes ou em calibrações repetidas da mesma unidade). Estas variações tão grandes podem ser consequência da impossibilidade de renovação da superfície da membrana por poli-

mento ou mesmo do facto de os eléctrodos construídos por OLSON [4] serem montados em vidro, que conforme se referiu em artigo anterior [1], não é um material muito conveniente por a resina lhe aderir de forma deficiente.

POTENCIAL NORMAL

Verificou-se (Tabela 1) que o potencial normal das unidades preparadas variava ligeiramente de unidade para unidade e que a forma de condicionamento das unidades tem também uma influência ligeira sobre o valor do potencial normal, como aliás foi observado por RUZICKA [23] para o Electrode activado com mistura de sulfureto de cobre(II) e sulfureto de prata(I). Calculando a média e o desvio padrão para as quatro unidades incluídas na Tabela 1 obtém-se o valor 252(5) mV, que, feita a correcção (+242 mV) para o referir ao E.N.H. e a correcção referente à força iónica, realizada como em [1] (+12 mV), conduz ao valor 506(5) mV. De referir que se encontraram valores de potenciais normais um pouco fora do intervalo 506 ± 5 mV para algumas das unidades preparadas; no entanto, usar-se-á o valor médio obtido para as quatro unidades incluídas na Tabela 1 como base da discussão que se segue.

Os resultados obtidos anteriormente [1,2] com outros eléctrodos de resina condutora permitiram concluir, com base em interpretações para os valores dos potenciais normais desenvolvidas por KOEBEL [73] e BUCK [74], que a resina condutora à base de prata funcionava, nestes eléctrodos, como um contacto directo de prata sobre membrana. Devido ao elevado coeficiente de difusão de prata no sulfureto de prata(I), ocorre a redução de enxofre que o sensor possa conter (por não ter sido preparado em meio redutor), acabando por obter-se sempre sensor com prata livre, isto é, com actividade unitária deste metal, quer no caso do eléctrodo de sulfureto [1] quer no caso dos eléctrodos de halogenetos [2].

No caso presente do eléctrodo de cobre(II) a teoria prevê, para uma situação deste mesmo tipo, um potencial normal inferior ao obtido: +448 mV [73] ou +464 mV [74], conforme o processo de cálculo usado. Para a outra situação extrema, a do sensor ficar com excesso de enxofre elementar (o que exige um contacto interno em que não ocorra redução do enxofre elementar, por exemplo, de grafite) a

teoria prevê um valor algo mais elevado, +595 mV [73, 74].

Os valores experimentais por nós obtidos para as diferentes unidades do eléctrodo de resina condutora de cobre(II) situam-se, portanto, entre estes dois extremos, embora mais próximos do primeiro. Estes resultados parecem pôr em causa as conclusões anteriores. No entanto, para eléctrodos selectivos de cobre(II) de disco prensado, preparados a partir de sensor contituído por mistura de sulfureto de cobre(II) e sulfureto de prata(I) com contacto interno de prata, KOEBEL [73] obteve potenciais dispersos no intervalo (+478) a (+545) mV. Para o eléctrodo Orion 94-29A, do mesmo tipo, a literatura refere valores também muito superiores aos teóricos: +511 mV [23], +527 mV [80] e +544 mV (presente trabalho). Para eléctrodos com excesso de enxofre no sensor como, por exemplo, com contacto de grafite, o acordo entre teoria e experiência, embora não seja tão mau, está, porém, longe de ser perfeito [73, 74, 80]. A discrepância deve resultar de o sistema sólido que constitui a membrana ser algo mais complexo do que a teoria prevê: esta entra em linha de conta apenas com fases binárias (de composição entre CuS e Cu_2S), ignorando completamente fases ternárias $\text{Ag}_x\text{Cu}_y\text{S}$. A este respeito, será de referir que HEIJNE e VAN DER LINDEN [26], num estudo sobre a relação entre a estrutura e as propriedades electroquímicas como sensores para cationes de cobre(II), de membranas de mistura de sulfureto de membranas constituídas por sulfuretos ternários (nomeadamente, jalpite, $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{S}$) tinham propriedades mecânicas e electroquímicas superiores às constituídas por sulfuretos binários. Em conclusão, as discrepâncias observadas entre os resultados experimentais obtidos para os potenciais normais dos eléctrodos de resina condutora de cobre(II) e os previstos teoricamente têm sido observados, também, para eléctrodos com contacto directo de prata com a membrana, pelo que não põem, afinal, em causa a ideia a que se chegou anteriormente de que a resina condutora de prata tem um papel idêntico a este contacto interno. Os resultados obtidos sugerem, aliás, a ocorrência de redução de enxofre por prata da resina em extensão apreciável, porque os potenciais normais observados são relativamente baixos (e próximos do valor previsto para $a_{\text{Ag}}=1$), ao passo que quando RUZICKA usou um sensor do mesmo tipo (preparado em condições oxidantes) em

suporte de grafite hidrofobizada [23] obteve para potencial normal o valor de +611 mV, superior ao previsto para $a_s = 1$, de +595 mV.

3.3 — CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DA RESPOSTA

Na fig. 2 apresentam-se resultados típicos de experiências realizadas com o fim de determinar o modo de variação do potencial do eléctrodo selectivo de catião cobre(II) por nós preparado quando, estando mergulhado numa solução de uma dada concentração no catião, esta é sucessivamente alterada por adição de soluções mais concentradas. Ensaios efectuados nas mesmas condições com os eléctrodos Orion 94-29A e Radiometer F3002 conduziram a resultados idênticos.

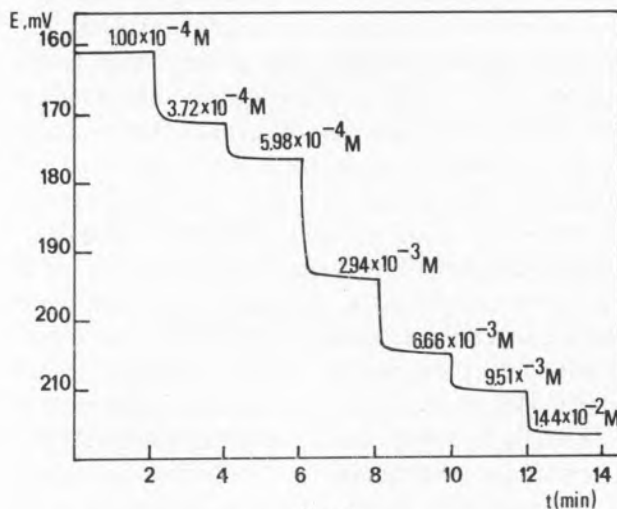


Fig. 2

Varição no tempo do potencial do eléctrodo de resina condutora de catião cobre(II) quando se altera a concentração do catião entre os valores indicados, por adição de solução padrão de nitrato de cobre(II) (força iónica fixada a $I = 0,1$ M com nitrato de potássio)

Pode-se concluir da figura que, na zona de concentrações ensaiadas, o tempo de resposta prático é de cerca de 1 minuto. Este valor aumenta significativamente quando se efectuam as determinações a concentrações mais baixas, próximas do limite inferior de resposta linear.

3.4 — INFLUÊNCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS

Para se determinar experimentalmente o intervalo de valores de pH dentro do qual a resposta do eléc-

trodo de resina condutora de cobre(II) é independente do valor do pH, fez-se o traçado do diagrama de Reilley para diferentes concentrações do ião principal. Na fig. 3 apresentam-se resultados típicos. Os ensaios incluíram, paralelamente, o traçado do mesmo diagrama para o eléctrodo Orion 94-24A, que apresenta um aspecto semelhante ao da fig. 3

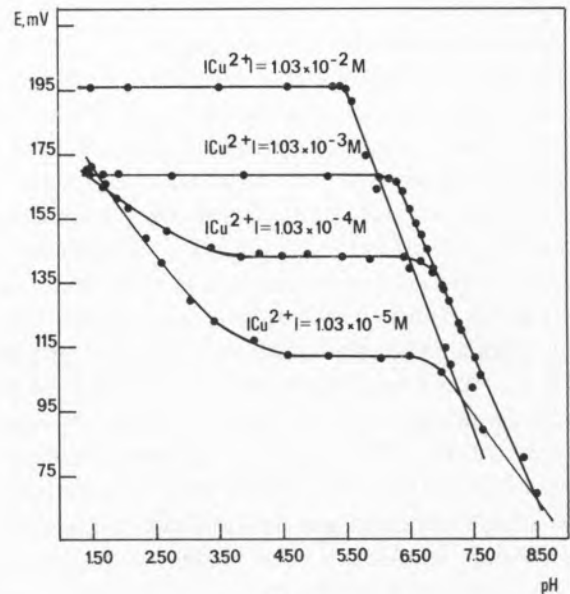


Fig. 3

Varição com o pH do potencial do eléctrodo de resina condutora de catião cobre(II) em soluções com diversas concentrações deste catião (força iónica fixada a $I = 0,4$ M com nitrato de potássio e/ou ácido nítrico)

A figura mostra que a amplitude do intervalo em que o potencial do eléctrodo é independente do pH diminui drasticamente com o decréscimo de concentração, verificando-se que à medida que a concentração baixa aquele intervalo se desloca no sentido de pH crescente. No entanto, o respectivo limite inferior (determinado pela interferência de membrana devida ao ataque e solubilização desta por ácido) é muito mais sensível ao abaixamento de concentração do que o limite superior (determinado pela interferência de solução devida à protólise do catião cobre(II)).

Embora os dados incluídos na literatura [88, 91, 92] sobre a influência do pH na resposta de outros eléctrodos selectivos de cobre (II) com o mesmo tipo de sensor sejam demasiado sintéticos para permitir uma comparação detalhada, pode-se concluir que o comportamento do eléctrodo de resina condutora é

semelhante ao deles. Só se dispõe de dados experimentais completos para um eléctrodo de sensor monocristalino de composição $\text{Cu}_1\mu\text{S}$ (fig. da ref. [14] ou fig. 4.41 da ref. [93]); a sua comparação com os da fig. 3 mostra que o eléctrodo por nós construído apresenta uma resposta muito mais independente do pH do que aquele eléctrodo, principalmente a baixas concentrações de catião cobre(II).

3.5 — INTERFERÊNCIAS

Em princípio, a amplitude das interferências de membrana num eléctrodo de membrana cristalina pode ser prevista a partir dos valores relativos dos produtos de solubilidade do composto activo da membrana e dos compostos precipitados por reacções dos iões desta com os interferentes, sempre que este tipo de interacção ocorra. A extensão de uma interferência deste tipo será tanto mais significativa quanto mais inferior for o produto de solubilidade do precipitado formado pelo ião interferente que o do composto activo da membrana, já que maior é, então, a tendência para a substituição deste (p. ex., [94]).

INTERFERÊNCIA DE CATIÕES

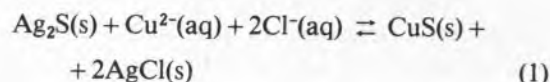
Os ensaios com vista à avaliação da extensão de interferências de catiões realizadas com o eléctrodo selectivo de catião cobre(II) de resina condutora confirmam estas previsões. Os ensaios foram realizados de modo análogo ao descrito anteriormente [2], pelo processo das soluções misturadas, em que se mantém constante a concentração do ião principal e se vai variando a do interferente. Os resultados obtidos confirmam não ocorrer interferência significativa de catiões como chumbo(II), cádmio(II), níquel(II) e zinco(II), cujos sulfuretos têm produtos de solubilidade superiores ao do sulfureto de cobre(II). Resultados análogos foram obtidos por outros autores [7, 14, 15, 20] que construíram eléctrodos selectivos de cobre(II) de diversos tipos usando como sensor sulfureto de cobre(II).

Como os catiões prata(I), mercúrio(II) e bismuto(III) formam sulfuretos muito mais insolúveis que o sulfureto de cobre(II), interferem fortemente no funcionamento de qualquer eléctrodo deste tipo, pois alteram completamente a composição da membrana [7, 14, 15, 20]. O mesmo sucede com espécies fortemente oxidantes, nomeadamente catião ferro

(III), para cuja determinação directa podem mesmo ser empregues eléctrodos deste tipo [42].

INTERFERÊNCIA DE ANIÕES HALOGENETO, NOMEADAMENTE CLORETO

Quando começaram a ser utilizados eléctrodos selectivos de cobre(II) de membrana cristalina explicou-se a extensa interferência dos aniões halogeneto, nomeadamente cloreto, na resposta do eléctrodo, como sendo devida ao aparecimento do cloreto de prata(I) à superfície da membrana, em consequência da reacção entre esta e espécies em solução [18, 20]:



Esta interferência foi objecto de atenção por parte de diversos investigadores [75-82] devido ao uso do eléctrodo selectivo de cobre(II) na determinação do elemento em águas salgadas. Verificou-se que a interferência se traduzia num acréscimo substancial do declive das curvas de calibração [37, 77] e acabou por se concluir [75] que ocorria mesmo quando a concentração do anião cloreto não era suficientemente elevada para, em face dos valores dos produtos de solubilidade (ver adiante), dar origem à reacção anterior. Têm sido apresentadas diversas hipóteses de explicação para a ocorrência da interferência nestas condições: formação de cloro-complexos de cobre(II) [75], não confirmada experimentalmente [78], formação de cloro-complexos de prata(I) [79], ou redução de catião cobre(II) a catião cobre (I) com formação de cloro-complexos deste catião [80, 81, 82]. Não há, porém, evidência experimental que imponha definitivamente qualquer uma destas duas hipóteses, embora o número limitado de resultados experimentais esteja de acordo com uma interpretação teórica baseada na formação de cloro-complexos de cobre(I) [80].

Por outro lado, OLSON [4] verificou que o eléctrodo selectivo de cobre(II) de resina condutora por ele construído era extremamente sensível à presença de cloreto, tendo sugerido que a interferência resultava da interacção entre a resina condutora com base de prata e o anião cloreto, o que impediria a utilização do eléctrodo na presença do anião.

Devido a estes factos, fez-se um estudo mais pormenorizado para caracterização das interferências dos aniões cloreto e brometo na resposta dos eléctrodos selectivos de cobre(II) de resina condutora por nós construídos. Usou-se também o processo das soluções misturadas. Nas figs. 4 e 5 apresentam-se resultados típicos obtidos em experiências com cloreto e brometo, respectivamente, com eléctrodos de resina condutora por nós construídos e, paralelamente, com um eléctrodo Orion 94-29A. Semelhantemente ao que se verificou no estudo das interferências de halogenetos nos eléctrodos de halogenetos [2], o declive do segmento linear que traduz a variação de potencial com a concentração de halogeneto varia um pouco de experiência para experiência, o que pode ser consequência de os intervalos de tempo de exposição do eléctrodo à solução no decurso das medições não ser sempre o mesmo e, por isso, a

extensão das reacções de interferência variar. Os valores numéricos usados a seguir são, portanto, aproximados, pretendendo indicar apenas a ordem de grandeza da concentração de halogeneto a partir da qual ocorre interferência.

Os resultados mostram que a interferência de brometo é mais intensa que a de cloreto, o que é previsível a partir dos produtos de solubilidade. A constante de equilíbrio da reacção representada por [1] (e da reacção análoga para brometo) é dada por (X^- = halogeneto):

$$K = [Cu^{2+}] \times [X^-]^2 = K_{so}(CuS) \times K_{so}^2(AgX) / K_{so}(Ag_2S) \quad (2)$$

Como o brometo de prata(I) é mais insolúvel que o cloreto de prata(I) é de prever que a interferência de brometo seja maior do que a de cloreto, como de

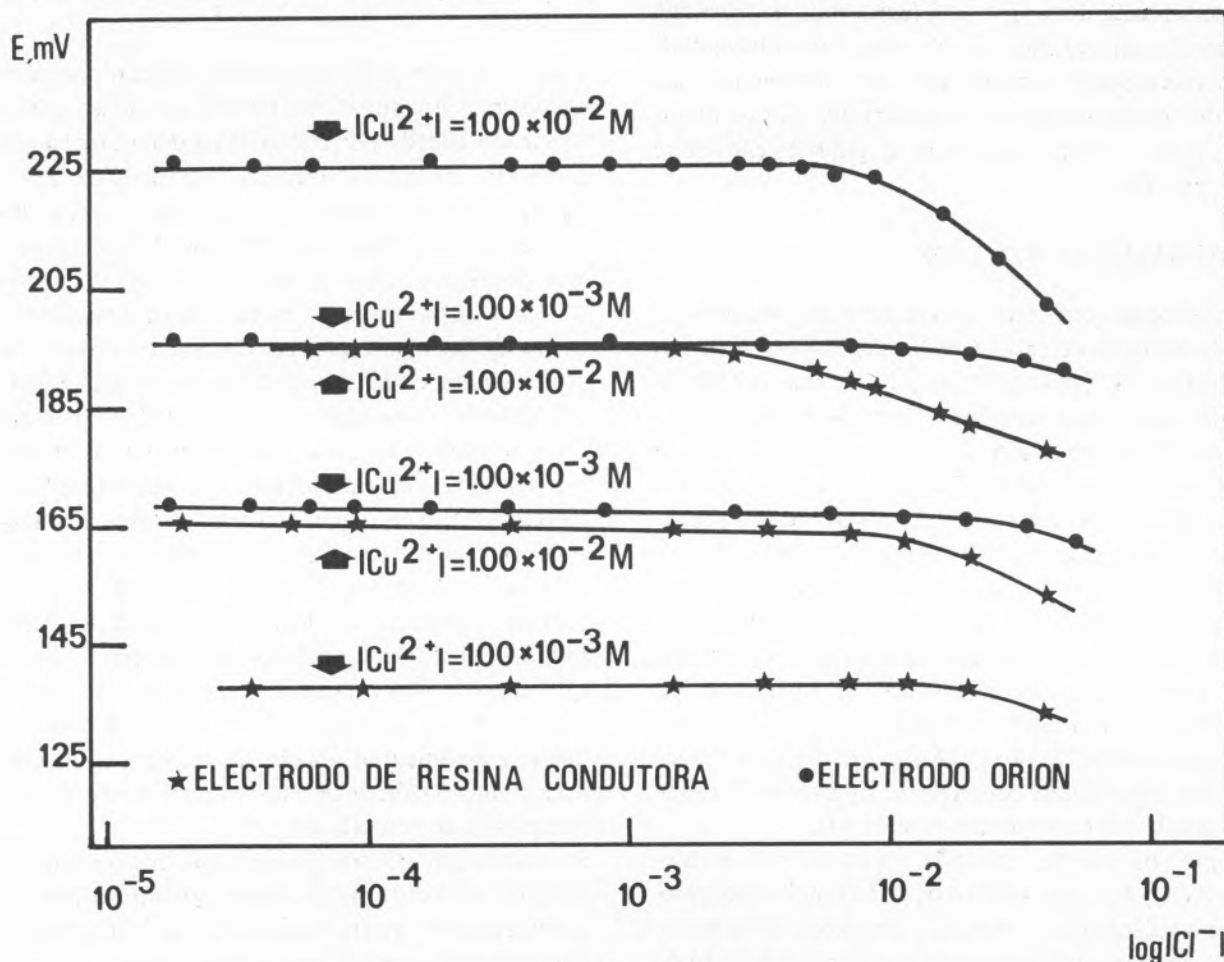


Fig. 4

Avaliação da interferência do anião cloreto nos eléctrodos de resina condutora e Orion 94-29A de catião cobre(II) (força iónica $I = 0,2$ M ajustada com nitrato de potássio)

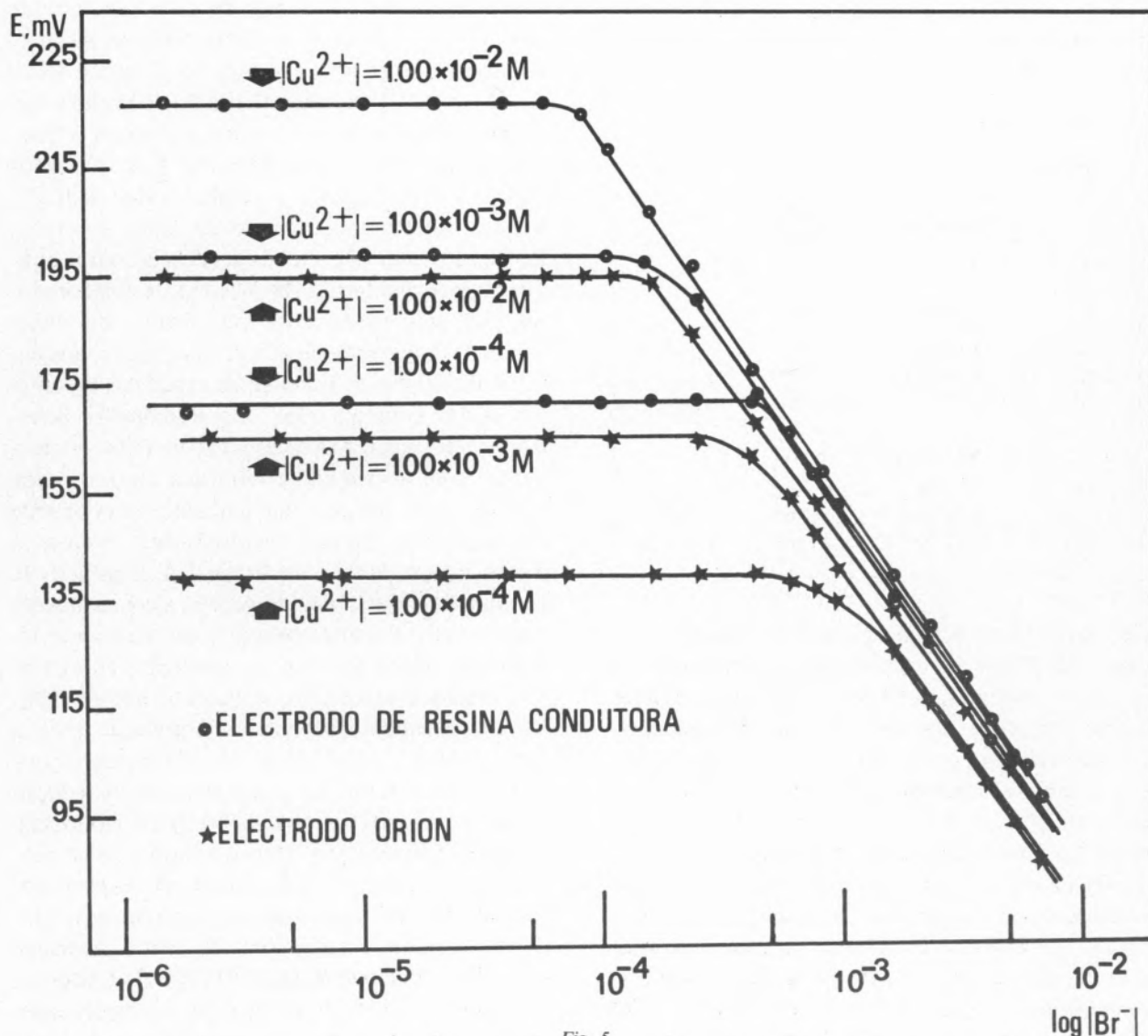


Fig. 5

Avaliação da interferência do anião brometo nos eléctrodos de resina condutora e Orion 94-29A de cationo cobre(II) (condições como na fig. 4)

facto sucede. A expressão anterior permite calcular a concentração mínima de halogeneto a que ocorre formação de halogeneto de prata(I) pela reacção [1] na membrana. Usando os valores $K_{sd}(\text{AgCl}) = 10^{-9,71}$, $K_{sd}(\text{AgBr}) = 10^{-12,20}$ (para 25°C e $I = 0$), já usados anteriormente [2], bem como $K_{sd}(\text{CuS}) = 10^{-36,1}$ e $K_{sd}(\text{Ag}_2\text{S}) = 10^{-50,3}$, que são médias dos valores tabelados nas "Stability Constants" [95] para as respectivas grandezas nas mesmas condições experimentais, obtém-se os valores incluídos na Tabela 3, sob a coluna "calculado", como concentrações limites de halogeneto, $[X^-]_{\text{lim}}$, a partir das quais é de esperar interferência pela reacção (1).

Nas colunas seguintes da tabela apresentam-se os valores experimentais lidos nas figs. 4 e 5 (abscissa do ponto de intersecção dos dois segmentos de recta obtidos em cada experiência).

Os resultados obtidos sugerem que, nas condições experimentais usadas, não há diferenças significativas de comportamento entre o eléctrodo de resina condutora por nós preparado e o eléctrodo Orion 94-29A. Com qualquer dos eléctrodos foi evidente, ao fim de cada ensaio, fosse com cloreto ou com brometo, uma alteração da superfície da membrana, que perdia o brilho que apresentava antes do início do ensaio. No caso da interferência de cloreto no

Tabela 3

Comparação dos valores a que começa a ocorrer interferência de halogenetos nos eléctrodos selectivos de cobre(II) com os previstos pelos produtos de solubilidade

[Cu ²⁺], M	[X ⁻] _{lim} , M		
	Calculada ^{a)}	El. Res. Contudora	El. Orion 94-29A
Interferência de cloreto			
10 ⁻²	2,5 × 10 ⁻²	5,0 × 10 ⁻³	1,1 × 10 ⁻²
10 ⁻³	8,0 × 10 ⁻²	1,3 × 10 ⁻²	2,4 × 10 ⁻²
10 ⁻⁴	2,5 × 10 ⁻¹	2,0 × 10 ⁻²	2,8 × 10 ⁻²
Interferência de brometo			
10 ⁻²	8,0 × 10 ⁻⁵	1,5 × 10 ⁻⁴	8,0 × 10 ⁻⁵
10 ⁻³	2,5 × 10 ⁻⁴	4,0 × 10 ⁻⁴	1,8 × 10 ⁻⁴
10 ⁻⁴	8,0 × 10 ⁻⁴	9,0 × 10 ⁻⁴	4,5 × 10 ⁻⁴

a) Ver texto.

eléctrodo Orion 94-29A, os resultados obtidos parecem ser análogos aos encontrados recentemente, em condições análogas, por LANZA [79]. Os resultados a que chegamos não são, porém, directamente, comparáveis com os de MOODY e THOMAS [75], de que diferem nitidamente, pois estes foram obtidos em condições experimentais muito diferentes: as medições foram realizadas ponto a ponto, o eléctrodo foi polido antes de cada medição, e as leituras foram feitas após intervalos de tempo relativamente curtos, que no nosso caso foram considerados insuficientes para a estabilização. Nestas circunstâncias, e atendendo a uma observação de MIGDLEY [76] segundo a qual, quando um eléctrodo selectivo de cobre é mergulhado numa solução de catião cobre (II) e cloreto, o seu potencial decresce bruscamente para depois aumentar mais lentamente até atingir um valor estável (o que também foi observado por LANZA [79]), as diferenças observadas entre os nossos resultados e os de MOODY e THOMAS [75] são esperadas e os resultados poderão ser discordantes apenas aparentemente.

No que respeita a comparação dos valores experimentais obtidos com os calculados teoricamente, para interferência provocada pela reacção (1), a Tabela 3 mostra que, enquanto que para a interferência de brometo o acordo é razoável, para o caso do cloreto verifica-se que a interferência começa a ocorrer, à medida que a concentração de catião cobre(II) baixa, a concentrações cada vez menores

relativamente ao valor esperado. Este facto está de acordo com a existência de outro processo de interferência de cloreto na resposta do eléctrodo selectivo de cobre (II) ao respectivo catião que não o traduzido pela reacção (1), conforme MOODY e THOMAS sugeriram [75], baseados nos seus resultados experimentais, segundo os quais o valor de [Cl]_{lim} decresce com a concentração de catião cobre(II). Resultados com esta mesma tendência foram obtidos mais recentemente por WESTALL e colaboradores [80], a concentrações mais baixas de catião cobre(II), a que se pode admitir que não há precipitação de cloreto de prata(I); as experiências foram efectuadas com um eléctrodo Radiometer Selectrode de Ruzicka, e as determinações feitas ponto a ponto, com a membrana renovada antes de cada medição e em soluções não agitadas e previamente desoxigenadas. Nestas circunstâncias, evita-se a deposição de cloreto de prata(I) à superfície da membrana, a qual, quando ocorre, a concentrações mais elevadas de catião cobre(II), dá origem a resultados que não se ajustam aos resultados apresentados, segundo informam os mesmos autores [80]. Estes apresentam [80] uma interpretação para a ocorrência da interferência nas condições experimentais por eles usadas, a qual se baseia na redução de catião cobre(II) a catião cobre(I) e estabilização deste por formação de cloro-complexos, numa película líquida à superfície da membrana. As experiências por nós realizadas seguiram a planificação usada em trabalhos anteriores [1, 2], com a finalidade de avaliar globalmente a resposta dos eléctrodos em condições de utilização corrente; as condições experimentais foram outras, pelo que os resultados obtidos neste trabalho não podem ser interpretados pela referida teoria [80] com vista à comprovação desta, o que teria interesse, já que outra interpretação diferente [79] foi recentemente apresentada para a interferência de cloreto a baixas concentrações num eléctrodo selectivo de cobre(II). Dada a actualidade de problema, espera-se, porém, poder realizar brevemente trabalho experimental para esclarecer o comportamento do eléctrodo selectivo de cobre(II) de resina condutora nestas condições, e tentar compatibilizar entre si resultados obtidos em diferentes condições experimentais, que são aparentemente discordantes.

A interferência de cloreto no eléctrodo de resina condutora de cobre(II) por nós preparado é muito menor do que a observada por OLSON [4] num eléc-

trodo, montado por um processo mais rudimentar, com base de resina condutora. O comportamento deste último eléctrodo deve ter resultado de o sensor não recobrir completamente a resina condutora e ficarem, por isso, zonas de contacto entre a resina condutora e a solução. Esta conclusão é sugerida pelos resultados das seguintes experiências, realizadas no decurso deste trabalho: quando, mediante polimento suficientemente enérgico e profundo, se retirou parcialmente a camada de sensor a um dos eléctrodos por nós preparados, deixando expostas pequenas áreas de resina condutora, verificou-se que a interferência do anião cloreto era substancialmente maior do que no eléctrodo intacto, isto é, ocorria a

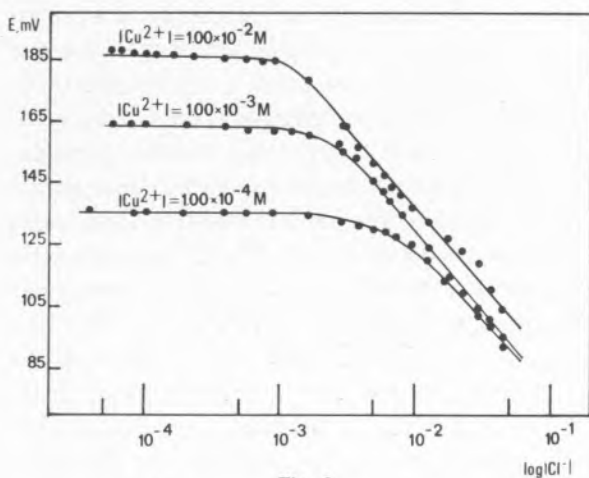


Fig. 6

Avaliação da interferência do anião cloreto num eléctrodo de resina condutora de cation cobre(II) em que se provocou exposição parcial do suporte de resina condutora (condições como na fig. 4)

concentração mais baixa de cloreto (fig. 6). Algo de análogo, mas aparentemente mais acentuado, sucede com a interferência de brometo (fig. 7). Note-se que o aumento de intensidade da interferência varia com a extensão da área de resina exposta tendo-se feito experiências em que esse aumento foi de cerca de 100 vezes (medido em termos da concentração crítica de halogeneto a partir da qual ocorre interferência). Este comportamento, provavelmente, resulta de, na presença de concentração suficiente de halogeneto, a prata metálica da resina condutora provocar a redução de cation cobre(II) da solução a cobre(I) (potenciais normais [96]: $\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}$, 0,538 V; $\text{Cu}^{2+}/\text{CuBr}$, 0,640 V; AgCl/Ag , 0,222 V). A oxidação de um eléctrodo de prata em solução de cation cobre(II) foi, aliás, verificada por LANZA [79]. Estes factos evidenciam que a técnica desen-

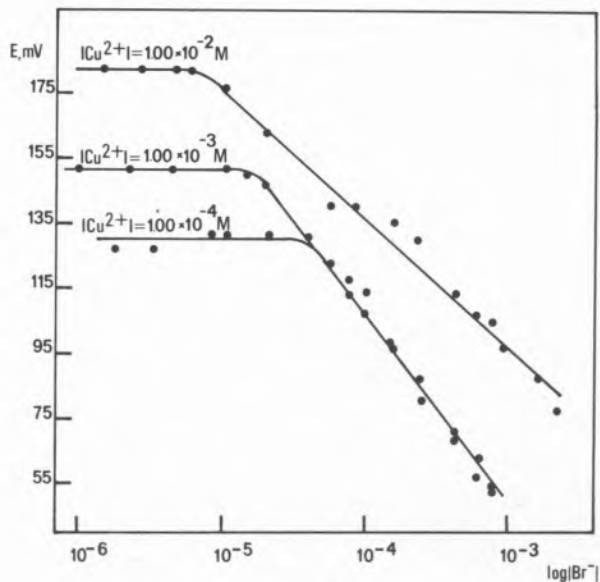


Fig. 7

Avaliação da interferência do anião brometo num eléctrodo de resina condutora de cation cobre(II) em que se provocou exposição parcial do suporte de resina condutora (condições como na fig. 4)

volvida por nós para aplicação do sensor sobre a resina condutora proporciona a formação de uma membrana contínua de sensor sobre a base de resina condutora, caso em que esta funciona como um contacto de prata (além de suporte) da membrana sensora, não tendo qualquer papel no mecanismo de interferência dos halogenetos.

Numa outra experiência, avaliou-se o efeito do contacto prolongado dos eléctrodos com soluções de anião cloreto. Mantiveram-se unidades de resina condutora e um eléctrodo Radiometer F3002 (Selectrode de Ruzicka) mergulhados cerca de oito dias numa solução de anião cloreto 10^{-3} M e ao fim desse tempo determinou-se a variação de potencial dos eléctrodos com a variação de concentração em anião cloreto, na ausência de cation cobre(II), com o fim de investigar a eventual substituição ou recobertura da membrana sensora por uma película de cloreto de prata(I). Os resultados (fig. 8) mostram que, não há qualquer diferença de comportamento significativa entre as unidade de resina condutora e o eléctrodo Radiometer F3002, não tendo ocorrido substituição da membrana sensora já que as respostas a cloreto estão longe de ser nernstianas (na fig. 8 representa-se, também, para efeitos comparativos, a variação de potencial observado com um eléctrodo sensível a anião cloreto de marca Orion 94-17A, utilizado simultaneamente).

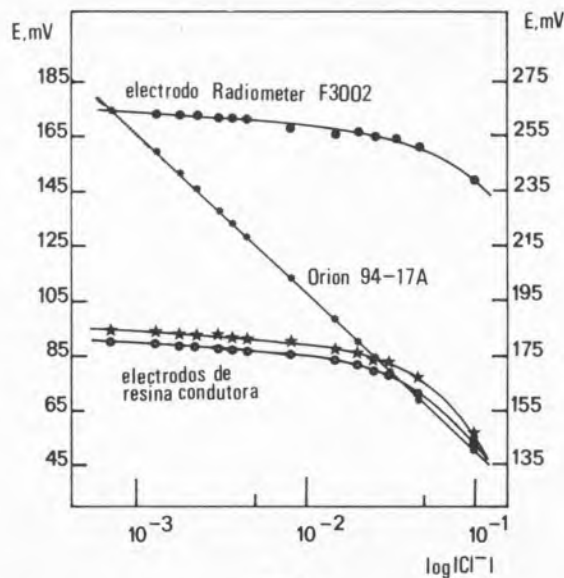


Fig. 8

Varição do potencial de resposta a anião cloreto de dois eléctrodos de resina condutora e um eléctrodo Radiometer F3002 sensíveis a catião cobre(II), após imersão prolongada em solução de cloreto de sódio $\sim 10^{-3}$ M. Apresenta-se também a variação de potencial de um eléctrodo Orion 94-17A sensível a anião cloreto, medida simultaneamente

4 — CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na avaliação das diversas unidades do eléctrodo selectivo de cobre(II) de resina condutora por nós preparadas permitem concluir que este eléctrodo selectivo, tal como se verifica com o de catião prata(I)/sulfureto [1] e os de halogenetos [2] preparados pela mesma técnica, apresenta características de funcionamento perfeitamente satisfatórias quando comparadas com as de outros eléctrodos selectivos de cobre(II) de origem comercial ou não. As vantagens da técnica de construção usada foram já discutidas anteriormente [1, 2].

Os resultados obtidos no que respeita à extensão das interferências dos aniões cloreto e brometo na resposta do eléctrodo selectivo de cobre(II) confirmam a ideia avançada anteriormente, com base nos valores dos potenciais normais dos eléctrodos de resina condutora sensíveis a outras espécies já construídos [1, 2], de que a resina condutora actua, nestes eléctrodos, como um mero contacto de prata metálica com a camada sensora. Com efeito, obteve-se evidência de que não ocorre contacto entre a resina condutora e a solução quando o sensor é aplicado convenientemente, pela técnica desenvolvida

no decurso desta série de trabalhos, e forma uma camada contínua sobre a base de resina.

Verificou-se que a reproducibilidade de resposta entre diferentes unidades preparadas (avaliada pela dispersão de valores dos respectivos potenciais normais) era menor que a de qualquer dos outros eléctrodos anteriormente construídos [1, 2], mesmo o de iodeto, em cuja avaliação se encontrou uma reproducibilidade mais ligeira, devida à complexidade estrutural do iodeto de prata, que pode cristalizar em mais do que uma fase diferente [2]. Verificou-se, por outro lado, aliás semelhantemente ao que tem sido observado com outros eléctrodos selectivos de cobre(II) comerciais descritos na literatura, que os valores de potenciais normais se afastam dos previstos teoricamente por modelos semelhantes aos que foram empregues com êxito para interpretar os potenciais normais dos eléctrodos selectivos de halogenetos [2]. Estes factos devem resultar, também, da complexidade estrutural do sensor, já que para o sistema binário cobre-enxofre ocorrem várias fases com composições diferentes [97, 98], algumas delas passando por mudança de fase com a temperatura [99], e que, para misturas de sulfureto de cobre(II) e sulfureto de prata(I), obtidas por coprecipitação dos catiões, podem ocorrer, também, fases ternárias Ag_xCu_yS . Uma destas fases, $Ag_{1,55}Cu_{0,45}S$ (jalpíte), foi identificada recentemente em eléctrodos selectivos com este tipo de sensor [100], tendo-se obtido evidência indirecta de que a sua presença desempenha um papel fundamental no funcionamento do eléctrodo [101]. Aquela substância é um condutor misto, predominantemente iónico (a $25^\circ C$, o número de transporte dos electrões é de 0,016), sendo a condução realizada pelos catiões prata(I) e cobre(I) (números de transporte 0,69 e 0,30, respectivamente, à mesma temperatura) [102]. Por outro lado, verifica-se que eléctrodos preparados com halogenetos de cobre(I) funcionam como eléctrodos sensíveis a catião cobre(II) [10-17]. A ocorrência de cobre(I) no sensor parece ter, portanto, um papel activo no funcionamento dos eléctrodos selectivos de cobre(II), independentemente do respectivo sensor conter à partida sulfureto de cobre(II) ou sulfureto de cobre(I). Este aspecto dos eléctrodos selectivos de cobre, até agora apenas incipientemente abordado na literatura, requer investigação adicional. Nunca parece ter sido investigado, por exemplo, até que ponto os eléctrodos se-

lectivos de cobre(II) respondem a catião cobre(I) e as características dessa resposta.

Em resumo, a importância do papel do estado de oxidação cobre(I) no funcionamento dos eléctrodos de cobre(II) pode ser muito mais ampla do que sugere a teoria avançada por WESTALL e colaboradores [80] para explicar a interferência de cloreto, mesmo a baixas concentrações, na resposta do eléctrodo (por formação de clorocomplexos de cobre(I)).

Para concluir, deve mencionar-se que os eléctrodos selectivos de cobre(II) de resina condutora por nós construídos têm sido usados neste Departamento em estudos de equilíbrio em solução e em determinações de rotina, substituindo com êxito as unidades comerciais usadas anteriormente.

Recebido 3. Dezembro. 1981

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica — Contrato 50.78.127/1, entre esta entidade e a Faculdade de Ciências do Porto (Departamento de Química). Agradece-se às duas entidades a concessão de verbas para equipamento e despesas correntes. Uma pequena parte do equipamento utilizado foi adquirido com verba atribuída pelo Instituto Nacional de Investigação Científica à linha 4A, Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões, do Centro de Investigação em Química (U.P.).

Agradece-se ao Sr. António J.T. Sousa e Sr.^a D.M. Isabel R.G.F. Sampaio a colaboração prestada na execução de tarefas laboratoriais de rotina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 15 (1979).
- [2] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 153 (1979).
- [3] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Química Nova*, **3**, 2 (1980).
- [4] V. OLSON, *Chemistry*, **48**(4), 29 (1975).
- [5] T. ANFÄLT, D. JAGNER, *Anal. Chim. Acta*, **56**, 477 (1971).
- [6] J. PICK, K. TOTH, E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, **61**, 169 (1972).
- [7] J. PICK, K. TOTH, E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, **65**, 240 (1973).
- [8] R.E. VAN DER LEEST, *Analyst*, **102**, 509 (1977).
- [9] E. PUNGOR, K. TOTH, M.K. PAPAY, L. PÓLOS, H. MALINA, M. GRASSERBAUER, E. HOKE, M.F. EBEL, K. PERSY, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 279 (1979).
- [10] H. HIRATA, K. HIGASHIYAMA, K. DATE, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 209 (1970).
- [11] H. HIRATA, K. DATE, *Talanta*, **17**, 883 (1970).
- [12] A. HULANICKI, M. TROJANOWICZ, M. CICHY, *Talanta*, **23**, 47 (1976).
- [13] A. HULANICKI, A. LEWENSTAM, *Talanta*, **23**, 661 (1976).
- [14] J. VESELEY, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3364 (1971).
- [15] M. NESHKOVA, H. SHEYTANOV, *J. Electroanal. Chem.*, **102**, 189 (1979).
- [16] Radiometer, "F1112 Cu cupric selectrode", Copenhagen.
- [17] D. MIDGLEY, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 7 (1976).
- [18] J.W. ROSS, R.A. DURST, (ed), "Ion-Selective Electrodes", NBS Special Publ. n.º 314, Washington (1969), p. 79.
- [19] G.A. RECHNITZ, N.C. KENY, *Anal. Lett.*, **2**, 395 (1969).
- [20] M. MASCINI, A. LIBERTI, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 202 (1971).
- [21] J. RUZICKA, C.G. LAMM, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 206 (1971).
- [22] J.D. CZABAN, G.A. RECHNITZ, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 471 (1973).
- [23] E.H. HANSEN, C.G. LAMM, J. RUZICKA, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 403 (1972).
- [24] J. RUZICKA, C.G. LAMM, J.C. TJELL, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 15 (1972).
- [25] G.J.M. HEIJNE, W.E. VAN DER LINDEN, G. DEN BOEF, *Anal. Chim. Acta*, **89**, 287 (1977).
- [26] G.J.M. HEIJNE, W.E. VAN DER LINDEN, *Anal. Chim. Acta*, **93**, 99 (1977).
- [27] H. HIRATA, K. HIGASHIYAMA, *Talanta*, **19**, 391 (1972).
- [28] R. JASINSKI, I. TRACHTENBERG, G. RICE, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 363 (1974).
- [29] M. SHARP, G. JOHANSSON, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 13 (1971).
- [30] T. HEPPEL, M. HEPPEL, M. LESZKO, *Analyst*, **102**, 132 (1977).
- [31] W.J. BLAEDEL, D.E. DINWIDDIE, *Anal. Chem.*, **47**, 1070 (1975).
- [32] J.M. VAN DER MEER, G. DEN BOEF, W.E. VAN DER LINDEN, *Anal. Chim. Acta*, **85**, 317 (1976).
- [33] W.E. VAN DER LINDEN, R. OOSTERVINK, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 419 (1978).
- [34] G. JOHANSSON, K. EDSTROM, *Talanta*, **19**, 1623 (1972).
- [35] W.J. BLAEDEL, D.E. DINWIDDIE, *Anal. Chem.*, **46**, 873 (1974).
- [36] M.J. SMITH, S.E. MANAHAN, *Anal. Chem.*, **45**, 836 (1973).
- [37] R. JASINSKI, I. TRACHTENBERG, D. ANDRYCHUK, *Anal. Chem.*, **46**, 364 (1974).
- [38] A. HULANICKI, M. TROJANOWICZ, T. VEL KRAWCZYK, *Water Res.*, **11**, 627 (1977).
- [39] J. BARICA, *J. Fish. Res. Board Can.*, **35**, 141 (1978).
- [40] R. STELLA, M.T. GANZERLI-VALENTINI, *Anal. Chem.*, **51**, 2148 (1979).
- [41] Y.S. FUNG, K.W. FUNG, *Analyst*, **103**, 149 (1978).
- [42] Y.S. FUNG, K.W. FUNG, *Anal. Chem.*, **49**, 497 (1977).
- [43] J.M. VAN DER MEER, G. DEN BOEF, W.E. VAN DER LINDEN, *Anal. Chim. Acta*, **76**, 261 (1975).
- [44] G.J.M. HEIJNE, W.E. VAN DER LINDEN, G. DEN BOEF, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 221 (1978).
- [45] N. RADIC, *Anal. Lett.*, **12A**, 115 (1979).
- [46] J.W. ROSS, M.S. FRANT, *Anal. Chem.*, **41**, 1900 (1969).
- [47] L. SUCHA, M. SUCHANEK, *Anal. Lett.*, **3**, 613 (1970).
- [48] V.K. OLSON, J.D. CARR, R.D. HARGENS, R. KEN FORCE, *Anal. Chem.*, **48**, 1228 (1976).

- [49] A. NAPOLI, M. MASCINI, *Anal. Chim. Acta*, **89**, 209 (1977).
- [50] E.W. BAUMANN, *Potentiometric Determination of Sulphate with EDTA and the Cupric-Selective Electrode*, Report DP-1442, E.I. du Pont de Nemours and Co., USA (1976).
- [51] M.F. EL-TARAS, E. PUNGOR, G. NAGY, *Anal. Chim. Acta*, **82**, 285 (1976).
- [52] L.W. PRZYBOROWSKI, "Cupric Ion-Selective Electrodes for the Potentiometric Determination of Drugs", em E. PUNGOR, (ed.), Conference on Ion-Selective Electrodes, Budapeste (1977), p. 519.
- [53] S.S.M. HASSAN, M.T.M. ZAKI, *Microchem. Acta (Wien)*, **1979I**, 137 (1979).
- [54] D.P. NIKOLELIS, D.S. PAPANATHOPOULOS, T.P. HADJIIOANNOU, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 227 (1978).
- [55] I. SEKERKA, J.F. LECHNER, *Anal. Lett.*, **12A**, 1239 (1979).
- [56] J.F. COETZEE, W.K. ISTONE, *Anal. Chem.*, **52**, 53 (1980).
- [57] E. HAKOILA, *Anal. Lett.*, **3**, 273 (1970).
- [58] H. WADA, Q. FERNANDO, *Anal. Chem.*, **43**, 751 (1971).
- [59] J.J.R.F. DA SILVA, M.C.T.A. VAZ, *Rev. Port. Quím.*, **14**, 102 (1972).
- [60] E.H. HANSEN, J. RUZICKA, *Talanta*, **20**, 1105 (1973).
- [61] E.W. BAUMANN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1827 (1974).
- [62] T.B. FIELD, J.L. McCOURT, W.A.E. MCBRYDE, *Can. J. Chem.*, **52**, 3119 (1974).
- [63] P.F. BRUN, K.H. SCHRODER, *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 9 (1975).
- [64] G. NAKAGAWA, H.E. WADA, T. HAYAKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 424 (1975).
- [65] G. ARENA, R. CALI, E. RIZZARELLI, S. SAMMARTANO, *Thermochim. Acta*, **17**, 155 (1976).
- [66] F. YAMASHITA, T. KOMATSU, T. NAKAYAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 2073 (1976).
- [67] J. BUFFLE, F.L. GRETER, W. HAERDI, *Anal. Chem.*, **49**, 216 (1977).
- [68] F. YAMASHITA, T. KOMATSU, T. NAKAGAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 30 (1979).
- [69] F. YAMASHITA, T. KOMATSU, T. NAKAGAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 1251 (1979).
- [70] S.R. GROBLER, S.K. SURI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 51 (1980).
- [71] K. OHZEKI, M. SARUHASHI, T. KAMBARA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 2548 (1980).
- [72] M. SATO, *Electrochim. Acta*, **11**, 361 (1966).
- [73] M. KOEBEL, *Anal. Chem.*, **46**, 1559 (1974).
- [74] R.P. BUCK, V.R. SHEPARD JR., *Anal. Chem.*, **46**, 2097 (1974).
- [75] D.J. CROMBIE, G.J. MOODY, J.D.R. THOMAS, *Talanta*, **21**, 1094 (1974).
- [76] D. MIDGLEY, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 19 (1976).
- [77] G.B. OGLESBY, W.C. DUER, F.J. MILLERO, *Anal. Chem.*, **49**, 877 (1977).
- [78] G.J. MOODY, N.S. NASSORY, J.D.R. THOMAS, D. BETTERIDGE, P. SZEPESVARY, B.J. WRIGHT, *Analyst*, **104**, 348 (1979).
- [79] P. LANZA, *Anal. Chim. Acta*, **105**, 53 (1979).
- [80] J.C. WESTALL, F.M.M. MOREL, D.N. HUME, *Anal. Chem.*, **51**, 1792 (1979).
- [81] T. HEPPEL, *Anal. Chim. Acta*, **123**, 151 (1981).
- [82] T. HEPPEL, *Anal. Chim. Acta*, **123**, 161 (1981).
- [83] A. IYO, T. HASHIZUME, N. ISHIBASHI, *Anal. Chem.*, **49**, 1868 (1977).
- [84] G.J.M. HEIJNE, W.E. VAN DER LINDEN, *Anal. Chim. Acta*, **96**, 13 (1978).
- [85] I. SEKERKA, J.F. LECHNER, *Anal. Lett.*, **11A**, 415 (1978).
- [86] Y. UMEZAWA, Y. INANISHI, K. SANATARI, S. FUJIWARA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 945 (1979).
- [87] G. NAKAGAWA, H. WADA, T. SAKO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1303 (1980).
- [88] Orion Research Inc., "Instruction Manual, Cupric ion electrode, model 94-29", Cambridge, Massachusetts (1976).
- [89] R.P. BUCK, "Theory and Principles of Membrane Electrodes", em H. FREISER, (ed.), "Ion-selective electrodes in Analytical Chemistry", Vol. I, Plenum Press, New York (1978), p. 68-69.
- [90] Philips Industries, "Guide to the use of ion-selective electrodes type IS 550", Eindhoven (1973).
- [91] N. LAKSHMINARAYANAIAH, "Membrane Electrodes", Academic Press, New York (1976), p. 198.
- [92] P.L. BAILEY, "Analysis with Ion-Selective Electrodes", Heyden, London (1976), p. 96.
- [93] J. VESELEY, D. WEISS, K. STULIK, "Analysis with Ion-Selective Electrodes", Ellis Horwood, Chichester, U.K. (1978), p. 195.
- [94] E. PUNGOR, K. TÓTH, "Precipitate-Based Ion-Selective Electrodes", em H. FREISER, ref [89], p. 147-151.
- [95] A. MARTELL, L.G. SILLEN, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publication n.º 17, The Chemical Society, London, 1964, p. 218/9.
- [96] G. MILAZZO, S. CAROLI, "Tables of Standard Electrode Potentials", Wiley, Chichester, U.K. (1978), p. 24 e 38.
- [97] H.J. MATHIEU, H. RICKERT, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **79**, 315 (1972).
- [98] M. LAMACHE, D. BAUER, *Anal. Chem.*, **51**, 1321 (1979).
- [99] K. OKAMOTO, S. KAWAI, *Jap. J. Appl. Phys.*, **12**, 1130 (1973).
- [100] K. ITO, N. MATSUDA, S. IKEDA, G. NAKAGAWA, *Denki Kagaku*, **48**, 16 (1980).
- [101] N. MATSUDA, G. NAKAGAWA, S. IKEDA, *Denki Kagaku*, **48**, 199 (1980).
- [102] S. IKEDA, N. MATSUDA, G. NAKAGAWA, K. ITO, *Denki Kagaku*, **47**, 281 (1979).
- [103] M. SARUHASHI, K. OHZEKI, T. KAMBARA, *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, 1492 (1980).
- [104] R. WAGEMANN, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3433 (1980).

ABSTRACT

Construction and evaluation of a copper(II) ISE with a conductive resin support

A copper (II) ion selective electrode has been prepared by coating a support of electrically conductive epoxy with a layer of mixture of silver(I) sulphide and copper(II) sulphide, which was polished before use. The performance of the electrode (calibration curves, Reilley's diagrams, response times and interferences) has been determined and is discussed in this paper. The interference of halides is discussed in some detail. These tests show that the performance of the electrode is similar to that of commercial Orion 94-29A and Radiometer F3002 electrodes.

VIRGÍLIO A. M. SOARES

Centro de Química Estrutural
Complexo I
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex

IAN A. McLURE

Department of Chemistry
University of Sheffield
Sheffield S3 7HF
United Kingdom



THE SURFACE TENSION OF PERFLUOROISO- BUTANE AND MIXTURES WITH *n*-BUTANE FROM CLOSE TO ITS UPPER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE, 233.08 K, TO 260 K

*The orthobaric surface tensions of perfluoroisobutane and its mixtures have been measured at temperatures between 230 and 260 K. The upper critical solution temperature has been determined to be 233.08 K. The mixture shows negative aneutropy with no positive deviation in surface tension from linearity in mole fraction in conformity with the behaviour of normal alkane + perfluoro-alkane mixtures. The results resemble those for *n*-butane + perfluoro-*n*-butane and suggest that branching of the perfluorocarbon produces little effect in the surface tension of mixtures of low molar mass chain-molecule substances.*

1 — INTRODUCTION

Current molecular theory is not yet very successful at predicting the surface tension of mixtures of other than very simple molecules.

Nevertheless, it is possible on the basis of a very straightforward argument based on strong or weak unlike forces between pairs of unlike molecules in the mixture to account for the sign of the deviations of the surface tension from "ideal" behaviour. There is no simple statement of mixing ideality which has the standing in the surface thermodynamics of mixtures as that of Raoult's law in the bulk thermodynamics of mixtures. For that reason it is common practice, at least for mixtures of fairly small molecules, to take as a statement of ideality the linear dependence of the surface tension σ of a binary mixture, *i.e.* $\sigma = x_1 \sigma_1^* + x_2 \sigma_2^*$, where x_i is the mole fraction of component i and σ_i^* is its surface tension in the pure state at the same temperature. The rough argument then proceeds as follows. When the unlike forces are strong relative to those between pairs of like molecules the overall cohesion between the molecules is increased on mixing and therefore the surface tension deviations are positive — in the same way the vapour pressure of the mixture shows negative deviations from Raoult's law. Conversely, when the unlike forces are relatively weak the overall cohesion in the liquid is diminished on mixing and the surface tension is less than the mole fraction average — similarly the vapour pressure of the mixture shows positive deviations for Raoult's law.

Some backing for these arguments comes from GUGGENHEIM'S strictly regular solution theory of surface tension [1], which is essentially concerned with the effect on the surface tension of the mixture of the sign and magnitude of the interchange energy w . When w is zero the expression for the strictly regular solution ideal surface tension.

$$\exp\left(-\frac{\sigma a}{kT}\right) = x_1 \exp\left(-\frac{\sigma_1^* a}{kT}\right) + x_2 \exp\left(-\frac{\sigma_2^* a}{kT}\right),$$

where a is a mean molecular surface area, leads to values of σ not very different, if a is reasonably chosen, from those given by the linear expression. When w is positive the surface tension deviations are negative and vice-versa.

Either of these arguments accounts well for the general features of the surface tension of alkane + perfluoroalkane mixtures. This class of mixtures

is the simplest that has very large positive values of w which are reflected in large deviations from bulk ideality and, more often than not, liquid-liquid immiscibility with an upper critical solution temperature UCST at a fairly high temperature [2]. The surface tension deviations are thus, expectedly, strongly negative, leading in many instances to negative aneutropy or surface azeotropy.

Some alkane + perfluoroalkane mixtures, especially those containing relatively long chain-molecules, show, in addition, a tendency to positive deviations from ideality in mixtures dilute in perfluoroalkane — sometimes leading to positive aneutropy [3]. This behaviour, which is invariably associated with proximity to a UCST, can be partially explained either as some kind of critical phenomenon or as a competition between an energetic effect — which leads as outlined above to negative deviations — and an entropic effect related to differences in the chain flexibility of the components — which leads to positive deviations. A useful check on this latter explanation is afforded by measurements on mixtures of smaller molecules of inherently low chain flexibility. Such measurements have been carried out for the mixtures $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_3\text{F}_8$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_4\text{F}_{10}$, and $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{F}_8$ [4]; no trace of positive deviations was found — only the characteristic large negative alkane + perfluoroalkanes deviation.

As a further study of the influence of differences of chain flexibility we decided to turn to the role of branching in either the alkane or the perfluoroalkane to check whether this has any effect on previous conclusions. Here we report the results of our measurements of the surface tensions close to the UCST of a alkane + perfluoroalkane mixture in which the perfluorocarbon component is branched: $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + i\text{-C}_4\text{F}_{10}$.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — MATERIAL

Perfluoroisobutane was supplied by Fluorochem. Ltd. with a claimed purity of 97%; it was thoroughly degassed before use in view of the high solubility of air in perfluorocarbons. The n -butane was supplied by Matheson with a claimed purity of 99.5%; it was degassed before use.

2.2 — APPARATUS AND PROCEDURE

The surface tension was measured by the differential capillary rise technique using a Pyrex glass cell, shown in fig. 1, that consists of three Veridia precision bore capillaries A (nominal bore 1,0.5 and 0.3 mm) connected to a sample chamber B which accommodates a plunger C which can be moved by the grease-free screw D. The side arm E was used for making up the mixtures and found its greatest utility for mixtures in which phase separation occurred. The bore and constancy of bore each capillary were confirmed by weighing mercury threads of various accurately known lengths. The actual diameters were found to be 1.007, 0.5082 and 0.3004 mm. In the measurement of the surface tension of pure substances the bottom part of the cell was immersed in liquid nitrogen and approximately 2 cm³ of the substance was condensed into it through valve F from a storage bulb. The cell was then closed and almost entirely immersed in a low-temperature thermostat bath (Townson and Mercer "Minus Seventy" Model), with only the knob of the plunger actuating screw exposed. The constancy of the temperature of the bath was confirmed by a platinum resistance thermometer to be within ± 0.1 K during a measurement. After thermal equilibrium was reached the plunger C was lowered and the liquid was displaced from B and allowed to rise in the capillaries. After a further period of thermal stabilization, as evinced by constancy of the levels of liquid in each capillary over three successive periods of twenty minutes, the relative heights of the menisci were measured cathetometrically with a precision of ± 0.02 mm.

For measurements on mixtures, since there was a need to know the amount of each substance condensed into the cell and to ensure that the liquid in the capillaries was of the same composition as the liquid in B, the procedure was modified. The amount of substance was determined by gas volumetry in a calibrated burette on the vacuum line. Each substance was condensed separate in the cell and, as far as possible, complete mixing was carried out in side arm E by vigorous shaking for five or ten minutes once the cell was immersed in the bath. The mixture was transferred to B by tilting the cell and from this stage on, the procedure was identical to that for the pure substances.

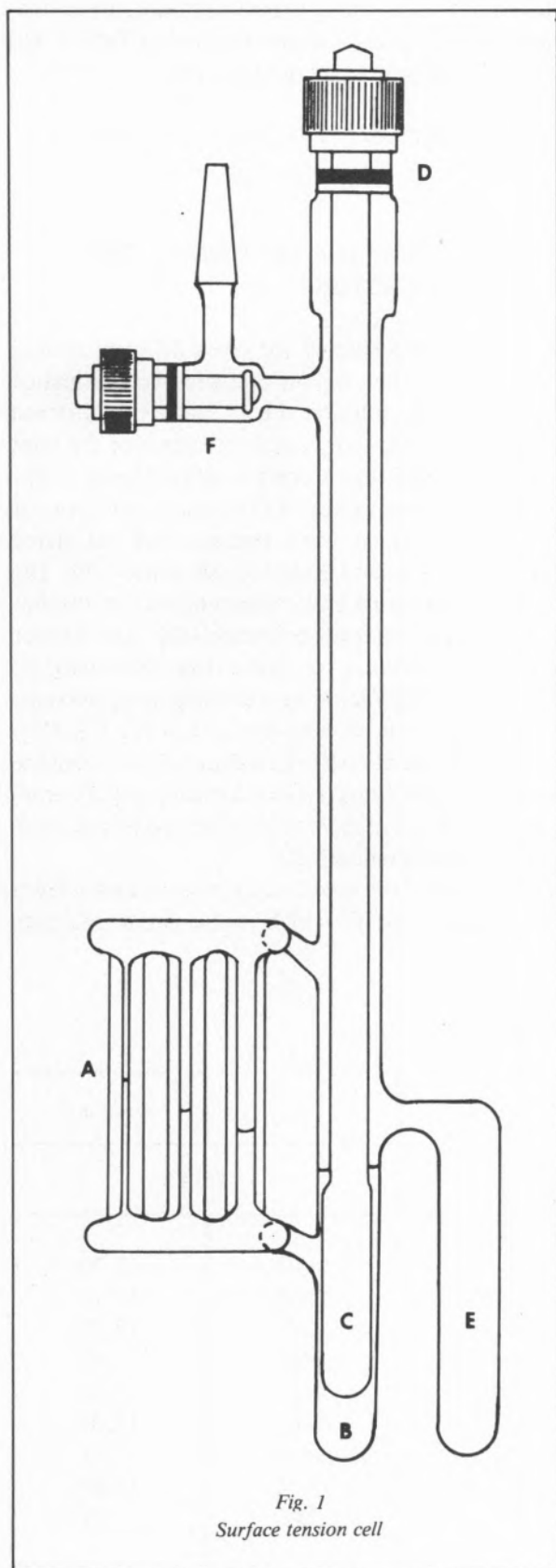


Fig. 1
Surface tension cell

All final heights were taken on receding menisci created by raising plunger D. In this way an essential zero contact angle was secured.

The UCST of the mixture was determined visually in the surface tension cell. We have measured the UCST at two different volume fractions close to 0.5 since it is known that the curve of reduced temperature $T/UCST$ against volume fraction ϕ is nearly flat around $\phi = 0.5$ [5].

3 — RESULTS

3.1 — CALCULATIONS

The surface tension σ was calculated from

$$\sigma = r_i r_j d g [3 \Delta h_{ij} - (r_i - r_j)] / 6 (r_i - r_j)$$

where Δh_{ij} is the measured difference in the height of the menisci in the capillaries of radius r_i and r_j , d is the density of the liquid phase (we neglected the density of coexisting gas phase) and g the acceleration due to gravity (9.81342 m s^{-2}) in the laboratory in Sheffield.

The surface tension for each composition was measured at various temperatures, but since the temperature was not easily reproduced the outcome of the series of measurements was a set of values of $\sigma(T, x)$. In order to obtain a set of isotherms $\sigma(x)$ we fitted $\sigma(T, x)$ for a particular overall composition to a linear equation in T , then interpolating to find σ at a given set of T . The corresponding values of x were also interpolated.

To compute the liquid composition the imperfection of the coexisting gas phase was taken into account.

3.2 — SURFACE TENSION OF PURE LIQUIDS

The surface tension of pure *n*-butane are reported elsewhere [6] and are represented by the equation

$$\sigma (238-273 \text{ K}) / \text{mN m}^{-1} = 47.242 - 0.1180(T/\text{K})$$

$$SD_\sigma = 0.07 \text{ mN m}^{-1}$$

SD_σ being the standard deviations reported.

To obtain the surface tension of perfluoroisobutane the density of the liquid was needed. No values of the density have been published and due to shortage

Table 1
Surface tension of pure perfluoroisobutane
 $\sigma(\text{calc})/\text{mN m}^{-1} = 42.01 - 0.1160(T/\text{K})$

T/K	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\sigma(\text{calc})/\text{mN m}^{-1}$
229.2	15.48	15.42
233.9	14.84	14.88
238.9	14.33	14.29
242.1	13.83	13.92
249.8	13.02	13.03
264.2	11.39	11.36

of material at the time we were unable to measure it. We decided therefore to estimate the densities of perfluoroisobutane. The published values for the density of perfluoroisopentane, perfluoro-*n*-pentane, perfluoroisohexane and perfluoro-*n*-hexane show that the densities of the perfluoroisooalkanes are higher than those of the corresponding perfluoro-*n*-alkanes by as much as 3 to 4% [7,8]. Thus we estimated the values for the density of perfluoroisobutane by adding 3.5% to the values of the density of perfluoro-*n*-butane. Since we believe that the error in our measurements is close to 1% we hope that the final results for the surface tension of perfluoroisobutane are not greatly affected by the procedure used to estimate the densities.

The results of our measurements of the surface tension of perfluoroisobutane are given in Table 1 and are well represented by the equation

$$\sigma(224\text{-}264 \text{ K})/\text{mN m}^{-1} = 42.01 - 0.1160(T/\text{K})$$

$$SD_{\sigma} = 0.06 \text{ mN m}^{-1}$$

3.3 — SURFACE TENSION OF THE MIXTURES

The system was studied for seven different overall compositions. The vapour pressures were estimated by the regular solution theory using the observed UCST, 233.08 K, the vapour pressures of the pure substances, and their second virial coefficients. Since no published values of the vapour pressures of perfluoroisobutane were available we calculated them using Lee and Kessler's correlation [9]. The critical temperature and pressure of perfluoroisobutane were taken from reference [10]. The vapour pressure of *n*-butane was taken from reference [11]. Pitzer's acentric factor was obtained using the same correlation at the boiling point, $T_b = 272.8 \text{ K}$ [10]. The second virial coefficient of perfluoroisobutane was calculated using Pitzer's correlation [12], whereas that for *n*-butane was obtained from McGLASHAN and POTTER'S equation [13].

The density of the mixed liquid was estimated from a correlation for V^E which enables us to calculate

Table 2
Surface tension for *x* perfluoroisobutane + (1-*x*) *n*-butane

<i>x</i>	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	<i>x</i>	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	<i>x</i>	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$
T = 235.1 K		T = 243.3 K		T = 250.4 K	
0.000	19.50	0.000	18.53	0.000	17.70
0.107	16.20	0.105	15.42	0.104	14.75
0.271	14.36	0.270	13.82	0.268	13.37
0.347	14.61	0.346	13.55	0.345	12.62
0.360	14.62	0.360	13.72	0.360	12.42
0.462	14.12	0.462	13.30	0.462	12.60
0.577	13.93	0.577	13.28	0.577	12.72
0.934	14.12	0.935	13.20	0.936	12.42
1.000	14.79	1.000	13.81	1.000	12.99

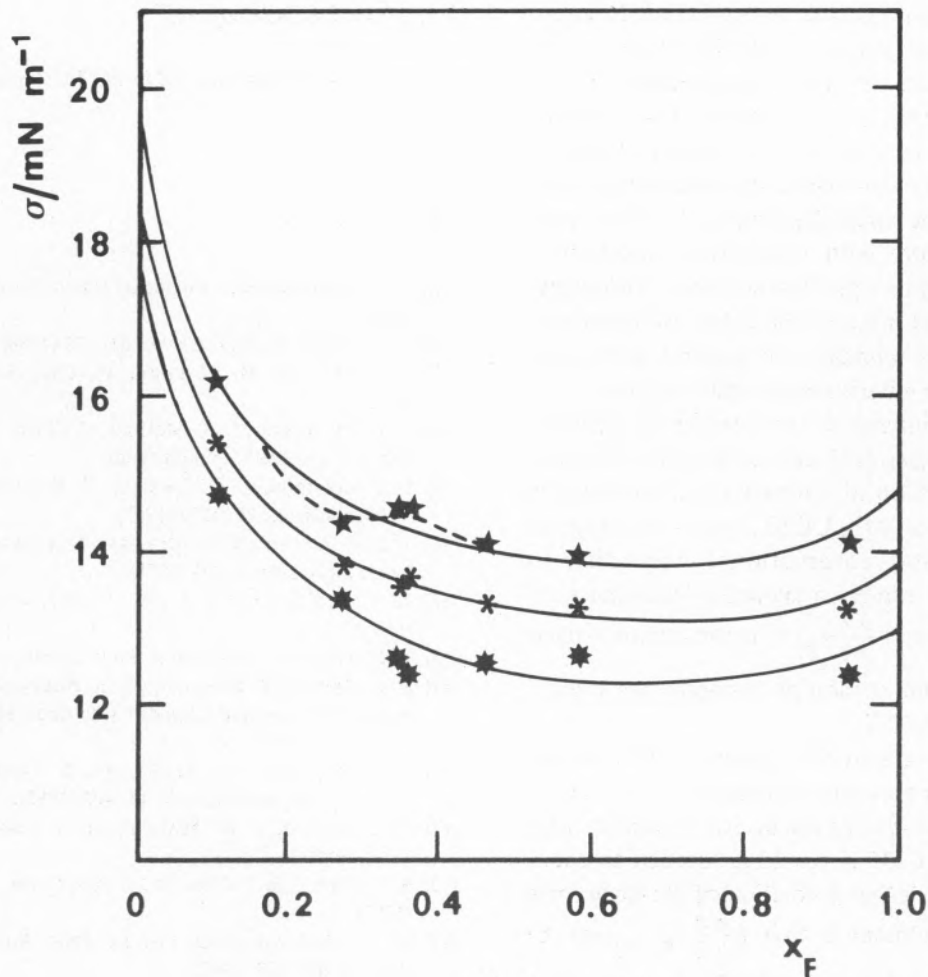


Fig. 2

Surface tension σ for x i - C_4F_{10} + $(1-x)$ n - C_4H_{10} at 235.1 K (★), 243.3 K (*) and 250.4 K (⊛).

the excess molar volumes as a function of $T/UCST$ for a mixture of volume fraction 0.5 [14]. Assuming that $V^E = A\phi_1\phi_2$, A can be computed at any temperature and V^E estimated for a particular composition. The density of n -butane was taken from reference [15].

A set of isotherms was derived using the procedure describe above. The results are presented in Table 2 and illustrated in fig 2.

4 — DISCUSSION

The results obtained for the surface tension of pure perfluoroisobutane show that, as for perfluoropentanes and perfluorohexanes, branching increases the surface tension by about 1% unlike the n -alkanes for which branching generally lowers the surface tension relative to that of the linear isomer.

The mixture studied in this work shows negative aneutropy and no positive deviation on the hydrocarbon rich side. This is the common behaviour for alkane + perfluoroalkane mixtures. The large drop in the surface tension of the alkane brought about by the addition of a small amount of perfluoroalkane is evidence of high positive adsorption of the perfluoroalkane at the interface. However, in this system the effect is somewhat less pronounced than that observed with linear perfluoroalkanes and this can be explained in part by the higher surface energy of the perfluoroisobutane.

A quantitative analysis of the results using the best available molecular theory is not possible due to the lack of experimental data for the pure perfluoroisobutane and its mixtures with n -butane. A qualitative interpretation of the composition dependence based on the quasi-crystalline or strictly regular solution

theory of GUGGENHEIM [1] can be advanced. Negative deviations from ideality are predicted by the theory for positive values for the exchange energy w , the deviations increasing as w increases. The observed behaviour for σ vs. x is therefore simply explained without the need to introduce any additional explanation due to the chain flexibility. This has been pointed out before with mixtures of short-chain linear hydrocarbons + perfluorocarbons. It appears likely that in this mixture the effect of branching does not greatly change the general behaviour found for alkane + perfluoroalkane mixtures.

It is a matter of interest to see whether the theoretical analysis of WIDOM [16], concerning the behaviour of interfacial tension of a binary liquid mixtures in the neighbourhood of a UCST, agrees or disagrees with experimental observations. According to theory σ should exhibit a sigmoid dependence on mole fraction with $(\frac{\partial \sigma}{\partial x})_T \approx 0$ for mixtures close

to the critical composition at temperatures slightly higher than the UCST.

Our data show signs of this feature at 235.1 K but are insufficiently accurate to permit us to state conclusively that it is really present. More precise work on this system at 235 K would be needed to check this suspicion. Another prediction of the early form as Widom's treatment is that $(\frac{\partial \sigma}{\partial T})_{x=x_c}$ can be

positive in the vicinity of the UCST. No evidence in support of this prediction was found in our system but we did not make enough measurements close enough to the UCST to expect this feature to appear.

Finally, we want to stress the importance of studying the effect of branching of the components in order to understand the behaviour of alkane + perfluoroalkane systems. It seems that in systems where positive aneutropy is present the normal hydrocarbon should be replaced by a branched hydrocarbon so that the influence of chain flexibility can be identified reasonably unambiguously. Mixtures with even fewer carbon atoms also provide information of this kind and work on such systems is in progress.

Received 14. December. 1981

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partially financed by NATO Grant 194.80.

REFERENCES

- [1] E. A. GUGGENHEIM, "Mixtures" (Oxford University Press, 1966)
- [2] R. L. SCOTT, *J. Phys. Chem.*, **62**, 136 (1958)
- [3] I. A. McLURE, B. EDMONDS, M. LAL, *Nature*, **241**, 71 (1973)
- [4] V. A. M. SOARES, I. A. McLURE, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, accepted for publication
- [5] J. B. GILMOUR, J. O. ZWICKER, J. KATZ, R. L. SCOTT, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3259 (1967)
- [6] J. C. G. CALADO, I. A. McLURE, V. A. M. SOARES, *Fluid Phase Equilibria*, **2**, 199 (1978)
- [7] L. L. BURGER, G. H. CADY, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4243 (1951)
- [8] V. E. STILES, G. H. CADY, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3771 (1952)
- [9] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ, T. K. SHERWOOD, "The Properties of Gases and Liquids" (Mc Graw-Hill Book Co., New York), 1977
- [10] I. A. McLURE, V. A. M. SOARES, A. TREJO RODRIGUES, *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 402 (1982).
- [11] J. H. SIMONS, J. W. MAUSTELLER, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1516 (1955)
- [12] K. S. PITZER, R. F. CURL JR., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2369 (1957)
- [13] M. L. MCGLASHAN, D. POTTER, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A 267**, 478 (1962)
- [14] I. A. McLURE, B. EDMONDS, *J. Chem. Thermodynamics*, submitted for publication
- [15] W. M. HAYNES, M. J. HIZA, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 179 (1977)
- [16] B. WIDOM, *J. Chem. Phys.*, **67**, 872 (1977)

RESUMO

Mediram-se as tensões superficiais ortobáricas de perfluoroisobutano e suas misturas com n-butano a temperaturas entre 238 e 260 K. Determinou-se a temperatura crítica de imiscibilidade superior obtendo-se o valor UCST = 233,08 K. A mistura apresenta aneutropia negativa sem desvios positivos a linearidade na curva tensão superficial-fração molar, em conformidade com o comportamento das misturas alcano + perfluoro-n-butano e sugere que a ramificação do perfluorocarboneto pouco efeito produz na tensão superficial de misturas de substâncias compostas por moléculas lineares de baixo peso molecular.

A. M. LOBO
S. PRABHAKAR
M. M. MARQUES
Centro de Química Estrutural,
Complexo Interdisciplinar I. S. T.,
Av. Rovisco Pais, Lisboa
and
Department of Chemistry, F. C. T.,
Universidade Nova de Lisboa, Lisboa



CARDIOTONIC STERIODS. Part II* SYNTHESIS OF 22-OXYGENATED CARDENOLIDES

Synthesis of some new 22-oxygenated cardenolides, whose biological activity is being examined, are described. The method does not involve the previous degradation of the butenolide ring.

* Part I: A. M. Lobo, S. Prabhakar, M. J. O. Baptista
J. M. Cardoso and A. M. C. Jorge
Rev. Port. Quim., 17, 124 (1975)

Part of this work was presented in the 1st National Meeting of the Portuguese Chemical Society, Comm. 5.5.2 Lisbon, 1978.

1 — INTRODUCTION

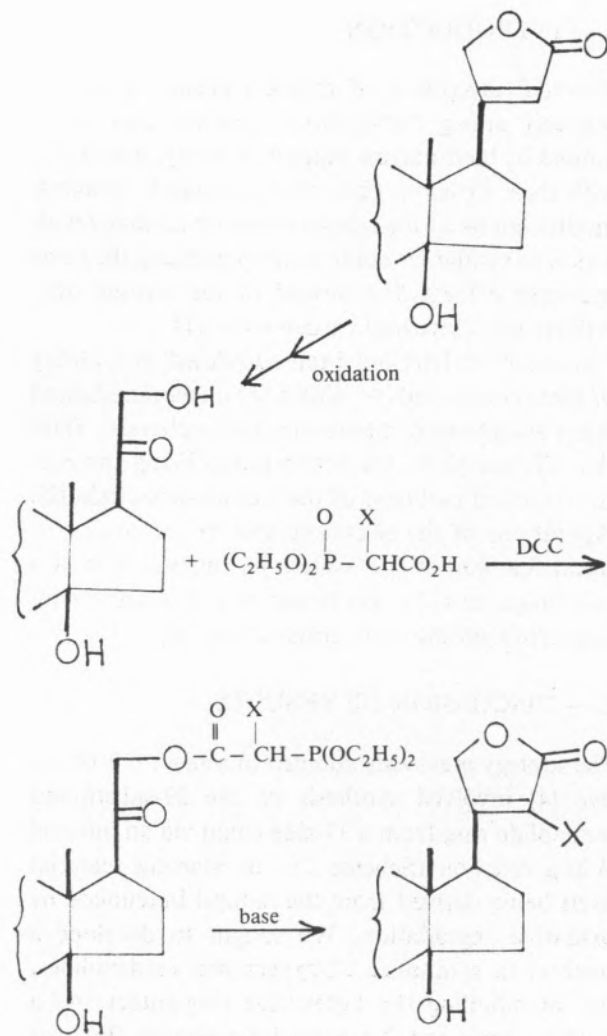
Steroidal glycosides of digitalis occupy a unique position among useful drugs, and yet their use is limited by their narrow margin of safety, associated with their toxicity. Thus efforts towards chemical modifications of their basic structure continue with a view to synthesize compounds possessing the same inotropic effects, but devoid of the serious side-effects of the natural cardenolides [1].

“In vitro” activity has been correlated with ability of these compounds to inhibit the membrane-bound (Na + K)-activated adenosine-triphosphatase, (Na-K) ATPase [2,3], the active group being the α, β -unsaturated carbonyl of the lactone side-chain [2]. Alterations of the electronic and/or the stereochemical features of this system by introduction of a substituent at C-22 was found to lead to an interesting effect on the myocardial action [4].

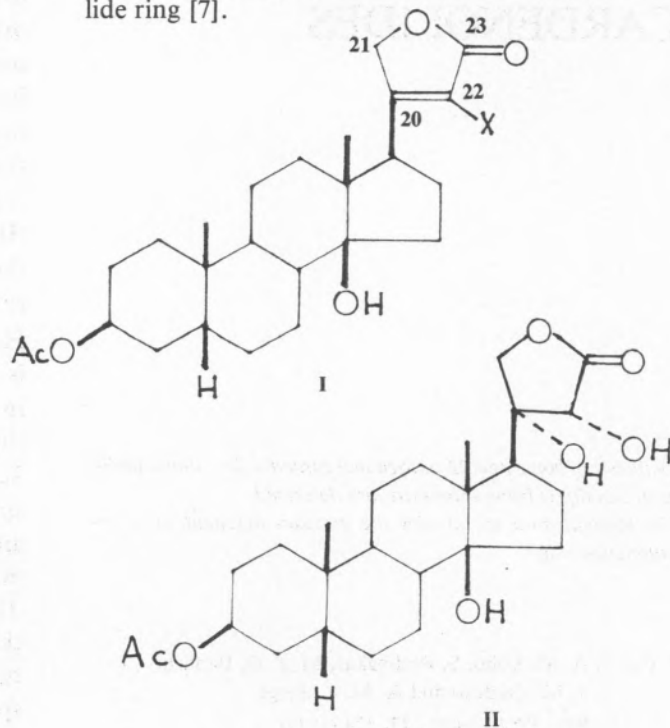
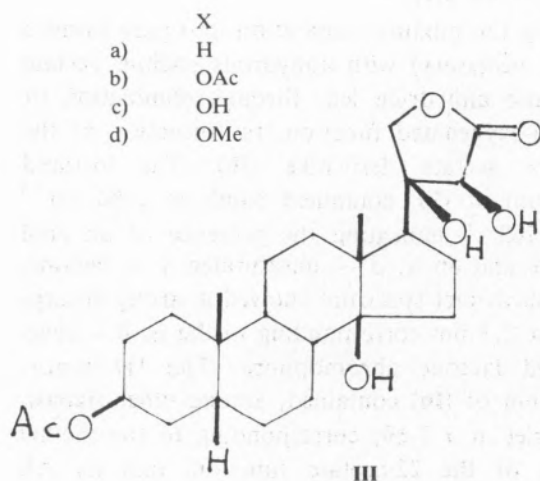
2 — DISCUSSION OF RESULTS

The strategy previously adopted to achieve this objective [4] involved synthesis of the 22-substituted butenolide ring from a 17-side chain via an internal Wittig reaction (Scheme 1), the starting material itself being derived from the natural butenolide by oxidative degradation. We sought to develop a method to synthesize 22-oxygenated cardenolides, but maintaining the butenolide ring intact. As a model compound 3-acetoxylidigitoxigenin (**Ia**) was reacted with osmium tetroxide in pyridine to give a 7:3 mixture of the diastereomeric 20,22-diols [5] (**II**) and (**III**) respectively (as calculated from the relative areas of the ^1H n.m.r. of the crude reaction mixture).

Heating the mixture (separation into pure isomers is not necessary) with anhydrous sodium acetate in acetic anhydride led, through elimination of the 20-oxygenated function, to formation of the 22-enol acetate derivative (**Ib**). The infrared spectrum of (**Ib**) contained bands at 1780 cm^{-1} and 1763 cm^{-1} , indicating the presence of an enol acetate and an α, β — unsaturated γ — lactone. The ultraviolet spectrum showed a strong absorption at 215 nm corresponding to the α, β — unsaturated lactone chromophore. The ^1H n.m.r. spectrum of (**Ib**) contained, among other signals, a singlet at τ 7.69, corresponding to the methyl group of the 22-acetate function, and an AB



Scheme 1



quartet (with τ_A and τ_B respectively 4.875 and 5.075) corresponding to the geminal protons at C-21 [6].

When (**II**) was dissolved in an aqueous alcoholic sodium hydroxide solution, a facile hydrolysis of the enol acetate occurred to afford (**III**) which showed in its infrared spectrum the disappearance of the frequency corresponding to the 22-acetate carbonyl group. The strong absorption at 239 nm in its ultraviolet spectrum showed the characteristic and intense bathochromic shift to 273 nm on addition of a drop of a solution of sodium hydroxide, confirming the presence of an α, β — unsaturated α — hydroxy butenolide ring [7]. The presence of the enol was further confirmed by its ^1H n.m.r. spectrum which contained a broad low field signal at τ 0.52 integrating for one proton. It is known that enolic functions appear in general at low field and that its absorption is not always sharp [8]. On reaction with diazomethane in ether (**III**) yielded the 22-O-methyl digitoxigenin derivative (**IV**) which exhibited in its ^1H n.m.r. spectrum a singlet at τ 6.04 ascribed to the C-22 methoxy protons. Its ultraviolet spectrum showed a strong absorption at 230 nm, consistent with the presence of a methoxy group at α position of the butenolide ring [7].

3 — EXPERIMENTAL [9]

3 β -Acetoxy-14, 20 α , 22 α -trihydroxy-5 β , 14 β -cardanolide (III) and 3 β -Acetoxy-14, 20 β , 22 β -trihydroxy-5 β , 14 β -cardanolide (II).

A mixture of 3-acetyldigitoxigenin [10] (83 mg) and osmium tetroxide (53 mg) in dry pyridine (1.5 ml) was allowed to stand at room temperature (48 h). A solution of sodium metabisulphite (156 mg) in water (2.2 ml) was added and the mixture stirred for 3 hours. The reaction mixture was then diluted with water, extracted with chloroform, the organic phase washed with water, and dried (Na₂SO₄). Evaporation of the solvent under reduced pressure yielded a mixture of (II) and (III) as a white solid (104 mg), which crystallised from dichloromethane — petroleum ether (b.p. 40°-60°) m. p. 192°-208° [lit. [5] 190° (for isomer III) and 221-225 (for isomer II)], ν_{\max} cm⁻¹ (KBr) 3440 (broad band), 1775, 1715 (lactone carbonyl), 1735 (3-acetate carbonyl).

3 β , 22-Diacetoxy-14 β -hydroxy-5 β , 14 β -card-20(22)-enolide (Ib).

Digitoxigenin diol acetate (II + III) (201.4 mg), Ac₂O (5 ml) and anhydrous sodium acetate (200 mg) was heated at 110° for 48 hours, and the mixture then stirred at room temperature for a further 10 hours. The reaction mixture was diluted with water, extracted with chloroform, washed successively with an aqueous solution (5%) of sodium bicarbonate and water. The organic extract was dried over anhydrous sodium sulphate and the solvent removed under reduced pressure, to yield an oily residue which was purified by p.t.l.c. (chloroform-methanol 100:2). The pure (IV) (93.1 mg) had m.p. 186-188°, λ_{\max} (EtOH) 215 nm (ϵ 17100), ν_{\max} cm⁻¹ (KBr) 3540 (14-OH), 1780 (22-acetate carbonyl), 1763 (lactone carbonyl), 1718 (3-acetate carbonyl), 1670 (lactone double bond), τ (CDCl₃, TMS) 4.88 and 5.08 (2H, AB quartet, J_{AB} 15 Hz, C₂₁-H), 5.00 (1H, multiplet, 3 α -H), 7.14 (1H, multiplet, 17 α -H), 7.69 (3H, singlet, 22-acetate methyl), 7.95 (3H, singlet, 3-acetate methyl), 9.03 (3H, singlet, 19-CH₃), 9.13 (3H, singlet, 18-CH₃). (Found: C, 68.1; H, 7.8. C₂₇H₃₈O₇ requires C, 68.3; H, 8.1%).

3 β -Acetoxy-14 β , 22-dihydroxy-5 β , 14 β -card-20(22)-enolide (Ic).

22-Acetoxy-digitoxigenin (137.8 mg) was dissolved in methanol (2.3 ml) and aqueous sodium hydroxide (2 N; 0.1 ml) added with stirring. After ca. 40 minutes, the reaction mixture was diluted with ice cold water (15 ml) and acidified to pH ca. 2.5 with aqueous hydrochloric acid (3%; 2.5 ml). White needles of (V) that separated (116.5 mg) had m.p. 228-230° dec. (dichloromethane-methanol-petroleum ether b.p. 40-60°), λ_{\max} (EtOH) 239 nm (ϵ 12740). ν_{\max} cm⁻¹ (KBr) 3400 (broad band, OH), 1745 (lactone carbonyl), 1725 (3-acetate carbonyl), 1670 (lactone double bond), τ (CDCl₃, TMS) 0.52 (1H, broad singlet, enol O-H), 5.00 (1H, multiplet, 3 α -H), 5.47 (2H, broad singlet, C₂₁-H), 7.95 (3H, singlet, 3-acetate-methyl), 9.00 (3H, singlet, 19-CH₃), 9.13 (3H, singlet, 18-CH₃). (Found: C, 67.5; H, 8.4. C₂₅H₃₆O₆·CH₃OH requires C, 67.2; H, 8.7%).

3 β -Acetoxy-14 β -hydroxy-22-methoxy-5 β , 14 β -card-20(22)-enolide (Id).

22-Hydroxy-digitoxigenin (54.5 mg) was allowed to react at 5° C with an ethereal solution of diazomethane (8 ml) containing some tetrahydrofuran (0.5 ml) for 8 hours. The solvents were evaporated and the residue recrystallised from acetone-petroleum ether b.p. 40-60° to yield white crystals (34.2 mg), m.p. 197-200° C, λ_{\max} (EtOH) 230 nm (ϵ 4700), ν_{\max} cm⁻¹ (KBr) 3490 (broad band, OH), 1738 (lactone carbonyl), 1731 (3-acetate carbonyl), 1655 (lactone double bond), τ (CDCl₃, TMS) 4.90 (1H, multiplet, 3 α -H), 5.31 and 5.07 (2H, AB quartet, J_{AB} 17.4 Hz, C₂₁-H), 6.04 (3H, singlet, C₂₂-OCH₃), 7.06 (1H, multiplet, 17 α -H), 7.95 (3H, singlet, 3-OCO CH₃), 9.04 (3H, singlet, 19-CH₃), 9.14 (3H, singlet, 18-CH₃). (Found: C, 69.8; H, 8.4. C₂₆H₃₈O₆ requires C, 69.9; H, 8.6%).

Acetylation of (Ic).

22-Hydroxy-digitoxigenin (20 mg) in pyridine (0.7 ml) was treated with acetic anhydride (0.7 ml) and the reaction mixture allowed to stand at room temperature for 24 hours. Isolation of the product

by removal of the solvent under reduced pressure and crystallisation of the residue from chloroform-diethyl ether gave white crystals identical with (IV) (m.p., m.m.p., ir., and t.l.c. in $\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH (100:2).

Received 27. January. 1982

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the Gulbenkian Foundation and the Instituto Nacional de Investigação Científica for financial support.

REFERENCES AND NOTES

- [1] For a review on the synthetic efforts on this field prior to 1969, see R. DEGHENGI, *Pure and Applied Chem.*, **21**, 153 (1970).
- [2] H. J. PORTIUS and K. REPKE, *Arzn. Forsch.*, **14**, 1073 (1964).
- [3] S. M. KUPCHAN, M. MOKOTOFF, R. S. SANDHU and L. E. HOKIN, *J. Med. Chem.*, **10**, 1025 (1967).

- [4] W. EBERLEIN, J. NICKL, J. HEIDER, G. DAHMS and H. MACHLEIDT, *Chem. Ber.*, **105**, 3686 (1972).
- [5] M. SCHÜPBACH, A. F. KRASSO, M. BINDER and CH. TAMM, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2007 (1971).
- [6] For a compilation of ^1H NMR spectra of cardenolides see K. TORI, K. AONO, *Annu. Rept. Shionogi Res. Lab.*, **15**, 130 (1965).
- [7] D. H. R. BARTON, W. DOERING (Ed.), "Interpretation of Ultraviolet Spectra of Natural Products", Vol. 7, Mac-Millan, New York, p. 82-83 (1964).
- [8] D. H. MATHIESON (Ed.), "Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Academic Press, London, p. 185 (1968).
- [9] For the general details of the Experimental see the experimental section of Part I.
- [10] Prepared according to F. HUNZIKER and T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1472 (1945).

RESUMO

Esteroides cardiótónicos. Part II síntese de cardenólidos oxigenados em C-22

Sintetizaram-se novos cardenólidos oxigenados no carbono-22, cuja actividade biológica se encontra a ser examinada.

O método não envolve a degradação prévia do anel do butenólido.

F. RAMÔA RIBEIRO

Grupo de Estudos de Catalise Heterogenea

Instituto Superior Técnico

Lisboa, PORTUGAL

CH. MARCILLY

Institut Français du Pétrole

FRANCE

M. GUISET

Université de Poitiers

FRANCE



INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU ET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA STRUCTURE D'UNE ZEOLITHE NH_4Y

Nous avons étudié les modifications structurales qui peuvent se produire en cours de calcination d'une zéolithe NH_4Y pauvre en sodium.

Selon la température et la nature de l'atmosphère (notamment la présence de vapeur d'eau) on peut obtenir des solides très différents: la calcination sous air très sec à des températures supérieures à 450° C provoque une destruction de la structure zéolithique, alors que la présence de vapeur d'eau à haute température permet de stabiliser la zéolithe. Si la pression de vapeur d'eau est insuffisante, une phase désorganisée dont la porosité est intacte mais qui est en voie de destruction, peut apparaître. Les résultats obtenus peuvent s'interpréter à partir des hypothèses proposées dans la littérature selon lesquelles la stabilisation obtenue en présence de vapeur d'eau à haute température se produit par deux processus simultanés: l'un d'extraction d'atomes d'aluminium de la charpente et l'autre de remplacement de ces aluminium par des atomes de silicium.

1 — INTRODUCTION

La calcination est une étape très importante dans la préparation des catalyseurs zéolithiques et elle est souvent déterminante quant à la qualité du catalyseur désiré.

Dans le cas d'une zéolithe NH_4Y , la calcination sous air à haute température conduit en principe à la forme protonique par élimination de l'ammoniac. Mais, au cours de cette calcination, des modifications structurales se produisent et selon les conditions on peut aboutir soit à une forme métastable, soit à une stabilisation de la structure, soit à une destruction complète ou partielle de cette dernière.

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres: la pression partielle de vapeur d'eau, la température d'injection de la vapeur d'eau et la température finale de la calcination.

2 — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Plusieurs échanges successifs de la zéolithe NH_4Y de Union Carbide dans des solutions de nitrate d'ammonium à 100° C, nous ont permis de préparer une forme NH_4Y contenant seulement 0,7% pds de Na [1].

Quelques essais préliminaires de calcination ont été réalisés sur des pastilles de 2 mm de cette zéolithe NH_4Y .

Les calcinations ont été réalisées sur un lit solide traversé de 3 cm de diamètre et 15 cm de hauteur disposé dans un réacteur vertical en acier inox. Le préchauffage de l'air et la vaporisation de l'eau sont assurés à l'entrée du réacteur.

Des essais complémentaires de détermination des conditions optimales de stabilisation ont été réalisés dans un réacteur en quartz horizontal, sur la même zéolithe disposée sous forme d'un lit de 0,5 cm² de section, compartimenté en 8 sections de 6 mm.

Les techniques physicochimiques utilisées pour la caractérisation des solides sont: la diffraction X, la mesure de surface BET, l'adsorption du benzène, la spectroscopie infrarouge et la microscopie à balayage.

3 — RESULTATS

3.1 — ESSAIS PRELIMINAIRES

Trois protocoles de calcination ont été choisis:

- calcination sous air sec;
- calcination sous air humide (80% H₂O) avec injection de vapeur d'eau à la température finale T_f;
- calcination sous air humide (80% H₂O) avec injection de vapeur d'eau à partir de 150° C.

Le profil de montée de température et durée de calcination est présenté dans la fig. 1. Le débit d'air sec est 4 l/h.g et celui d'air humide 1 l/h.g. Deux températures T_f ont été choisies: 500 et 600° C. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des taux d'adsorption du benzène, des surfaces spécifiques et des commentaires sur la cristallinité des produits obtenus par calcination.

La fig. 2 présente les diffractogrammes X. Ces résultats suscitent les principales remarques suivantes:

- le solide ① obtenu par calcination de NH₄Y à 500° C sous air sec est très mal cristallisé (fig. 2.b), mais sa surface spécifique et son taux

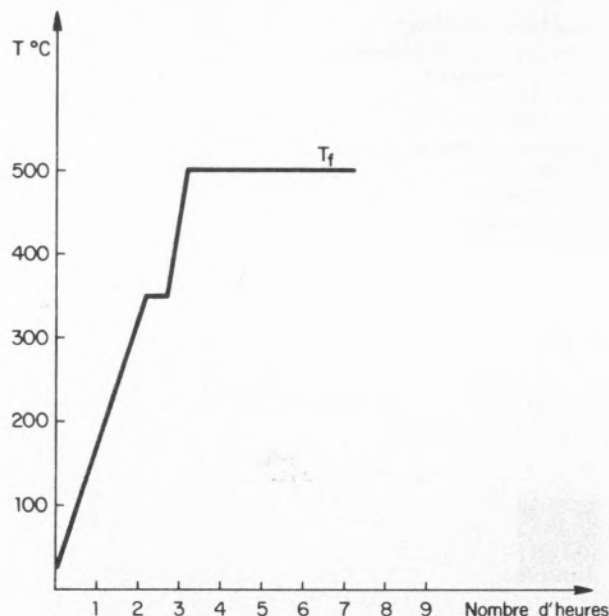


Fig. 1

Exemple de profil de montée en température pour les trois protocoles de calcination

d'adsorption du benzène restent élevés par rapport à la zéolithe Y initiale (800 m² g⁻¹ et taux d'adsorption 26%);

Tableau 1

Taux d'adsorption de benzène, surface spécifique et cristallinité de la zéolithe HY (pastilles) après calcination dans diverses conditions

Zéolithe HY	Température finale (° C)	Protocole de calcination (*)	Adsorption de benzène (%)	Surface B.E.T. (m ² /g)	Cristallinité (diffraction X)
1	500	1	21,7	712	Fig. 2.b Structure désorganisée
2	500	2	18,4	672	Fig. 2.c Structure bien organisée
3	500	3	12,2	406	Fig. 2.d Structure assez organisée
4	600	3	10,8	358	Fig. 2.e Structure assez bien organisée
5	600	1	0	27	Structure détruite

(*) 1: air sec; 2: air humide à la température finale; 3: air humide dès 150° c

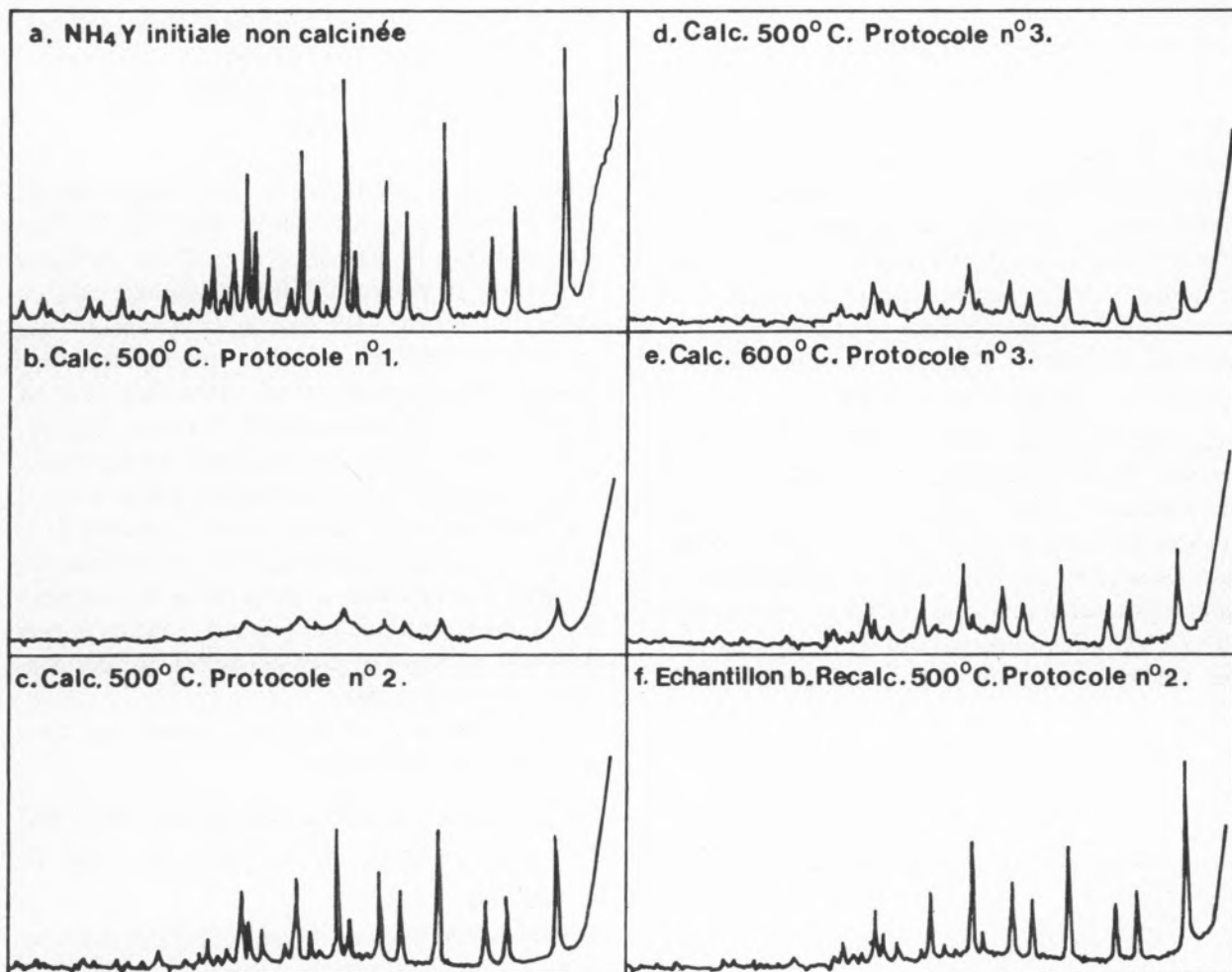


Fig. 2

Diffractogrammes X de zéolithes HY (en pastilles) après calcination dans diverses conditions
 Protocoles N.° 1: air sec; N.° 2: air humide à la température finale; N.° 3: air humide dès 150° C

- le solide ② obtenu à la même température sous air humide, avec injection de la vapeur d'eau à la température finale T_f est bien cristallisé (fig. 2.c) et pourtant sa surface et son taux d'adsorption du benzène sont plus faibles que ceux du solide ①;
- le solide ③ obtenu par calcination à 500° C sous air humide avec injection de vapeur d'eau dès 150° C est caractérisé par une destruction importante de sa structure fig. 2.d);
- le solide ④, après calcination à 600° C dans les mêmes conditions que le solide ③ présente des propriétés comparables (fig. 2e);
- le solide ⑤, après calcination à 600° C sous air sec est entièrement détruit (fig. 2.f).

Si l'on se réfère aux données de la littérature le solide ① correspondrait à une forme métastable [2,3,4] de HY qui peut évoluer soit vers une destruction de la structure soit vers une forme stabilisée [5]. Le solide ② correspondrait à une forme stabilisée. Afin de confirmer ces hypothèses, deux séries d'expériences ont été réalisées. Dans un premier temps les solides ① et ② ont été recalcinés dans un four à moufle à 900° C: le solide ① est totalement détruit alors que le solide ② présente encore des surfaces spécifiques élevées et une certaine cristallinité. Ce résultat confirme donc que la forme HY ② est une forme stabilisée, résistante même à 900° C. Le solide ① a été soumis à une nouvelle calcination à 500° C sous air humide. La fig. 2.f révèle que la

crystallinité s'est nettement améliorée, ce qui nous permet de conclure que la zéolithe HY (4) est bien une forme métastable intermédiaire.

Les solides (1) et (2) (après calcination de NH_4Y à 500°C sous air sec et sous air humide, respectivement) ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, dans le domaine de fréquences de 250 à 900 cm^{-1} (fig. 3). Le spectre infrarouge obtenu dans ce domaine de fréquences est caractéristique de la structure des aluminosilicates considérés [6], et les maxima des bandes d'adsorption sont dues aux vibrations de la structure cristalline.

L'examen de la fig. 3 montre que le spectre de la zéolithe HY (2) (calcinée sous air humide) présente un déplacement des bandes vers les hautes fréquences par rapport aux bandes des mêmes solides calcinés sous air sec (HY (1)). Ce déplacement est caractéristique d'une augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ provoquée par une extraction partielle des atomes d'aluminium de la structure [7,8,9].

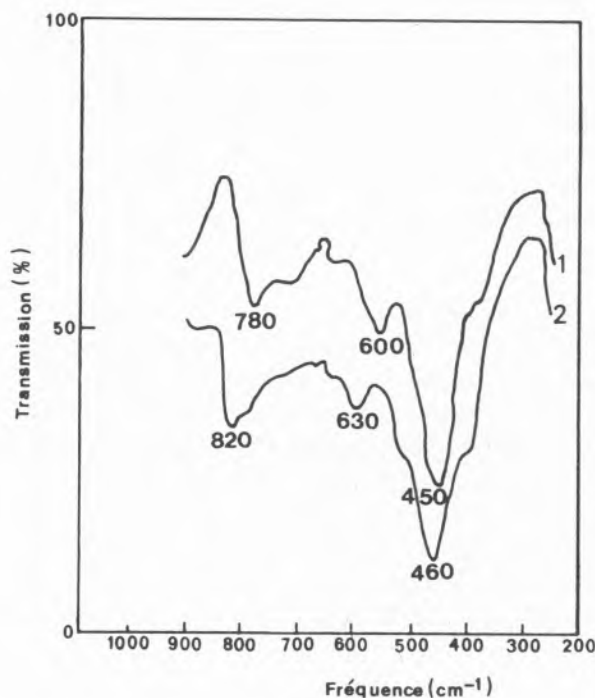


Fig. 3

Spectres infrarouge de zéolithe HY après calcination

Spectre 1: air sec 500°C

Spectre 2: air humide à la température finale 500°C

3.2 — ESSAIS COMPLEMENTAIRES DE DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE STABILISATION

Dans les essais précédents les calcinations ont été réalisées sur des pastilles de zéolithe NH_4Y . Dans ces conditions la calcination sous air sec s'effectue en réalité, en présence d'une atmosphère plus ou moins humide car l'élimination de la vapeur d'eau au sein des pastilles n'est pas très rapide.

Pour étudier les effets d'une calcination sous air parfaitement sec, les meilleures conditions consistent à opérer en lit traversé sur une couche mince d'une poudre de fine granulométrie afin d'éviter le plus possible, tout contact entre la zéolithe et la vapeur d'eau qui s'en dégage. Plus d'informations peuvent être obtenues en utilisant un lit compartimenté constitué d'une succession de couches minces de solide, séparées les unes des autres, par des tampons de laine de quartz.

Cette technique a été mise en oeuvre avec trois protocoles de calcination:

- calcination sous air sec avec un débit de 4 l/h.g ;
- calcination sous air sec avec un débit de $0,5\text{ l/h.g}$;
- calcination sous air humide ($80\%\text{ H}_2\text{O}$) avec injection de la vapeur d'eau à la température finale T_f . Le débit total est de $2,5\text{ l/h.g}$.

Le profil de montée de température est celui indiqué dans la fig. 1. Cinq températures finales T_f ont été choisies: 400 , 450 , 500 , 550 et 600°C .

Les résultats les plus marquants à 400 et 500°C sont indiqués dans les figs. 4 et 5. Chaque figure contient trois courbes, chacune relative à l'un des protocoles de calcination.

À 400°C (fig. 4) les surfaces obtenues avec les trois protocoles sont élevées et ne varient pas tout au long du lit. La forme obtenue avec le débit le plus élevé (4 l/h.g) est vraisemblablement la forme non modifiée dite "régulière" [2,10].

Après calcination à 500°C (fig. 5) sous un fort débit d'air sec (protocole n.° 1) les échantillons des deux premiers compartiments ont des surfaces très faibles et ceux des compartiments suivants, des surfaces très élevées. Ce résultat est vraisemblablement dû au fait que seuls les deux premiers compartiments ont été calcinés sous air très sec alors

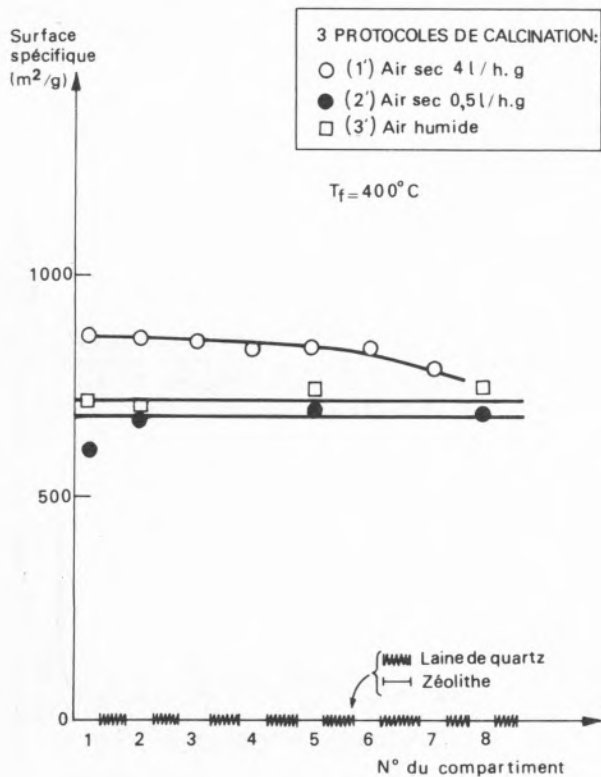


Fig. 4

Evolution de la surface spécifique le long du lit compartimenté de zéolithe (poudre)

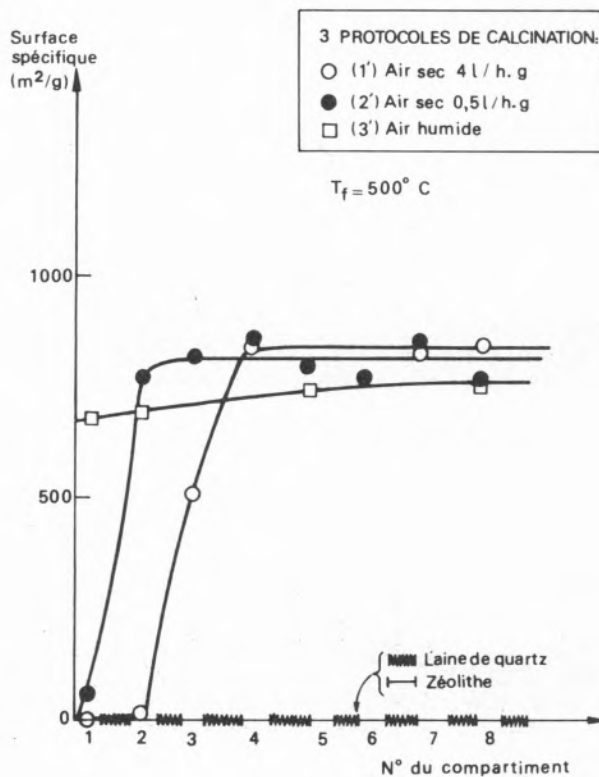


Fig. 5

Evolution de la surface spécifique le long du lit compartimenté de zéolithe (poudre)

que les suivants "voient" la vapeur d'eau provenant des compartiments précédents et sont ainsi stabilisés. La calcination à 500° C sous un faible débit d'air sec permet d'obtenir un phénomène similaire mais moins marqué. La calcination sous air humide (fig. 5) permet d'obtenir un produit homogène avec la même surface pour tous les compartiments.

L'ensemble de ces résultats et de ceux obtenus aux autres températures [1] permet de tirer deux principales conclusions suivantes:

- 1 — Une zéolithe NH₄Y très pauvre en sodium est entièrement détruite par calcination sous air parfaitement sec dès 450° C.
- 2 — La présence de vapeur d'eau se traduit entre 450 et 550° C par une stabilisation plus ou moins importante de la structure.

Les figs. 6 et 7 présentent les diffractogrammes X correspondant à un grand nombre de compartiments dont les surfaces sont données dans les figures précédentes. Les valeurs mesurées de

quelques paramètres cristallins sont présentées dans les figs. 6 et 7. Dans la fig. 6 on constate une diminution du paramètre cristallin a ($a = 24,52 \text{ \AA}$) après calcination sous air humide. Toutes les valeurs du paramètre a sont à l'intérieur de la fourchette 24,7-24,3 Å dont les extrêmes correspondent [4] respectivement à NH₄Y et HY ultrastable.

Les produits obtenus par calcination sous air humide ne correspondent donc pas à la zéolithe HY ultrastable, mais à des formes diversement stabilisées.

4 — DISCUSSION

Les diverses modifications qui se produisent lors de la calcination d'une zéolithe NH₄Y sous air sont les suivantes:

- départ de l'eau contenue dans la macroporosité et la microporosité;
- départ d'ammoniac;

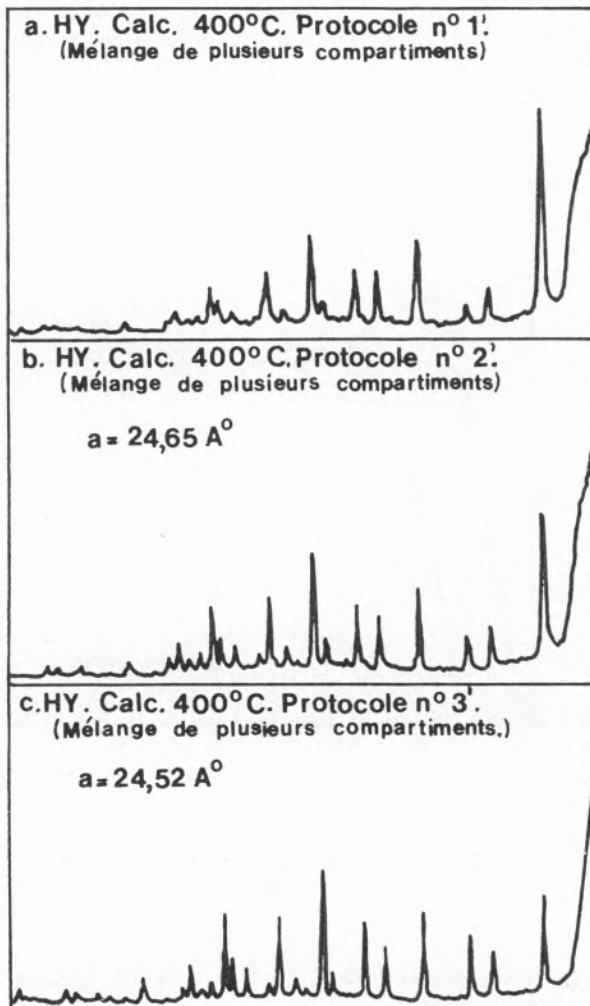


Fig. 6

Diffractogrammes X de HY en poudre, après calcination en lit compartimenté à 400° C, selon trois protocoles:

N.° 1': 4 l/h.g d'air sec

N.° 2': 0,5 l/h.g d'air sec

N.° 3: air humide à la température finale

- départ d'eau par déshydroxylation;
- extraction d'atomes d'aluminium par hydrolyse;
- migration éventuelle de silicium qui peut se replacer dans des sites laissés vacants par le départ d'aluminium.

Les résultats obtenus montrent que la stabilisation de la zéolithe HY exige la présence de vapeur d'eau au contact du solide à haute température. Par contre, l'introduction de vapeur d'eau à température trop faible semble diriger l'évolution de la structure vers une dégradation importante, ce qui confirme les observations de HANSFORD [11].

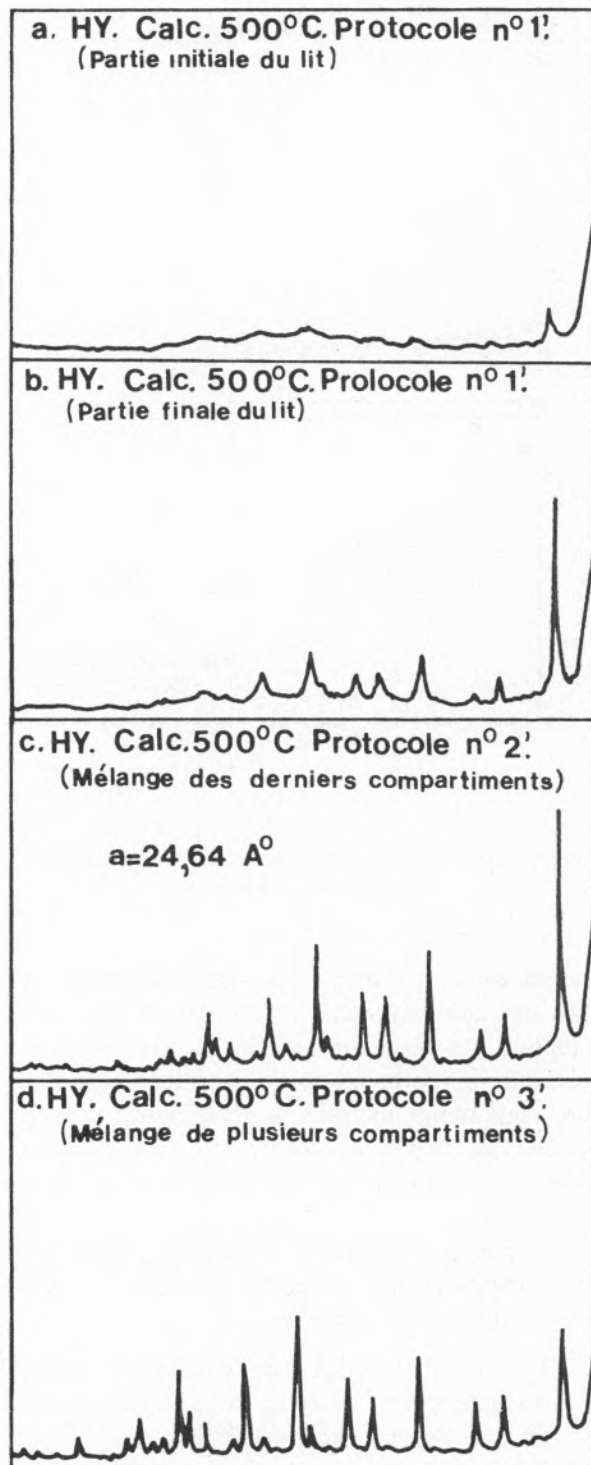


Fig. 7

Diffractogrammes X de HY en poudre après calcination en lit compartimenté à 500° C selon trois protocoles:

N.° 1': 4 l/h.g d'air sec

N.° 2': 0,5 l/h.g d'air sec

N.° 3': air humide à la température finale

Dans le cas de calcinations réalisées sous air très sec sur un lit compartimenté, si la température est suffisante pour détruire les premiers compartiments, la faible quantité de vapeur d'eau qui se dégage de ceux-ci est suffisante pour stabiliser ou, au moins, accroître la résistance de la structure des compartiments suivants.

Plusieurs formes de zéolithes HY ont été mises en évidence:

- une forme HY "régulière" (fort débit d'air sec à $T \leq 400^\circ \text{C}$) qui présente une surface B.E.T. élevée et qui apparaît bien cristallisée aux R.X.;
- une forme HY "métastable" très mal organisée et de surface élevée dont la charpente a vraisemblablement subi une forte extraction d'atomes d'aluminium;
- des formes plus ou moins stabilisées, qui apparaissent bien cristallisées aux R.X. mais présentent des surfaces légèrement inférieures à celles de la forme régulière. Ces formes stabilisées correspondent à une augmentation du rapport Si/Al mise en évidence par spectroscopie infrarouge (déplacement des bandes de

vibration de la structure cristalline vers les hautes fréquences) et par diffraction X (diminution du paramètre cristallin a).

L'ensemble de tous ces résultats [1,12] peut s'interpréter à partir des hypothèses proposées dans la littérature, si l'on admet l'existence de deux processus concurrents: l'extraction d'atomes d'Al et l'autre de stabilisation par migration d'atomes de Si de positions "non stratégiques" vers les vacances laissés libres par le départ d'Al. La calcination sous air sec à températures élevées ou la présence de vapeur d'eau à basse température accélérerait le premier processus par rapport au second et la destruction de la charpente l'emporte sur la stabilisation.

La présence de vapeur d'eau à haute température favoriserait le second processus dont l'énergie d'activation est plus élevée que celle du premier et la structure pourrait se stabiliser.

La fig. 8 propose un schéma simplifié d'évolution de la zéolithe NH₄Y avec la température et l'atmosphère de calcination.

Reçu 15.Mars.1982

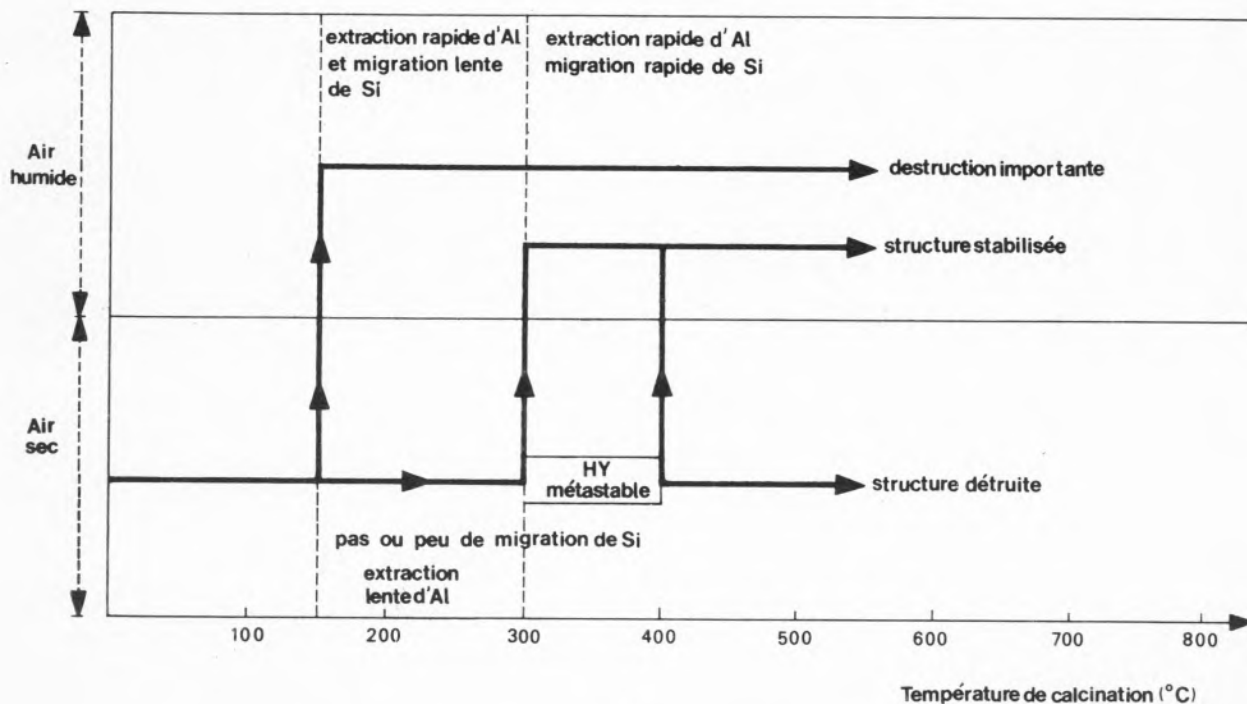


Fig. 8

Schéma général simplifié d'évolution de la zéolithe NH₄Y avec la température et l'atmosphère de calcination

BIBLIOGRAFIE

- [1] F. RAMÓA RIBEIRO, Thèse de Doctorat d'Etat, Poitiers (1980).
- [2] G. T. KERR, *J. Catalysis*, **15**, 200-204 (1969).
- [3] J. W. WARD, *J. Catalysis*, **27**, 157-161 (1972).
- [4] D. W. BRECK, «Zeolite Molecular Sieves», p. 96, p. 495, J. Wiley, London (1974).
- [5] C. V. MC DANIEL, P. K. MAHER, «Molecular Sieves», 1st Intern-Conf. on Molecular Sieves, London (1968).
- [6] J. W. WARD, «Zeolite Chemistry and Catalysis», ed. J. A. Rabo, A. C. S. Monograph 171, Washington, D. C. (1976).
- [7] P. E. EBERLY, U. S. Patent; 3, 506, 400 (1970).
- [8] D. BARTHOMEUF, B. H. HA, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.*, **69**, 2147 (1973).
- [9] J. SCHERZER, *J. Catalysis*, **54**, 285 (1978).
- [10] J. CATTANACH, E. L. WU, P. B. VENUTO, *J. Catalysis*, **11**, 342 (1968).
- [11] R. C. HANSFORD, U. S. Patent; 3, 354, 077 (1977).
- [12] F. RAMÓA RIBEIRO, CH. MARCILLY, Proc. of the Vth Intern-conf. on Zeolites, p. 135, Napoli (1980).

RESUMO

Influência da presença de vapor de água e da temperatura de calcinação, na estrutura dum zeólito NH_4Y

Estudaram-se as modificações estruturais produzidas durante a calcinação dum zeólito NH_4Y , de baixo teor em sódio. Conforme as condições de temperatura e natureza do gás de

calcinação, poder-se-ão obter diferentes formas de zeólito: a calcinação por ar seco a temperaturas superiores a 450° C origina uma destruição da estrutura, mas a presença de vapor de água a temperatura elevada permite uma estabilização do zeólito. Se a pressão de vapor de água for insuficiente, poder-se-á obter uma forma desorganizada com porosidade elevada mas instável e em vias de destruição.

Os resultados obtidos podem interpretar-se com base em dados bibliográficos, segundo os quais a estabilização da estrutura em presença de vapor de água a temperatura elevada resulta de dois processos simultâneos: um de extracção de átomos de Al e outro, da sua substituição por átomos de Si.

ABSTRACT

The influence of steam and calcination temperature on the structure of a zeolite NH_4Y

We have studied the influence of the atmosphere and the calcination temperature on the structure of a very low sodium zeolite NH_4Y .

The zeolite calcined under dry air, collapses at 450° C, but in the presence of steam at high temperatures the stability of its structure is considerably improved. If the partial pressure of steam is not high enough to preserve the structure, the zeolite starts to disorganize but without losing its porosity.

A literature survey on this subject contributed to a better understanding of our results. The stabilization of the structure in presence of steam at high temperature is the consequence of two simultaneous processes: extraction of Al atoms and their replacement by Si atoms.



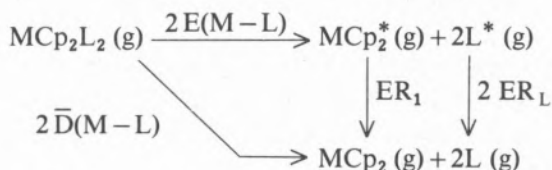
ON THE EVALUATION OF METAL-LIGAND "BOND STRENGTHS" IN $M(\eta-C_5H_5)_2L_2$ COMPLEXES

The methods of evaluating metal-ligand "bond strengths" in complexes $M(\eta-C_5H_5)_2L_2$ are discussed. Equations for the calculation of bond-enthalpy terms (E) and mean bond-disruption enthalpies (\bar{D}) are suggested. These equations contain parameters which might minimize the errors associated with some assumptions that have been used in previous articles.

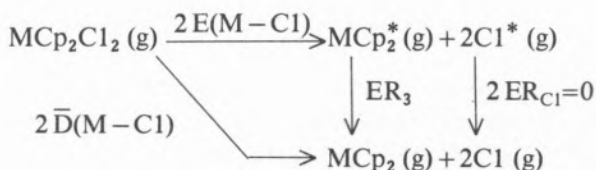
1 — INTRODUCTION

We have been involved in a project concerned with the thermochemistry of MCp_2L_2 complexes (M = transition metal atom; $Cp = \eta-C_5H_5$; L = mono or polyatomic ligand) by using reaction-solution calorimetry (see, for example [1]). The main purpose of these studies has been the evaluation of metal-ligand bond strengths and the correlation of the obtained values with other molecular parameters such as metal-ligand bond lengths [2], ligand electronegativities [3], and ligand cone angles [4]. As discussed in an earlier paper [1] this task proved to be difficult. One of the problems we had to face was the meaning of the bond enthalpy values we were obtaining, i.e. how valid it was to regard them as measurements of metal-ligand bond strengths. Although this point was discussed in our paper [1] a full description of the calculation method was not given. It is therefore the objective of the present paper to analyze the equations we have been using in our thermochemical studies.

Consider the thermochemical cycles A and B where the stars indicate that the fragments have the same structures they had in the respective complex, i.e. they are non-reorganized fragments. The energy changes associated with the reorganization reactions of these species are usually called *enthalpies of reorganization* (ER_1, ER_3, ER_L).



Cycle A



Cycle B

E and \bar{D} are known as *bond-enthalpy terms* and *mean bond-disruption enthalpies* respectively. From both cycles it can be noticed that only E values represent what is called "bond strengths". \bar{D} values are influenced by the reorganization enthal-

pies of the fragments and so attempts to correlate them to other molecular data may be meaningless. Equations (1) and (2) can be derived from cycles A and B⁽¹⁾:

$$2\bar{D}(M-L) = 2E(M-L) + ER_1 + 2ER_L = \\ = \Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2, g) + 2\Delta H_f^\circ(L, g) - \\ - \Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2L_2, g) \quad (1)$$

$$2\bar{D}(M-C1) = 2E(M-C1) + ER_3 = \\ = \Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2, g) + 2\Delta H_f^\circ(C1, g) - \\ - \Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2C1_2, g) \quad (2)$$

Subtracting (2) from (1) we obtain

$$\bar{D}(M-L) - \bar{D}(M-C1) = \Delta H_f^\circ(L, g) - \\ - \Delta H_f^\circ(C1, g) - \\ - [\Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2L_2, g) - \\ - \Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2C1_2, g)]/2 \quad (3)$$

As, by definition

$$ER_L = \Delta H_f^\circ(L, g) - \Delta H_f^\circ(L^*, g) \quad (4)$$

we arrive at

$$E(M-L) - E(M-C1) = \Delta H_f^\circ(L^*, g) - \\ - \Delta H_f^\circ(C1, g) - [\Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2L_2, g) - \\ - \Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2C1_2, g)]/2 + (ER_3 - ER_1)/2 \quad (5)$$

$\bar{D}(M-L)$ and $E(M-L)$ can be calculated through equations (3) and (5) once $\bar{D}(M-C1)$ and $E(M-C1)$ are known. As this is not the case is usual to assume that

$$E(M-C1) = \bar{D}(M-C1) \quad \text{in } \text{MC1}_n \\ = \bar{D}(M-C1) \quad \text{in } \text{MCp}_2C1_2 \quad (6)$$

This hypothesis is based on similar $M-C1$ bond lengths in both molecules [1]. However, as stated above, only E values can correlate safely with bond lengths and so equations (6) should be replaced by

$$E(M-C1) = \bar{D}(M-C1) \quad \text{in } \text{MC1}_n \\ = E(M-C1) \quad \text{in } \text{MCp}_2C1_2 \quad (7)$$

(1) Using cycle B avoids the problem of estimating $\Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2, g)$ (see equation (3)).

Accepting equations (6) is equivalent to say that $ER_3 = 0$ which is known to be wrong: $ER_3 < 0$ [5]. We shall therefore take hypothesis (7) as a starting point. In order to calculate $E(M-L)$ through equation (5) it is still necessary to obtain $\Delta H_f^\circ(L^*, g)$ and $(ER_3 - ER_1)$. All the other data are directly available in the literature or can be derived from experimental results.

2 - EVALUATION OF $\Delta H_f^\circ(L^*, g)$

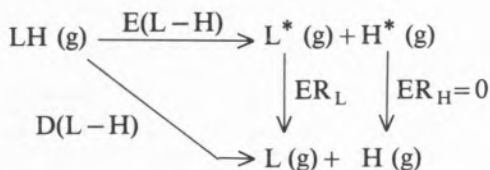
It is not possible to evaluate the enthalpy of formation of the fragment L^* from the complex MCp_2L_2 , but it is simple to obtain the enthalpy of formation of an equivalent fragment from a molecule LH . Therefore, if identical structures for L in MCp_2L_2 and LH are assumed the problem may be solved. Although the paucity of X-ray and neutron diffraction data prevents a suitable analysis of this assumption, it may be noticed that the average molecular parameters for most examples given in Table 1 are fairly similar. However this cannot be regarded as a general rule (see the case of $L = N_3$).

Table 1
Average molecular structural data for L in TiCp_2L_2 and LH .
Bond lengths in pm and bond angles in degrees

L	LH	TiCp_2L_2
C_6H_5	$r(C-C) = 139.7$ [6]	$r(C-C) = 139.0$ [7]
$FeCp(C_5H_4)$	$r(Fe-C) = 206.4$ $r(C-C) = 144.0$ [8]	$r(Fe-C) = 204$ $r(C-C) = 141$ [9]
N_3	$r(N-N) = 124.0$ 113.4 $N-N-N = 180$ [6]	$r(N-N) = 118$ 110 $N-N-N = 177$ [10]
NC_4H_4	$r(N-C) = 138.3$ $r(C-C) = 137.1$ 142.9 $C-N-C = 108.9$ $N-C-C = 108.1$ $C-C-C = 107.6$ [6]	$r(N-C) = 138$ $r(C-C) = 136$ 140 $C-N-C = 104.9$ $N-C-C = 110.8$ $C-C-C = 106.7$ [11]

From the thermochemical cycle C, where $E(L-H)$ is a *bond enthalpy term* and $D(L-H)$ is a *bond disruption enthalpy*⁽²⁾, it is possible to derive equation (8).

(2) $D(L-H)$ is usually known as *bond dissociation energy*.



Cycle C

$$\Delta H_f^\circ(\text{L}^*, \text{g}) = E(L-H) - \Delta H_f^\circ(\text{H}, \text{g}) + \Delta H_f^\circ(\text{LH}, \text{g}) \quad (8)$$

The enthalpy of formation of L^* can therefore be calculated once $E(L-H)$ is obtained. For this purpose it is possible to use at least three different methods: (1) The Laidler scheme; (2) the Sanderson model; (3) curves of bond enthalpy terms *versus* bond lengths.

2.1 — THE LAIDLER SCHEME

The Laidler scheme [12] is a widely used method to estimate enthalpies of formation of organic compounds in the gaseous state. Though generally less accurate [13] than the Benson group method [14-17], the Laidler scheme is more suitable for us because it deals with parameters called *bond energy terms* having an identical meaning to the E values, defined above.

COX and PILCHER [18] published a list of Laidler parameters for the estimation of enthalpies of atomization and formation. The values were selected so that they give the best agreement with results obtained by the Benson method. To our knowledge this is the most up to date recalculation of Laidler terms and it will therefore be used in the present paper.

2.2 — THE SANDERSON MODEL

Sanderson also proposed a method to calculate bond enthalpy terms⁽³⁾, based on his electronegativity scale [19, 20]. As stated previously [1] this model leads to wide disagreements with results obtained experimentally (e.g. enthalpies of atomization) in some cases, though it provides fairly accurate values in many others.

(3) In his own words: contributing bond energies [19].

2.3 — BOND ENTHALPY/BOND LENGTH CURVES

A third method to obtain bond enthalpy terms is the correlation of these parameters with bond lengths. HOUSECROFT *et al.* [21] quoted a few empirical relationships between the two quantities and decided to use the simple equation (where k and A are constants)

$$E = A r^{-k} \quad (9)$$

for metal-metal bonds in carbonyl clusters. Equations of identical form had already been applied by several authors. For example, SKINNER [22] reviewed this subject and suggested correlations for C-C, C-H, C-O, C-N, N-O, C-Cl, C-S, and S-O bonds.

Table 2 contains thermochemical and structural data of some molecules involving C-C and C-H bonds. The curve of fig. 1 was drawn by using the first five $E(\text{C}-\text{C})$ and $r(\text{C}-\text{C})$ values of Table 2, taken from a paper by CAVELL *et al.*⁽⁴⁾ [25]. From this curve we could derive other carbon-carbon bond enthalpy terms for new molecules (values

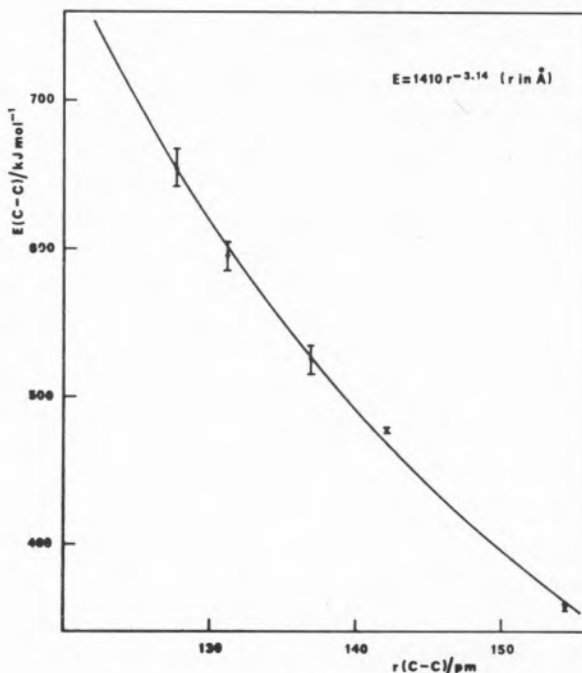


Fig. 1
Bond enthalpy/bond length curve for C-C bonds

(4) The curve of fig. 1 is also presented in Cavell's work.

Table 2
Thermochemical and structural data for C—C and C—H bonds (see text for explanations). Enthalpy values in kJ mol⁻¹ and bond lengths in pm

Substance	$\Delta H_f^\circ(\text{g})^{(a)}$	$\Delta H_a^{(b)}$	$E(\text{C—C})^{(d)}$	$r(\text{C—C})^{(d)}$	$E(\text{C—H})$	$r(\text{C—H})$
Diamond	—	714.81 ^(c)	357.4	154.4	—	—
Graphite	—	716.67	477.8	142.1	—	—
b $^3\Sigma_g^-, \text{C}_2$	—	—	525.5 ± 10	136.9	—	—
a $^3\Pi_u, \text{C}_2$	—	—	595 ± 10	131.2	—	—
$^1\Sigma_g^+, \text{C}_3$	—	—	655 ± 13	127.7	—	—
CH ₄	-74.5 ± 0.4	1663.2	—	—	415.8	109.40 ^(e)
C ₂ H ₂	228.0 ± 1.0	1641.3	(779)	120.8 ^(f)	431	105.8 ^(f)
C ₂ H ₄	52.2 ± 1.2	2253.1	(565)	133.8 ± 0.1 ^(e)	422	108.7 ± 0.2 ^(e)
C ₂ H ₆	-84.0 ± 0.2	2825.3	(368)	153.4 ± 0.2 ^(e)	410	109.5 ± 0.2 ^(e)
C ₆ H ₆	82.9 ± 0.3	5525.1	(494)	139.7 ± 0.1 ^(g)	427	108.4 ± 0.5 ^(g)

(a) Enthalpies of formation taken from Sussex — N.P.L. Tables [23]

(b) Enthalpies of formation of the elements taken from CODATA [24]

(c) Values of $\Delta H_f^\circ(\text{C, di})$ taken from COX and PILCHER book [18]

(d) First five values quoted from CAVELL *et al.* [25]

(e) Values taken from [27]

(f) Values taken from [28]

(g) Values taken from [6]

in parentheses) after knowing their respective carbon-carbon lengths. These results, together with the enthalpies of atomization (ΔH_a) were used to evaluate $E(\text{C—H})$ in each case and to obtain fig. 2. The straight line defined in this figure was assumed by SKINNER almost forty years ago [22]. It may be noticed that the errors caused by this assumption are not large especially if we consider the uncertainties in $r(\text{C—H})$. On the other hand the $E(\text{C—H})$ for acetylene does not seem very reliable as it was derived from an $E(\text{C—C})$ value obtained by an extrapolation of the curve of fig. 2.

The usefulness of the bond enthalpy/ bond length method is apparent from the two examples chosen to illustrate it. However this is not always so. For example the method cannot be applied with the same confidence to N—H and N—N bonds. The $E(\text{N—H})/r(\text{N—H})$ curve can be drawn from data of NH₃, NH₂, and NH and then used to obtain e.g. $E(\text{N—H})$ in hydrazine. This value and $\Delta H_a(\text{N}_2\text{H}_4)$ give $E(\text{N—N})$, which, together with

data from N₂ and N₃, is, in turn, used to obtain $E(\text{N—N})/r(\text{N—N})$ curve. The first difficulty of this procedure is self-evident as both curves are defined with only three points. Secondly the quality of some of the data can also be argued, particularly in the case of N₃, whose enthalpy of formation is still the subject of controversy [26]. The uncertainties in some bond lengths should also be considered: even the relatively small error assigned to $r(\text{N—H})$ in NH₂, *ca.* ± 0.5 pm [6], becomes very important when defining the curve. Of course the situation is much less serious in N—H bonds than in N—N bonds because $E(\text{N—N})/r(\text{N—N})$ curve is rather steep and therefore small errors in $r(\text{N—N})$ can lead to large errors in $E(\text{N—N})$.

Fortunately in our experimental work we have only been dealing with ligands involving L—H bonds and for these the method is satisfactory, even in the case of N—H bonds. It also provides reliable terms for O—H and S—H bonds — a fact that should be expected as these bond lengths are fairly constant in different molecules.

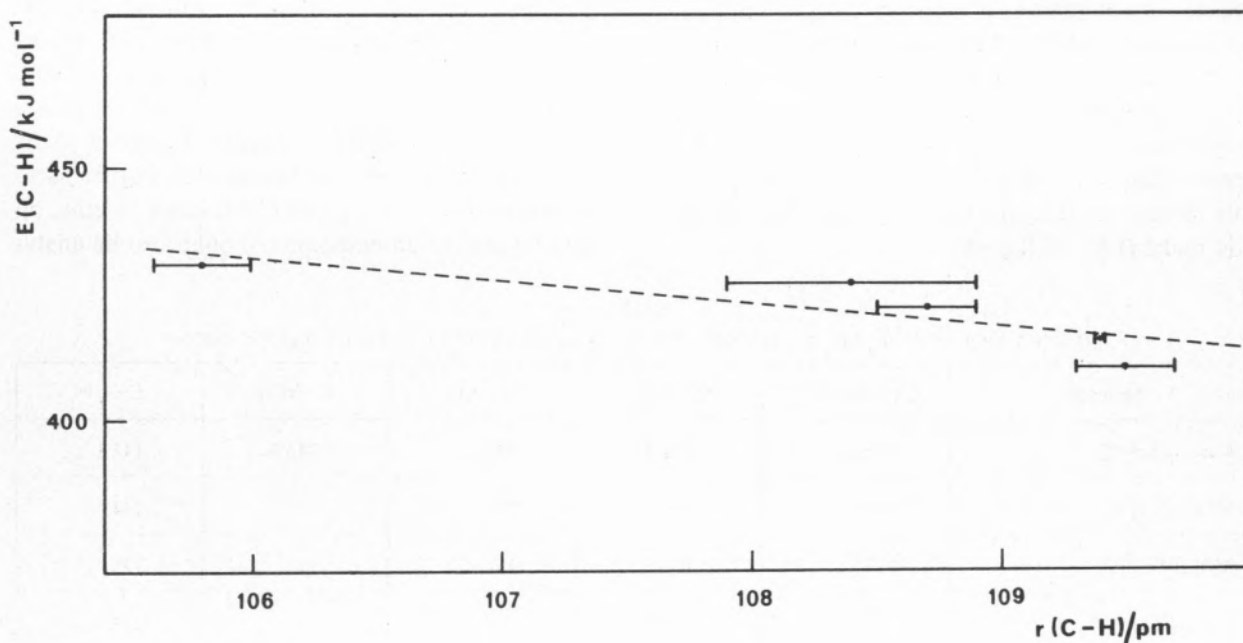


Fig. 2
Bond enthalpy/bond length curve for C-H bonds

2.4 — COMPARISON OF THE METHODS

The enthalpy of atomization of a molecule can be calculated by summing up all the bond enthalpy terms for that molecule. These terms can in principle be obtained from any of the three methods described. The question to be answered is therefore whether they yield identical values for the same bond. Although a throughout analysis of this point is beyond the aim of the present paper⁽⁵⁾ it is possible to make an idea of the agreement between the methods from the few examples given in Table 3, all involving C-H bonds. It is noticed that the Laidler and graphical methods give fairly identical values for C-H bonds and therefore we may consider any of them for evaluating $\Delta H_f^\circ(L^*, g)$ through equation (8). As a rule we still prefer to use the Laidler method because it is the most reliable. Only in cases where it is doubtful which parameter to select, such as $E(\text{CpFeC}_5\text{H}_4-\text{H})$ [2] do we apply bond enthalpy/ bond length curves.

(5) It is desirable a revision and an extension of SKINNER'S work [22] to allow a meaningful comparison between the methods. This is presently being done.

Table 3
Bond enthalpy terms obtained from the three methods.
Values in kJ mol^{-1}

Bond	E(Laidler) ^(a)	E(graphical) ^(b)	E(Sanderson) ^(a)
CH_3-H	(410.8)	415.8	413
$\text{CHC}-\text{H}$	435.9	431	422
$\text{CH}_2\text{CH}-\text{H}$	423.4	422	414
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	410.8	410	412
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	420.6	427	413

(a) There is no Laidler parameter for CH_3-H . The closest value is $E(\text{C}-\text{H})_p = 410.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. All Laidler terms were quoted from [18].

(b) Values from Table 2.

(c) Values recalculated by SANDERSON method. This author recommends $E(\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}) = 407 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20].

3 — EVALUATION OF (ER_3-ER_1)

When fragments MCp_2^* from complexes MCp_2Cl_2 and MCp_2L_2 have identical structures we can consider $(ER_3-ER_1) = 0$ (see cycles A and B). This is

indeed what happens for some MCp_2L_2 compounds presented in Table 4. In other examples, however, we notice large variations of $Cp-M-Cp$ angles. When the ligand L is a strong σ -donor or a weak π -acceptor the $Cp-M-Cp$ angles are considerably greater than $Cp-M-Cp$ angles in MCp_2Cl_2 [29]. For these cases it seems unwise to use equation (5) and make $(ER_3-ER_1)=0$.

A correct use of equation (5) will be possible when a plot of reorganization enthalpies *versus* $Cp-M-Cp$ angles is available for each metal⁽⁶⁾. It will then be easy to correct all $E(M-L)$ values determined so far if the molecular structures of the complexes are known. The influence of other parameters, such as $M-Cp$ and $C-C$ bond lengths, on the reorganization enthalpies should also be analy-

Table 4
Structural data for MCp_2L_2 complexes ($M=Mo, Ti$). Bond lengths in pm and bond angles in degrees

Molecule	$Cp-M-Cp$	$M-Cp^{(a)}$	$M-C^{(a)}$	$C-H^{(b)}$	$C-C^{(b)}$
$MoCp_2H_2$ [30]	145.8	194.4	229	107.7	142.1
$MoCp_2D_2$ [31]	148.2	196	232		144
$MoCp_2Cl_2$ [31]	130.5	198	231		138
$TiCp_2Cl_2$ [32]	130.97	205.9			138
$TiCp_2(CO)_2$ [33]	138.6		235		
$TiCp_2(NC_4H_4)_2$ [11]	128.5		239		
$TiCp_2(SC_6H_5)_2$ [34]	132.4	207	239	109	140.5
$TiCp_2(C_5H_5)_2$ [35]	129.9	207.8	238.1	89	136.5
$TiCp_2(C_6H_5)_2$ [7, 36]	135.9		231		134
$TiCp_2Fc_2$ [9] ^(c)	131.2		241		141
$TiCp_2(N_3)_2$ [10]	132.2	204.5	235-239		134-145

(a) $M-Cp$ is metal-ring centroid distance and $M-C$ is metal-carbon distance. Both are average values.

(b) Average values (except for $TiCp_2(N_3)_2$) of $C-H$ and $C-C$ bond lengths in the $\eta-Cp$ rings bonded to Mo or Ti .

(c) Fc = ferrocenyl.

In fact, extended Hückel molecular orbital calculations made by HOFFMANN *et al.* [5] reveal that the energy change associated with the reorganization of $MoCp_2$ and WCp_2 fragments from an angle $Cp-M-Cp=130^\circ$ to 145° is about -0.437 eV or -42 kJ mol⁻¹ (figs. 3 and 4). 145° and 130° are close to the $Cp-Mo-Cp$ angles for $MoCp_2H_2$ and $MoCp_2Cl_2$ respectively. Therefore, as predicted in a previous paper [1], the published result for $E(Mo-H)$, calculated on the basis of $(ER_3-ER_1)=0$, must be about 21 kJ higher than the correct value. An identical excess may be assumed for $E(W-H)$, though in this case we are not aware of reported molecular structures for the complexes.

sed, although it is reasonable to expect that bond angle variations account for the largest fraction of the energy changes.

4 — CONCLUSIONS

In our previous thermochemical studies on MCp_2L_2 complexes we have always taken hypothesis (6) as the starting point. The present method of evaluating bond-enthalpy terms and mean bond-disruption enthalpies by considering relations (7) and also the reorganization enthalpies of the fragments

(6) This work is presently being done in our laboratory.

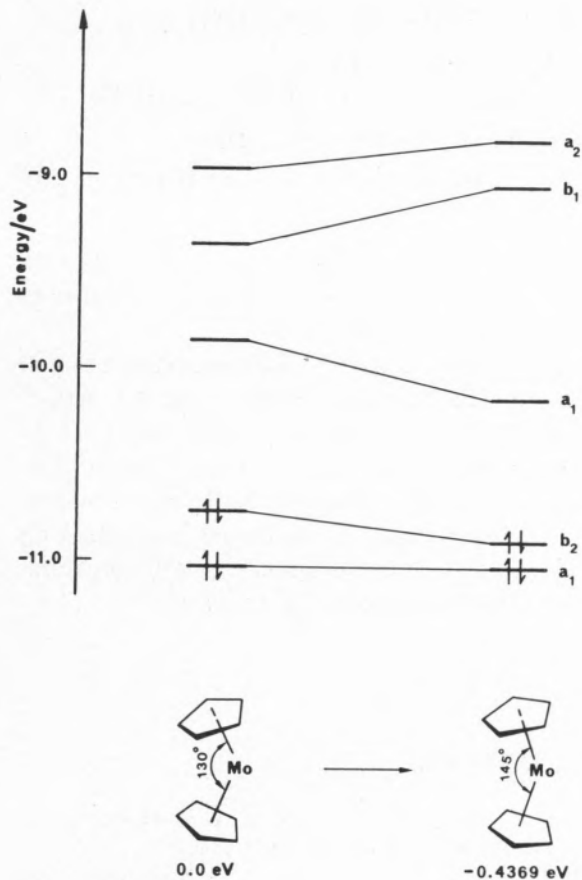


Fig. 3

Energy of $MoCp_2$ orbitals for two values of $Cp-Mo-Cp$ angle [5]. $Mo-Cp$ and $C-C$ bond lengths were taken as 215 and 142 pm respectively

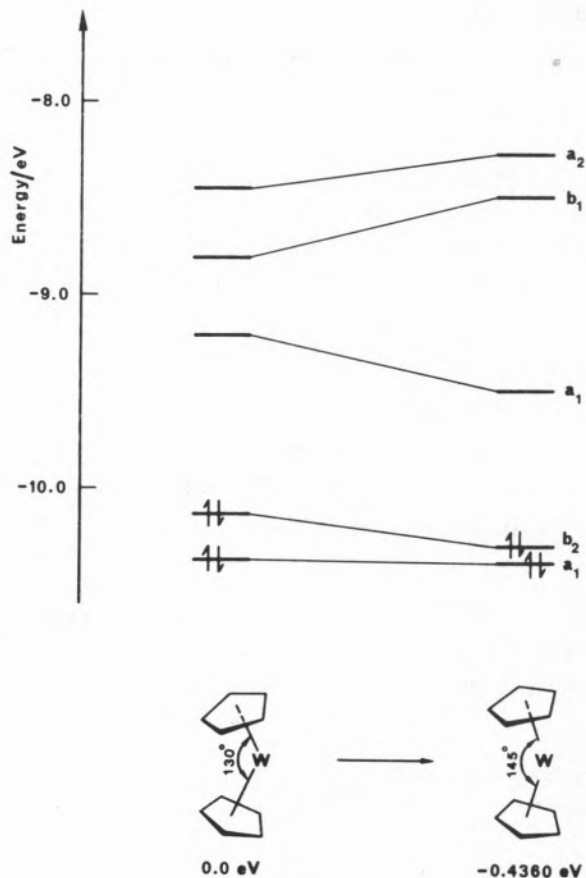


Fig. 4

Energy of WCp_2 orbitals for two values of $Cp-W-Cp$ angle [5]. $W-Cp$ and $C-C$ bond lengths were taken as 220 and 142 pm respectively

MCp_2 and L prevents some drastic approximations made in the past, such as the constancy of $\bar{D}(M-Cp)$ values for all MCp_2L_2 complexes of a given metal.

By using equations (2) and (3) it is now possible to evaluate the error associated with assumption (6). We obtain

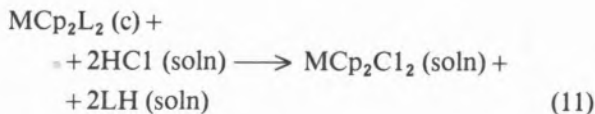
$$\begin{aligned} \bar{D}(M-L) = & E(M-C1) + ER_3/2 + \Delta H_f^\circ(L, g) - \\ & - \Delta H_f^\circ(C1, g) - [\Delta H_f^\circ(MCp_2L_2, g) - \\ & - \Delta H_f^\circ(MCp_2C1_2, g)]/2 \end{aligned} \quad (10)$$

If we make $ER_3=0$ the values of $\bar{D}(M-L)$ are higher (by $ER_3/2$) than they should be, since $ER_3 < 0$. (According to LAUHER and HOFFMANN

[29] the most stable configuration of a fragment MCp_2 ($M=Mo, W$) corresponds to an angle $Cp-M-Cp$ of 180°). They can be corrected once the curves reorganization enthalpies/ $Cp-M-Cp$ bond angles are established.

As we have shown equations (5) and (10) can be used to recalculate $E(M-L)$ and $\bar{D}(M-L)$ values. However, as stated in an early paper [1], the equations overestimate the uncertainty intervals of E and \bar{D} because they contain twice the error associated with $\Delta H_f^\circ(LH, c/l)$: one included in $\Delta H_f^\circ(L^*, g)$ or $\Delta H_f^\circ(L, g)$ and other in $\Delta H_f^\circ(MCp_2L_2, g)$. That is why we prefer to use new equations directly derived from the experimental values of enthalpies of reaction and solution.

In most of the complexes studied so far [1] the reactions whose enthalpies (ΔH_r) were determined with the calorimeter can be described by



To obtain $\Delta H_f^\circ(\text{MCp}_2\text{L}_2, \text{c})$ was also necessary to measure the enthalpies of solution of the complex $\text{MCp}_2\text{Cl}_2(\Delta H_{d1})$ and the compound $\text{LH}(\Delta H_{d2})$. Using all these values it is simple to arrive at

$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{M}-\text{L}) = \text{E}(\text{M}-\text{Cl}) + \text{ER}_3/2 + \\ + (\Delta H_r - \Delta H_{d1} - 2\Delta H_{d2})/2 + \\ + [\Delta H_s^\circ(\text{MCp}_2\text{Cl}_2) - \Delta H_s^\circ(\text{MCp}_2\text{L}_2)]/2 - \\ - \Delta H_f^\circ(\text{LH c}/\ell) + \Delta H_f^\circ(\text{HCl, soln}) + \\ + \Delta H_f^\circ(\text{L, g}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl, g}) \end{aligned} \quad (12)$$

From cycle C and equation (13) we obtain $\Delta H_f^\circ(\text{L, g})$ given in terms of the enthalpy of sublimation or vaporization of $\text{LH}(\Delta H_v^\circ)$:

$$\Delta H_f^\circ(\text{LH, g}) = \Delta H_v^\circ(\text{LH}) + \Delta H_f^\circ(\text{LH, c}/\ell) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{L, g}) = \text{D}(\text{L}-\text{H}) - \Delta H_f^\circ(\text{H, g}) + \\ + \Delta H_v^\circ(\text{LH}) + \Delta H_f^\circ(\text{LH, c}/\ell) \end{aligned} \quad (14)$$

Introducing this equation in (12) we finally obtain:

$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{M}-\text{L}) = \text{E}(\text{M}-\text{Cl}) + \text{ER}_3/2 + \\ + (\Delta H_r - \Delta H_{d1} - 2\Delta H_{d2})/2 + \\ + [\Delta H_s^\circ(\text{MCp}_2\text{Cl}_2) - \Delta H_s^\circ(\text{MCp}_2\text{L}_2)]/2 + \\ + \Delta H_f^\circ(\text{HCl, soln}) + \text{D}(\text{L}-\text{H}) - \\ - \Delta H_f^\circ(\text{H, g}) + \Delta H_v^\circ(\text{LH}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl, g}) \end{aligned} \quad (15)$$

Although this equation is equivalent to (10) it does not contain the enthalpy of formation of LH but its enthalpy of sublimation or vaporization. Therefore the use of equation (15) allows the evaluation of $\bar{D}(\text{M}-\text{L})$ even when $\Delta H_f^\circ(\text{LH, c}/\ell)$ is unknown. This can be an important advantage because ΔH_v° or ΔH_s° are quantities usually easier to measure or to estimate than ΔH_f° .

It is possible to derive an equation identical to (15) for $\text{E}(\text{M}-\text{L})$ by eliminating $\Delta H_f^\circ(\text{L}^*, \text{g})$:

$$\begin{aligned} \text{E}(\text{M}-\text{L}) = \text{E}(\text{M}-\text{Cl}) + (\text{ER}_3 - \text{ER}_1)/2 + \\ + (\Delta H_r - \Delta H_{d1} - 2\Delta H_{d2})/2 + \\ + [\Delta H_s^\circ(\text{MCp}_2\text{Cl}_2) - \Delta H_s^\circ(\text{MCp}_2\text{L}_2)]/2 + \\ + \Delta H_f^\circ(\text{HCl, soln}) + \text{E}(\text{L}-\text{H}) - \\ - \Delta H_f^\circ(\text{H, g}) + \Delta H_v^\circ(\text{LH}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl, g}) \end{aligned} \quad (16)$$

the conclusions being the same as for equation (15). When LH is a gas the term ΔH_v° is cancelled in equations (15) and (16).

Finally, in conclusion, we wish to emphasize that in order to make the best possible use of the thermochemical data for MCp_2L_2 complexes, i.e. to evaluate metal ligand "bond-strengths" using equations (15) and (16), it is essential to have available the following data: (1) molecular structures, (2) bond enthalpy/ bond length curves, (3) reorganization enthalpies for the MCp_2^* fragments⁽⁷⁾.

Received 29. December. 1981

REFERENCES

- [1] A. R. DIAS, M. S. SALEMA, J. A. MARTINHO SIMÕES, *J. Organometal. Chem.*, **222**, 69 (1981).
- [2] A. R. DIAS, M. S. SALEMA, J. A. MARTINHO SIMÕES, *Organometallics*, **1**, 971 (1982).
- [3] J. C. G. CALADO, A. R. DIAS, M. S. SALEMA, J. A. MARTINHO SIMÕES, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1174 (1981).
- [4] A. R. DIAS, J. A. MARTINHO SIMÕES, C. TEIXEIRA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1178 (1981).
- [5] K. TATSUMI, N. CHESTER, R. HOFFMANN, private communication (1981).
- [6] L. E. SUTTON (Editor), *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publications N.º 11 and N.º 18, The Chemical Society, London, 1958 and 1965.
- [7] V. KOCMAN, J. C. RUCKLIDGE, R. J. O'BRIEN, W. SANTO, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1340 (1971).
- [8] A. HAALAND, J. E. NILSSON, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2653 (1968).
- [9] L. N. ZAKHAROV, YU. T. STRUCHKOV, V. V. SHARUTIN, O. N. SUVOROVA, *Cryst. Struct. Comm.*, **8**, 439 (1979).
- [10] E. RODULFO DE GIL, M. DE BURGUERA, A. V. RIVERA, P. MAXFIELD, *Acta Cryst.*, **B33**, 578 (1977).
- [11] R. VANN BYNUM, W. E. HUNTER, R. D. ROGERS, J. L. ATWOOD, *Inorg. Chem.*, **19**, 2368 (1980).
- [12] K. J. LAIDLER, *Can. J. Chem.*, **34**, 626 (1956).

(7) The structural studies of MCp_2^* fragments are even more important in the case of $\text{MCp}_2\text{L}^1\text{L}^2$ complexes ($\text{L}^1 \neq \text{L}^2$) as will be discussed in a future communication.

- [13] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ, T. K. SHERWOOD, "The Properties of Gases and Liquids" (3rd Ed.), McGraw-Hill Book Co, New York, 1977.
- [14] S. W. BENSON, J. H. BUSS, *J. Chem. Phys.*, **29**, 546 (1958).
- [15] S. W. BENSON, F. R. CRUICKSHANK, D. M. GOLDEN, G. R. HAUGEN, H. E. O'NEAL, A. S. RODGERS, R. SHAW, R. WALSH, *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969).
- [16] H. K. EIGENMANN, D. M. GOLDEN, S. W. BENSON, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1687 (1973).
- [17] S. W. BENSON, "Thermochemical Kinetics" (2nd Ed.), Wiley-Interscience, New York, 1976.
- [18] J. D. COX, G. PILCHER, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London and New York, 1970.
- [19] R. T. SANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1367 (1975).
- [20] R. T. SANDERSON, "Chemical Bonds and Bond Energy" (2nd Ed.), Academic Press, New York, 1976.
- [21] C. E. HOUSECROFT, M. E. O'NEILL, K. WADE, B. C. SMITH, *J. Organometal. Chem.*, **213**, 35 (1981).
- [22] H. A. SKINNER, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 645 (1945).
- [23] J. B. PEDLEY, J. RYLANCE, Sussex — N. P. L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex, Brighton, 1977.
- [24] CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics, 1977; *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 903 (1978).
- [25] K. J. CAVELL, C. D. GARNER, J. A. MARTINHO SIMÕES, G. PILCHER, H. AL-SAMMAN, H. A. SKINNER, G. AL-TEKHIN, I. B. WALTON, M. T. ZAFARANI-MOATTAR, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 2927 (1981).
- [26] M. J. PELLERITE, R. L. JACKSON, J. I. BRAUMAN, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1624 (1981).
- [27] V. P. GLYSHKO, L. V. GURVICH, "Thermochemical Constants of Individual Compounds", Vol. 2, book 1, Nauka, Moscow, 1979.
- [28] G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol. III, Van Nostrand, New York, 1966.
- [29] J. W. LAUHER, R. HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729 (1976).
- [30] A. J. SCHULTZ, K. L. STEARLEY, J. M. WILLIAMS, R. MINK, G. D. STUCKY, *Inorg. Chem.*, **16**, 3303 (1977).
- [31] K. PROUT, T. S. CAMERON, R. A. FORDER, *Acta Cryst.*, **B30**, 2290 (1974).
- [32] A. CLEARFIELD, D. K. WARNER, C. H. SILDARRIAGA-MOLINA, R. ROPAL, I. BERNAL, *Can. J. Chem.*, **53**, 1622 (1975).
- [33] J. L. ATWOOD, K. E. STONE, H. G. ALT, D. C. HRNCIR, M. D. RAUSCH, *J. Organometal. Chem.*, **96**, C4 (1975).
- [34] E. G. MULLER, S. F. WATKINS, L. F. DAHL, *J. Organometal. Chem.*, **111**, 73 (1976).
- [35] J. L. CALDERON, F. A. COTTON, B. G. DEBOER, J. TAKATS, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3592 (1971).
- [36] J. C. RUCKLIDGE, private communication (1981).

RESUMO

Analisa-se os métodos de cálculo de "energias de ligação" metal-ligando em complexos do tipo $M(\eta-C_5H_5)_2L_2$. Sugerem-se equações para a determinação de termos de entalpia de ligação (E) e de entalpia de dissociação média (\bar{D}). Essas equações contêm parâmetros que poderão minimizar os erros inerentes a algumas aproximações, até agora adoptadas, nos métodos de cálculo referidos.

C. ALVAREZ HERRERO
M. P. BAURA DE LA PEÑA
M. I. DIAZ-GÜEMES PÉREZ
F. J. DIAZ RODRIGUEZ
J. FERNÁNDEZ FRÍAS
R. GALLEGO ANDRÉU
G. MIGUEL CÁRDABA

Sección de Espectroanálisis,
Departamento de Química Analítica del C.S.I.C.
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense, Madrid



DETERMINACION ESPECTROQUÍMICA DE MICRONUTRIENTES EN GRANO DE TRIGO

Se ha puesto a punto un método para determinar espectroquímicamente micronutrientes (Fe, Mn, Mo y Zn), en granos de trigo, utilizando como técnica analítica la espectroscopia de emisión atómica. Las muestras se someten previamente a un proceso de digestión con HNO₃ y HClO₄ concentrados. Con el objeto de mejorar la sensibilidad del método, los micronutrientes se extraen, a pH = 5,0 ± 0,3, con ácido 1-pirrolidinditiocarboxílico (PDTCH) al 2% en cloroformo. Los complejos formados se calcinan a 450°C, y se analizan espectroquímicamente, utilizando como patrón interno óxido de tántalo (Ta₂O₅), en proporción 1:1. La sensibilidad media del método es 1 ppm, y su precisión 10-15%. El método propuesto nos permite conocer, pues, rápida y simultáneamente, los niveles de concentración de dichos elementos en plantas, y nos capacita para diagnosticar su estado nutricional.

INTRODUCCION

El objeto del presente trabajo es poner a punto un método de análisis, por vía espectroquímica, para la determinación de Fe, Mn, Mo y Zn en muestras vegetales.

La importancia que poseen los micronutrientes en el desarrollo de las plantas es enorme, y se pone de manifiesto por las alteraciones histológicas y morfológicas que su deficiencia provoca. Su presencia es fundamental en procesos tan importantes como: respiración, fotosíntesis, metabolismo, integración en numerosos sistemas enzimáticos, asimilación del nitrógeno, etc.

Este análisis se ha complementado con el estudio de la posible influencia de varios parámetros, tales como: variedad de trigo, tipo de suelo, grado de abonado en fósforo y peso de la espiga.

Se ha seleccionado como técnica analítica la espectroscopia de emisión atómica por su notable sensibilidad, exención casi total de interferencias, reproducibilidad aceptable, y posibilidad de realizar determinaciones cuantitativas simultáneas.

Considerando las pequeñas concentraciones en que se encuentran estos elementos en el material en estudio, ha sido necesario someter las muestras a un proceso de concentración previo. Las muestras primero se mineralizan mediante digestión con ácidos concentrados (HNO₃ y HClO₄), procediendo a la separación de los micronutrientes seleccionados, mediante extracción con ácidos 1-pirrolidinditiocarboxílico (PDTCH) en cloroformo, a pH = 5,0 ± 0,3. En tales condiciones está asegurada la separación cuantitativa de Fe, Mn, Mo y Zn. Con los complejos así formados se realiza el análisis espectrográfico propiamente dicho, eligiéndose el método del patrón interno, y seleccionando como tal el tántalo en forma de óxido, (Ta₂O₅). La selección de las condiciones operatorias se realizó después de una amplia serie de pruebas, y son las que se relacionan en el siguiente apartado, [1-10].

2 — APARATOS Y CONDICIONES OPERATORIAS

Se trabaja con un espectrógrafo de la casa HILGER, modelo E-478, de gran dispersión, con montaje LITROW. El sistema dispersor empleado es un prisma de cuarzo, con el cual se obtienen regis-

tros en la zona 2700-4500 Å. La rendija es de 1 mm de longitud y 15 µm de anchura.

Los electrodos utilizados son de cobre electrolítico (espectroscópicamente puro). El electrodo inferior, que actúa como ánodo, es cilíndrico, de 2 mm de diámetro exterior y perforado con un taladro de 1,5 mm hasta una profundidad de 4 mm; en el orificio así obtenido se introduce la muestra. Como contraelectrodo (cátodo) se utiliza una barra cilíndrica de 5 mm de diámetro, acabada en una punta cónica que es la que está en contacto con el arco. La separación entre los electrodos es de 5 mm, y el tiempo de exposición de 60 seg., tiempo que se comprobó era suficiente para conseguir la volatilización total de la muestra.

Como fuente de excitación se utiliza el arco de corriente continua, pues aunque proporciona menos precisión que la chispa en las determinaciones espectroquímicas, ofrece, sin embargo, mayor sensibilidad. El generador de corriente continua, proporciona una diferencia de potencial entre los electrodos de 35-40 V (230 V en la red), y una intensidad de 6 Amp.

Como material fotográfico más adecuado para registrar los espectrogramas se selecciona la película KODAK SPECTRUM ANALYSIS No. 1.

Para calcular la intensidad de las líneas espectrales se utiliza un microfotómetro, de la casa HILGER, modelo H-671, no registrador. En él se leen las desviaciones galvanométricas (D) que produce el ennegrecimiento de las líneas espectrales, y aplicando la corrección de Seidel: $(50-D)/D$, y mediante la curva de calibrado de la emulsión se obtiene el valor de la intensidad de la línea espectral.

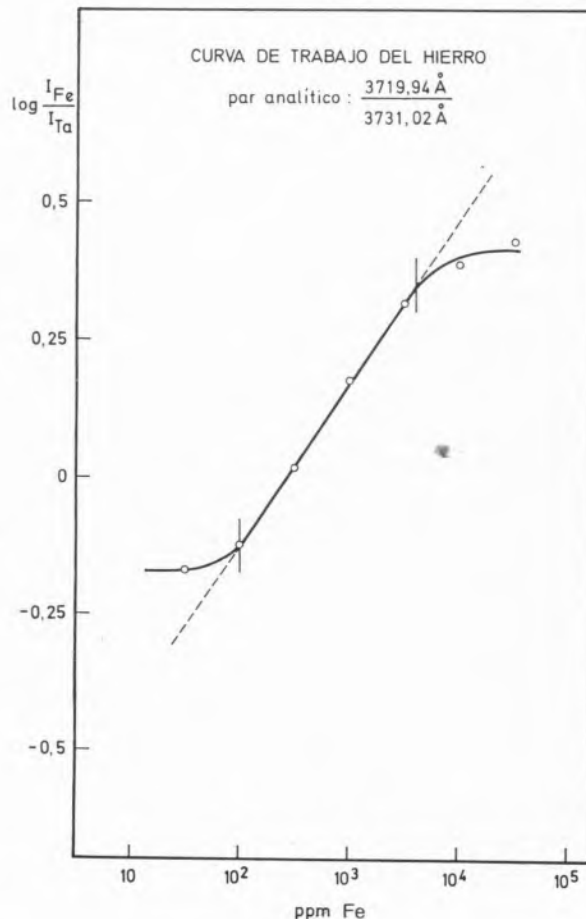
PATRONES ESPECTRALES

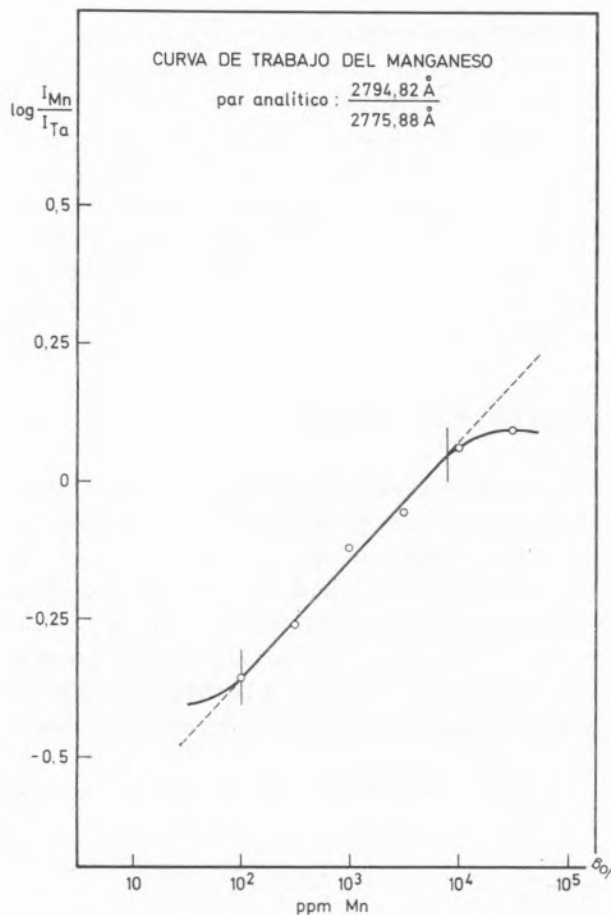
Se prepara una serie de 8 patrones espectrales, siendo la concentración de cada uno de los cuatro elementos a analizar de: 10; 31,6; 100; 316; 1000; 3160; 10 000 y 31 600 p.p.m. En la preparación de dichos patrones se procuró que su composición global fuera lo más parecida posible a la de la muestra preparada para su análisis, evitando así el "efecto matriz". Como base diluyente se utilizó, en todos los casos, CuO, con lo cual conseguimos no introducir nuevas líneas en los espectrogramas, ya que trabajamos con electrodos del mismo material. Los 8 patrones espectrales se obtuvieron por sucesivas diluciones con CuO, de un primer patrón espectral. En todos ellos

se introdujo el patrón interno (Ta_2O_5), en proporción 1:1. Con los datos resultantes del microfotometrado de los espectrogramas obtenidos en la excitación, por triplicado, de los patrones espectrales, se obtuvieron las cuatro curvas de trabajo (figs. 1, 2, 3 y 4), utilizando como pares analíticos, después de una rigurosa selección previa, los siguientes (en Å): Fe 3719,94/Ta 3731,02; Mn 2794,82/Ta 2775,88; Mo 3864,11/Ta 3918,51 y Zn 3345,02/Ta 3358,53.

METODO OPERATORIO

Las muestras, espigas de trigo, nos fueron suministradas por el Instituto de Edafología y Biología Vegetal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Una vez desgranada la espiga, los granos de trigo se introducen en una estufa a 65-75°C, durante un día entero, para eliminar la humedad. Los granos, entonces, se trituran y homogeneizan en un molino apropiado, y el polvillo resultante se conser-

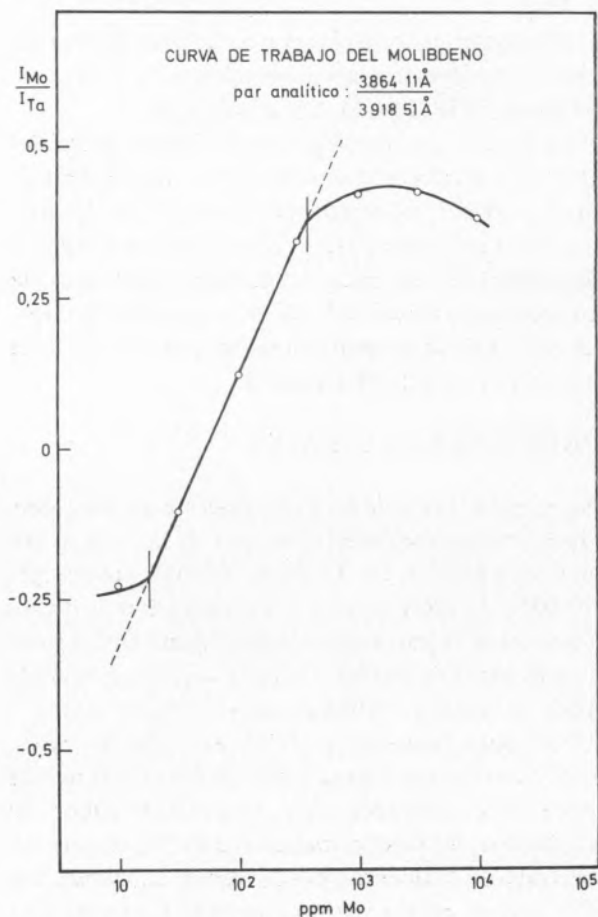


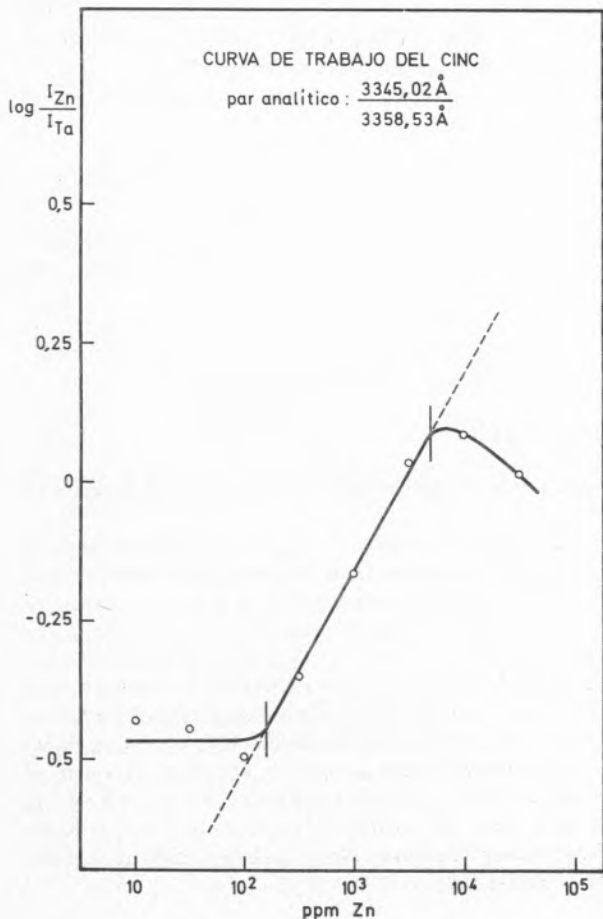


va en recipientes cerrados y secos. A continuación se pesa 1,0000 g de cada muestra y se introduce en un matraz de ataque de unos 50 cc. Se añaden 10 ml de HNO_3 conc. y se deja que el ataque transcurre durante dos días, con el fin de que la materia orgánica se oxide lentamente, y evitar así posibles pérdidas. El matraz se coloca en un baño de arena a una temperatura próxima a los 100°C , hasta conseguir un líquido transparente, lo cual indica ausencia de sílice. Se deja enfriar el matraz, y se añaden 2 ml de HClO_4 conc. Se prosigue el ataque aumentando la temperatura del baño a $120\text{-}140^\circ\text{C}$, procurando no llegar a sequedad. El matraz se retira cuando la solución queda totalmente incolora. Se añade entonces agua destilada hirviendo, para que se disuelvan las sales solubles, y se filtra en caliente. El filtrado, se enrasa a 50 ml con agua destilada.

Las muestras así atacadas presentan un pH extremadamente ácido (del orden de $0,5\text{-}1$), y por tanto, para ajustar el pH a $5,0 \pm 0,3$ se ha de añadir, primero NH_4OH hasta conseguir un pH próximo a 5, y a continuación la suficiente cantidad de tampón

AcH/AcNH_4 para fijar el pH en el intervalo deseado. Con los 50 ml de cada muestra se realizan tres extracciones con 10 ml de reactivo PDTCH al 2%, en cloroformo. La agitación se realiza mecánicamente durante 10 min. Las fases clorofórmicas se transvasan a crisoles de porcelana, y se deja que el cloroformo se evapore a sequedad. Los residuos se someten a un proceso de mineralización por vía seca. Para ello se introducen los crisoles, primero, en una estufa a 120°C para eliminar la humedad, y después, en un horno mufla. Se va elevando lentamente la temperatura hasta alcanzar los 450°C , y se mantiene esta temperatura durante cuatro horas. El crisol enfriado se introduce en un desecador; los residuos de la calcinación se pesan y se mezclan, en igual proporción, con el patrón interno (Ta_2O_5), homogeneizando dicha mezcla en un micromolino de bolas, de ágata. Esta mezcla se introduce en los electrodos, y se excita en el arco de corriente continua. Los espectrogramas obtenidos se microfotometran por triplicado, y el valor de las concentraciones se deduce a partir de las curvas de trabajo. Para referir





los resultados al grano de trigo, es preciso tener en cuenta el factor de concentración del proceso, que en nuestro caso es de 55 ×.

RESULTADOS Y DISCUSION

Una cuidadosa interpretación del hábito que presentan las curvas de trabajo nos permite deducir el rango de sensibilidad (tramo recto de la curva) de la técnica espectroquímica, resultando ser, en nuestras condiciones de trabajo, como sigue: Fe (100-4000 ppm), Mn (100-8000 ppm), Mo (15-300 ppm) y Zn (150-5000 ppm). Teniendo en cuenta el factor de concentración (55 ×), logrado a lo largo de todo el proceso de preparación de la muestra, podemos conocer el rango de sensibilidad en la determinación espectroquímica de grano de trigo: Fe (2-80 ppm); Mn (2-150 ppm); Mo (0,3-6 ppm) y Zn (3-100 ppm). Por otra parte, a partir de la pendiente de las curvas de trabajo se puede calcular la sensibilidad media del método, resultando ser de 1 p.p.m. La precisión la obtenemos a partir de la desviación standard de los resultados obtenidos con los patrones espectrales. La precisión varía de un elemento a otro, pero como valor medio oscila en el intervalo 10-15%. Los resultados obtenidos en el análisis de las 19 muestras de trigo, así como las características de dichas muestras, se presentan en la Tabla I.

Tabla 1
Características de las muestras, y concentración de los micronutrientes

MUESTRA	TIPO DE SUELO	VARIEDAD DE TRIGO	ABONADO EN FOSFORO	PESO (g) DE LA ESPIGA	ppm Fe EN EL GRANO	ppm Mn EN EL GRANO	ppm Mo EN EL GRANO	ppm Zn EN EL GRANO
1	Malpica	Siete Cerros	F-1	1,85	50,7	68,6	—	40,1
2	Malpica	Siete Cerros	F-2	1,97	60,6	70,5	0,9	50,0
3	Malpica	Siete Cerros	F-4	2,02	52,8	68,3	1,0	42,5
4	Malpica	Siete Cerros	F-5	1,79	64,8	69,6	2,0	71,3
5	Malpica	Yécora	F-1	1,20	50,4	59,7	0,8	72,4
6	Malpica	Yécora	F-2	1,45	56,4	69,9	0,8	70,0
7	Malpica	Yécora	F-4	1,50	47,1	69,6	0,9	50,4
8	Malpica	Yécora	F-5	1,30	53,1	91,5	1,5	66,4
9	Malpica	Pané	F-1	1,80	38,6	59,5	1,0	41,4
10	Malpica	Pané	F-4	1,67	49,6	88,4	1,5	48,3
11	Malpica	Pané	F-5	1,63	55,8	101,5	2,4	66,5
12	Finca	Siete Cerros	F-1	0,67	49,6	59,3	0,7	73,3
13	Finca	Siete Cerros	F-4	0,83	43,0	58,5	0,8	68,7
14	Finca	Siete Cerros	F-5	0,67	35,7	59,9	0,9	63,0
15	Finca	Yécora	F-1	1,00	36,0	70,2	0,6	62,4
16	Finca	Yécora	F-2	0,58	47,8	85,6	0,6	64,7
17	Finca	Pané	F-1	0,64	42,4	68,4	0,8	94,0
18	Finca	Pané	F-4	0,39	59,2	80,2	0,9	94,7
19	Finca	Pané	F-5	0,71	43,7	106,3	1,0	83,0

Un análisis minucioso de los resultados, nos permite establecer ciertas correlaciones entre los parámetros característicos de las muestras. Se observa que las espigas son de mayor peso si se trata de trigo Siete Cerros, cultivado en suelo Malpica y con un grado de abonado en fósforo intermedio. En general, un mayor abonado en fósforo hacen que las muestras presenten mayores contenidos de micronutrientes, lo cual también se favorece, por término medio, si el suelo es de tipo Malpica, y el trigo es Pané. Por último, el factor de concentración logrado mediante la complejación con PDTCH, y posterior extracción en cloroformo, hacen del método propuesto un valioso medio para conocer, rápida y simultáneamente, los niveles de concentraciones de dichos elementos en plantas, lo cual nos capacita para diagnosticar su estado nutricional.

Recibido 16.Março.1982

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. E. BOWEN, *Plant Physiol.*, **44**, 255-261 (1969).
- [2] F. BURRIEL MARTI & S. JIMENEZ GOMEZ, *Anales Edafol. Fisiol. Vegetal* (Madrid), **12**, n.º 1 (1953).
- [3] E. LAKANEN, *Atomic Absorption Newsletter*, **5**, No. 2, 17-18 (1966).
- [4] R. L. MITCHELL, R. O. SCOOT, *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 330-336 (1947).
- [5] J. J. MORTVEDT, P. M. GIORDANO, W. L. LINDSAY, "Micronutrients in Agriculture", Soil Science Society of America Inc., Madison (Wisconsin) (1972).
- [6] C. MULFORD, *Atomic Absorption Newsletter*, **5**, No. 4, 88-90 (1966).
- [7] B. RAZMILIC, T. FIGUEROA, *Idesia*, **4**, 47-68 (1976).
- [8] M. SILLANPAA, "Los oligoelementos en los Suelos y en la Agricultura", F. A. O., Roma (1972).
- [9] J. D. WINEFORDNER, "Trace Analysis; Spectroscopic Methods for Elements", Chemical Analysis Series, vol. 46, New York (1976).
- [10] A. N. ZAIDEL', V. K. PROKOF'EV, S. M. RAISKII, V. A. SLAVNYI, E. YA. SCHREIDER, "Tables of Spectral Lines", I. F. I./Plenum Press, New York (1969).

ABSTRACT

Spectrochemical determination of micronutrients in grain of wheat.

We have studied a method for spectroscopic determination of micronutrients (Fe, Mn, Mo and Zn), in grains of wheat, using as analytical technique, atomic emission spectroscopy. Samples are previously attacked with concentrated HNO_3 and HClO_4 . For making better the sensitivity of the method, micronutrients are extracted to $\text{pH} = 5,0 \pm 0,3$, with 1-pirrolidindithiocarboxylic acid (PDTCH), 2% in chloroform. Complexes developed are burned at 450°C , and are analyzed spectrochemically employing Ta_2O_5 as internal standard, in proportion 1:1. The average sensitivity of method is 1 ppm, and its accuracy about 10-15%. This method allows to know with rapidity and simultaneously, concentration levels of these elements in plants, making possible to diagnose their nutritive state.



ISOMERIZAÇÃO DO ALFA-PINENO. I. CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO E CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO/ /ESPECTROMETRIA DE MASSA NA ANÁLISE DE MISTURAS COMPLEXAS DE MONOTERPENOS DO TIPO “ÓLEO DE PINHEIRO”

As dificuldades de análise de misturas complexas de monoterpenos, contendo hidrocarbonetos monoterpénicos e terpenos oxigenados são discutidas. Apesar das suas fortes potencialidades analíticas, a cromatografia gás-líquido de alta resolução, empregando colunas capilares de vidro de parede revestida, não permite a separação eficiente de todos os componentes monoterpénicos contidos em óleos essenciais do tipo “óleo de pinheiro”, dadas as diferenças de polaridade existentes entre os diversos componentes da mistura. Tal pode, porém, ser conseguido num único ensaio cromatográfico, pela transformação dos componentes alcoólicos em éteres alquil trimetilsilílicos por um processo de derivatização que não afecte os restantes componentes da mistura. O método apresentado é quantitativo, os derivados são estáveis e apresentam excelentes propriedades cromatográficas. A identificação de cada um dos componentes da mistura pode ser feita directamente por cromatografia gás-líquido associada à espectrometria de massa (CG/EM).

1 — INTRODUÇÃO

Nenhum outro grupo de substâncias de origem natural é constituído por um número tão elevado de compostos como é o grupo dos terpenos inferiores. Estes compostos ocorrem abundantemente como constituintes de óleos essenciais complexos e são numerosas as tentativas feitas no campo analítico para otimizar os métodos de separação e identificação. Neste particular, os métodos analíticos são colocados perante exigências das mais elevadas. A maior parte dos óleos essenciais, naturais ou sintéticos, são constituídos por um elevado número de componentes, presentes em concentrações variadas, incluindo grandes grupos de isómeros, quer geométricos, quer de posição e isómeros ópticos, de propriedades químicas e físicas idênticas, o que muito dificulta a sua análise qualitativa detalhada.

A cromatografia gás-líquido é um método particularmente atraente para a caracterização química qualitativa e quantitativa de misturas complexas, dadas as suas características específicas: elevada eficiência de separação, curta permanência das substâncias na coluna, em atmosfera inerte, ausência de azeotropos, para além de alcançar limites de detecção notavelmente baixos que a tornam particularmente indicada na análise de traços. O facto de a análise cromatográfica incidir sempre sobre soluções, diluídas ou mesmo muito diluídas, minimiza fortemente a tendência à fácil isomerização ou oxidação apresentada por alguns compostos terpénicos. Estas notáveis características, porém, não bastam para transformar a cromatografia gás-líquido num método isento de dificuldades. De facto, dentro de um sistema de valores de retenção, a resolução possível é limitada em comparação com o elevado número de substâncias cromatografáveis, implicando que o número de compostos capazes de apresentar valores de retenção idênticos para um dado sistema, é, teoricamente, muito elevado. Assim, como método qualitativo, a cromatografia gás-líquido transporta em si mesma um paradoxo. Para levar a cabo uma análise qualitativa, o analista necessita de conhecer à priori quais os compostos a identificar, para além de se assegurar de uma eficiência máxima de separação. Esta limitação pode ser ultrapassada pela associação com outros métodos analíticos. A associação cromatografia gás-líquido/espectro-

metria de massa (CG/EM) tem vindo a experimentar um desenvolvimento vertiginoso, encontrando aplicação como arma analítica poderosíssima nos campos mais diversos.

No campo da química dos terpenos, a cromatografia gás-líquido tem vindo a conhecer avanços importantes desde os trabalhos iniciais de BURCHFIELD e STORRS [1]. Com a introdução de colunas capilares de alta eficiência e de integradores electrónicos a análise de óleos essenciais experimentou progressos espectaculares. Apesar das reservas postas por alguns autores quanto ao uso daquele tipo de colunas [2], estas têm vindo a ser cada vez mais utilizadas pelos químicos de terpenos, com indubitável sucesso [3-9].

O interesse por problemas relacionados com o campo da química dos óleos essenciais tem vindo a conhecer em Portugal um crescente significado [10] cujo desenvolvimento não deixará de estar intimamente ligado com a possibilidade de avaliação correcta da qualidade e natureza dos óleos naturais ou sintéticos passíveis de produção à escala industrial. No decurso dos nossos trabalhos neste domínio, tornou-se importante o poder dispor de técnicas analíticas aperfeiçoadas, capazes de fornecer resultados qualitativos e quantitativos de qualidade elevada. No recente trabalho damos conta de estudos por nós desenvolvidos na aplicação da cromatografia gás-líquido em colunas capilares à análise de misturas complexas de monoterpenos do tipo "óleo de pinheiro".

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — MATERIAIS

Os monoterpenos usados como amostras autênticas foram obtidos junto da firma Aldrich e a sua pureza determinada por c.g.l. A bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) foi fornecida pela Sigma (St. Louis, USA). O trimetilclorossilano (TMCS) e a piridina anidra foram adquiridos à Pierce Chemical Co. (Rockford, IL, USA). Os restantes reagentes utilizados foram fornecidos por Merck (Darmstadt). A mistura de hidrocarbonetos monoterpénicos e monoterpenos oxigenados, vulgarmente designada por "óleo de pinheiro" foi obtida por isomerização do α -pineno com ácidos minerais, segundo processos conhecidos [11-13].

2.2 — INSTRUMENTOS

Os ensaios de c.g.l. foram efectuados com um aparelho Pye Unicam, modelo 204, adaptado a colunas capilares de parede revestida (wall coated open tubular columns — WCOT) equipado com injector com câmara de evaporação em vidro, um repartidor e um detector de ionização de chama (DIC). Como gás transportador foi utilizado o hidrogénio electro-lítico tipo U, com uma pressão à entrada da coluna de 0,5 kg/cm² e uma relação de partilha de 1:60. As fases líquidas ensaiadas foram as seguintes (dimensões da coluna): OV-101 (25 m × 0,25 mm d.i.), SE-30 (35 m × 0,5 mm d.i.), Carbowax 20 M (50 m × 0,5 mm d.i.) e FFAP (25 m × 0,25 mm d.i.). Os ensaios de CG/EM foram executados com um aparelho Finnigan 4021 equipado com uma base de dados INCOS. Os espectros de IE foram obtidos sob as condições seguintes: Energia de ionização, 35 eV; Temperatura da fonte iónica, 250°; Temperatura da interface, 250°; Multiplicador, 1500 V. Os ensaios quantitativos e as curvas de calibração foram efectuadas com um integrador Spectra Physics 4100.

2.3 — PREPARAÇÃO DE ÉTERES ALQUIL TRIMETILSILÍLICOS

Num frasco de derivatização de 1 ml de paredes espessas (Reacti-Vial, Pierce) foram colocados 25 μ l do óleo a analisar e adicionados 200 μ l de BSTFA, 20 μ l de TMCS e 40 μ l de piridina anidra. O frasco foi fechado com um septo revestido a Teflon e fixado por uma tampa de rosca, o conteúdo homogeneizado num vibrador-misturador durante 1 min. e aquecido a 80° durante 1 h. Após arrefecimento a solução foi directamente utilizada para c.g.l. Os padrões de calibração foram preparados a partir de uma solução em *n*-hexano com a concentração de 20 mg/ml em cada caso. Para frascos de derivatização foram transferidas alíquotas da solução mãe e o solvente evaporado sob ligeira corrente de azoto. O resíduo foi derivatizado por tratamento com uma mistura de BSTFA:TMCS:Pir, 20:2:4, como acima descrito.

Os factores de resposta relativos foram calculados a partir de alíquotas das soluções mães, medidas para frascos de derivatização, aos quais se adicionou um volume fixo apropriado de uma solução de padrão interno em *n*-hexano com a concentração

de 20 mg/ml. Após evaporação do solvente sob uma ligeira corrente de azoto, o residuo foi derivatizado como acima descrito. Factores de resposta relativos ao α -pineno e ao *n*-dodecanol (após derivatização) foram determinados.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidratação do α -pineno catalizada por ácidos minerais decorre sob condições suaves, dando origem a um produto final de composição complexa. Esta reacção passa pela formação intermediária de iões carbénio, cuja reactividade determina a composição final do produto [11-16]. Obtém-se deste modo um óleo com as características de óleo essencial, vulgarmente conhecido por óleo de pinheiro, que encontra numerosas e importantes aplicações industriais.

Dada a complexidade da mistura, a separação dos seus componentes individuais para identificação por métodos químicos e espectroscópicos, torna-se uma tarefa de dimensões apreciáveis. Para a análise qualitativa, optou-se antes pela aplicação da cromatografia gás-líquido em coluna capilar associada à espectrometria de massa (CG/EM). O registo da corrente iónica total normalizada em função do número de varrimentos e do tempo de registo, dá origem a um gráfico que se assemelha a um cromatograma (ionograma). A identificação dos picos observados foi conseguida pelo exame dos espectros de massa e por comparação com amostras autênticas. A homogeneidade dos picos foi verificada por fragmentografia, com uma frequência de varrimento aproximadamente de 1/s. (fig. 1). As conclusões dos ensaios de CG/EM encontram-se resumidas na Tabela 1.

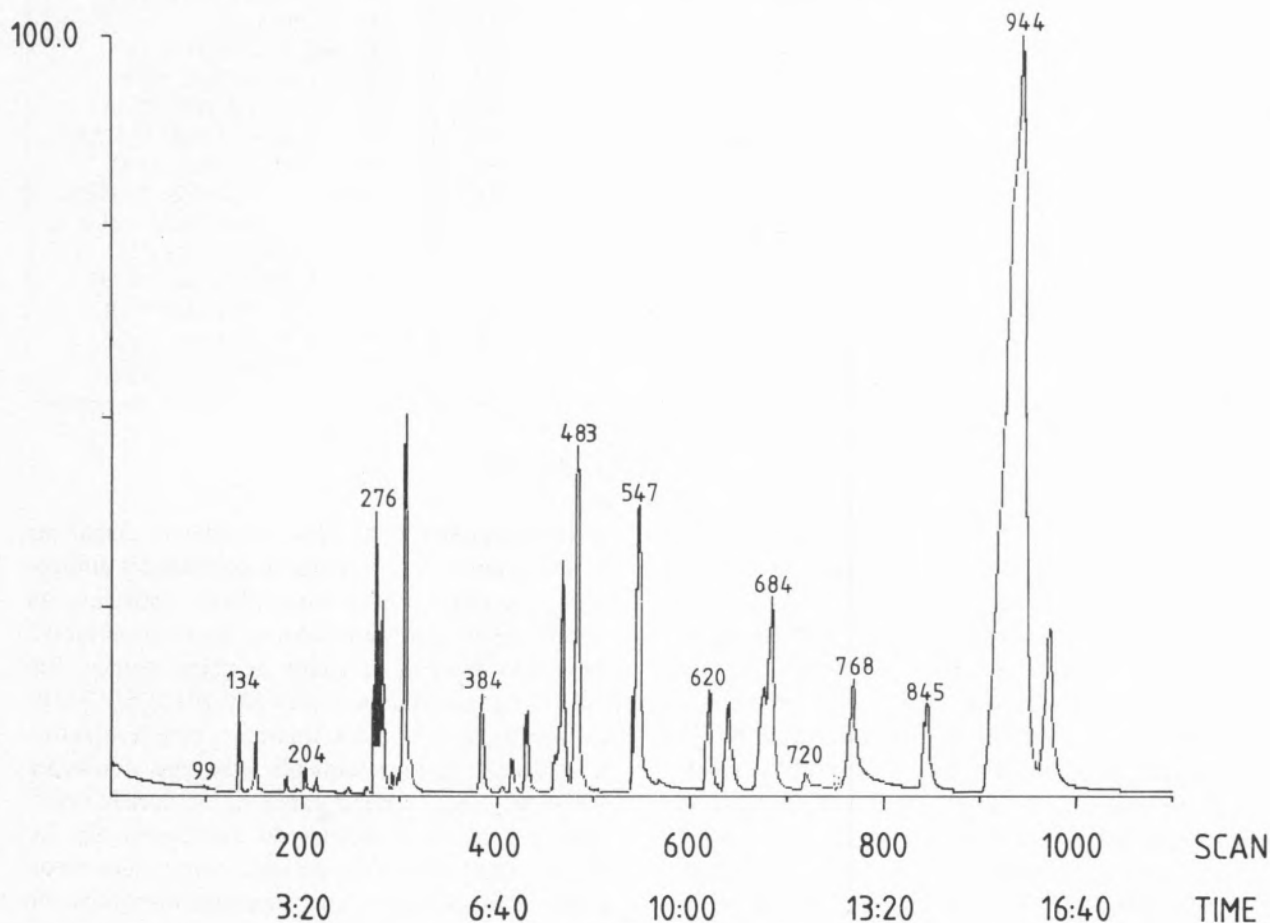


Fig. 1

Diagrama de corrente iónica total, obtido a partir do óleo de pinheiro sintético. Coluna WCOT, SP 2100 50 m \times 0,25 mm; Programa de temperatura: 70° isotérmica por 5,5 min.; aumento linear: 0,5°/min., temp. final 120°. Início do registo 3 minutos após injeção. Condições de registo V. Parte experimental. A presença de impurezas na fonte iónica é responsável pelo sinal n.º 684

Tabela 1
Identificação dos componentes de um óleo de pinheiro por CG/EM

N.º Varrimento	Tempo	Índice de Kovats (± 2)	Composto	M ⁺	Ião base	Intensidade dos iões principais por ordem decrescente(a)
134	2.23	929	α -Pinoeno	136	93	92,91,79,78,121,136
150	2.50	940	Canfeno	136	93	121,79,107,67,136,55
183	3.03	960	α -Fencheno	136	93	121,136,79,91,77,107
190	3.16	969	β -Pinoeno	136	93	69,79,77,121,136,107
204	3.24	973	<i>p</i> -Mentano	140	55	97,81,140,69
214	3.34	979	3- <i>p</i> -Menteno	138	95	81,67,55,138,123,109
248	4.08	998	α -Felandreno	136	93	91,92,77,136
255	4.25	1004	1,4-Cineol	154	111	71,55,70,125,154,83
276	4.60	1008	α -Terpineno	136	121	93,136,91,77,79
280	4.66	1010	<i>p</i> -Cimeno	134	119	134,91,117,105,65
295	4.92	1016	1,8-Cineol	154	84	81,71,108,111,154,89,139
300	5.00	1019	Dipenteno	136	68	93,67,79,94,136,121,107
384	6.40	1045	γ -Terpineno	136	93	136,94,121,77,92,79,105
405	6.45	1049	Isofenchona	152	79	93,94,137,152,91,69
416	6.56	1055	3,8(9)- <i>p</i> -Mentadieno	136	79	93,107,136,121,91
432	7.12	1069	Fenchona	152	81	69,80,109
461	7.41	1070	<i>p</i> -Isopropeniltolueno	132	132	117,115,131
468	7.48	1071	2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno	136	121	93,136,79,91,77,105
483	8.05	1075	Terpinoleno	136	93	121,136,79,91,77,105
547	9.12	1098	β -Fenchol	154	81	80,69,84,71,55,93,111,121
620	10.20	1127	Cânfora	152	95	81,108,69,55,152,83
640	10.40	1129	α -Fenchol	154	81	136,121,93,69,58,55,107
676	11.16	1131	β -Terpineol		71	57,93,89,136,107,121
720	12.00	1139	Isoborneol		95	110,55,121,136,139
768	12.48	1147	Borneol		95	110,55,121,67,136,139
845	14.08	1159	Terpineno-4-ol ^(b)	154	71	111,93,86,55,154,136
944	15.73	1170	α -Terpineol	154	59	93,121,136,81,67,55
957	15.95	1180	γ -Terpineol	154	121	93,136,79,107,81,55

(a) — Apenas são considerados os iões superiores a m/e 50;

(b) — Possivelmente com terpineol-4; EM:M⁺ = 136, Base 71, m/e 136,93,107,89,121.

A par dos produtos de hidratação, representados principalmente por álcoois monoterpénicos com o α -terpineol como constituinte principal (44%), o óleo de pinheiro obtido por tratamento do α -pinoeno com ácidos minerais, é ainda constituído por um número de hidrocarbonetos monoterpénicos, resultantes do rearranjo da cadeia carbonada do produto de partida [11, 12], para além de produtos resultantes de reacções de disporporção representados pelo *p*-cimeno e *p*-mentenos entre outros. Sob o ponto de vista cromatográfico podemos dividir os componentes do óleo em dois grandes grupos principais: dentro do grupo das substâncias apolares reúnem-se os hidrocarbonetos e os cineóis, enquanto que os álcoois e, até certo ponto, as cetonas, constituem o grupo das substâncias polares. O facto

de os componentes do óleo se poderem classificar como pertencentes a grupos de polaridades antagónicas, permite prever dificuldades especiais na escolha de um sistema cromatográfico apropriado à separação efectiva de todos os componentes. Em fases líquidas polares, como OV-101 e SE-30, os hidrocarbonetos e cineóis aparecem bem resolvidos. A resolução é especialmente boa, nas condições utilizadas, para colunas capilares de parede revestida com resina de silicone do tipo SE-30 (fig. 2). Nesta coluna é possível detectar como picos resolvidos, componentes cuja concentração relativa no óleo é inferior a 0,1% do total. Na coluna de OV-101, porém, a resolução obtida é um tanto inferior, não sendo os cineóis, por exemplo, detectáveis em picos individualizados (fig. 3). Fenómeno

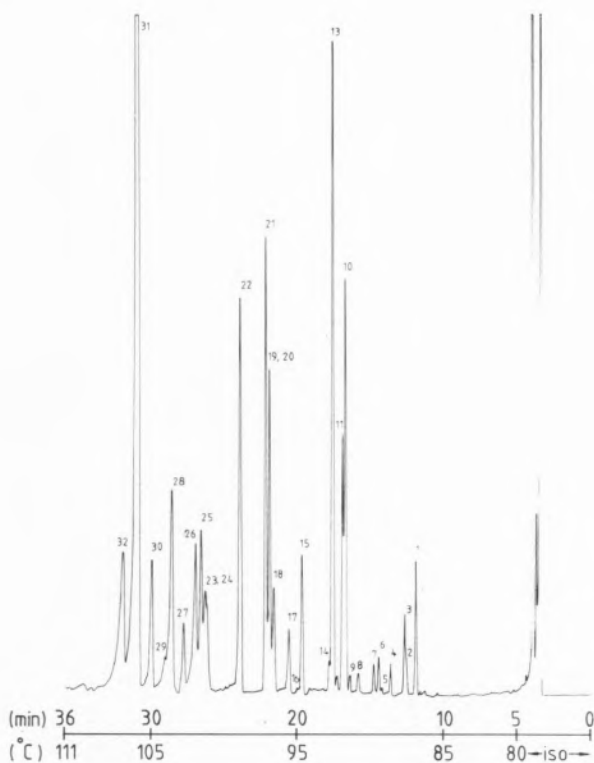


Fig. 2

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em SE-30 (35 m x 0,5 mm). Gás transportador: hidrogénio 0,5 kg/cm²; Temp. injector: 200°; Temp. DIC: 250°. Picos: 1 - α -Pineno; 2 - β -Fencheno; 3 - Canfeno; 4 - α -Fencheno; 5 - β -Pineno; 6 - p-Menteno; 7 - 3-p-Menteno; 8 - α -Felandreno; 9 - 1,4-Cineol; 10 - α -Terpineno; 11 - p-Cimeno; 12 - 1,8-Cineol; 13 - Dipenteno; 14 - não identificado; 15 - γ -Terpineno; 16 - Isofenchona; 17 - 3,8(9)-p-Mentadieno; 18 - Fenchona; 19 - p-Isopropeniltolueno; 20 - 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 21 - Terpinoleno; 22 - β -Fenhol; 23 - Cãnfora; 24 - não identificado; 25 - α -Fenhol; 26 - β -Terpineol; 27 - Isoborneol; 28 - Borneol; 29 - Di-hidro- α -terpineol; 30 - Terpineno-4-ol e 4-terpineol; 31 - α -Terpineol; 32 - γ -Terpineol

comum a ambas as colunas é o facto de os alcoois se apresentarem mal resolvidos, originado picos assimétricos fortemente retidos, com arrastamento pronunciado, denunciado claros desvios da lei de Raoult na partilha entre a fase móvel e a fase estacionária e eventualmente fortes interacções com locais activos das colunas. A utilização de colunas preparadas com fases líquidas polares, como Carbowax 20 M ou FFAP permite conseguir uma boa resolução dos componentes polares. Os álcoois dão origem a picos bem formados, aparecendo as cetonas bem individualizadas no conjunto dos cromatogramas. Porém, é nítida a ausência de selectividade em relação ao grupo dos hidrocarbonetos.

Neste grupo, o número de 20 picos detectáveis em SE-30 baixa drasticamente para 15 em FFAP (fig. 4) até 13 picos em Carbowax 20 M (fig. 5).

Situações do tipo acima descrito são vulgares na análise de óleos essenciais de composição heterogénea em que a separação integral de todos os componentes não é facilmente conseguida numa única fase líquida. Esta dificuldade é, normalmente ultrapassada pelo recurso a um pré-fraccionamento do óleo em sistemas de cromatografia sólido-líquido mais ou menos elaborados, que permitem a

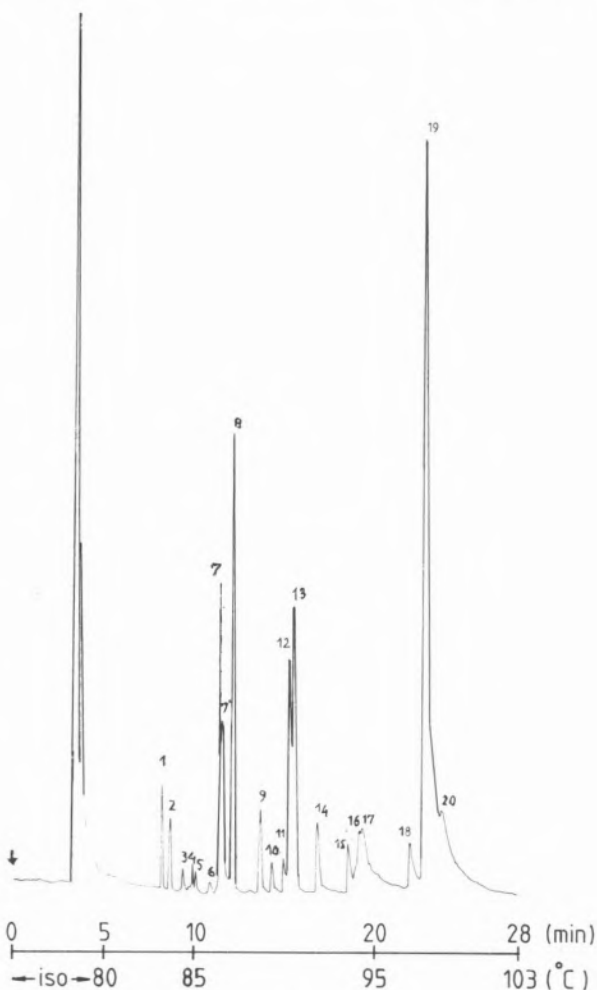


Fig. 3

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em OV-101 (25 m x 0,25 mm). Condições idênticas às descritas na fig. 2. Picos: 1 - α -Pineno; 2 - Canfeno e Fenchenos; 3 - não identificado; 4 - p-Mentano; 5 - 3-p-Menteno; 6 - α -Felandreno; 7 - α -Terpineno e 1,4-Cineol; 8 - Dipenteno; 9 - γ -Terpineno; 10 - não identificado; 11 - Fenchona; 12 - p-Isopropeniltolueno e 2,6-dimetil-2,4,6-Octatrieno; 13 - Terpinoleno; 14 - β -Fenhol; 15 - Cãnfora; 16, 17 - α -Fenhol, β -Terpineol, Isoborneol, Borneol; 18 - Terpineno-4-ol; 19 - α -Terpineol; 20 - γ -Terpineol

eluição dos componentes em grupos, posteriormente submetidos a cromatografia gás-líquido [17, 18]. Se bem que eficiente, este processo é moroso, conduzindo, em alguns casos, a alterações qualitativas, devidas a reacções de isomerização [19]. Por isso mesmo, no nosso caso, procurámos soluções alternativas, susceptíveis de aplicação a métodos de rotina.

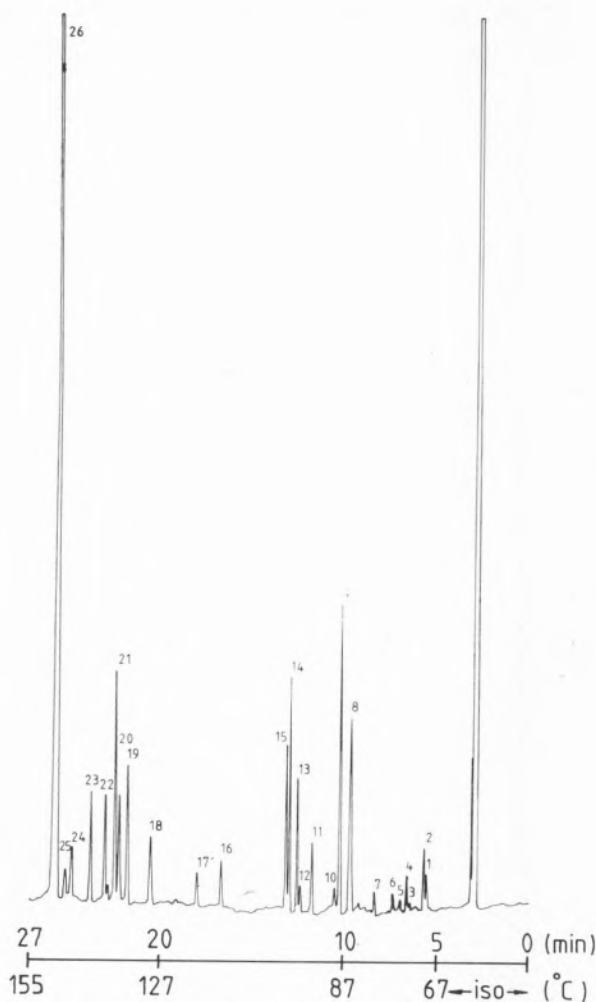


Fig. 4

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em FFAP (25 m x 0,25 mm). Gás transportador: hidrogénio 0,3 kg/cm². Temp. injector: 200°; Temp. DIC: 250°. Picos: 1 - não identificado; 2 - α -Pineno; 3 - α -Fencheno; 4 - β -Fencheno e Canfeno; 5 - β -Pineno; 6 - p-Mentano; 7 - 3-p-Menteno; 8 - α -Terpineno, α -Felandreno e 1,4-Cineol; 9 - Dipenteno; 10 - 1,8-Cineol; 11 - γ -Terpineno; 12 - p-Isopropeniltolueno; 13 - p-Cimeno; 14 - Terpinoleno; 15 - 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 16 - Fenchona; 17 - Isofenchona; 18 - Cânfora; 19 - Di-hidro- α -terpineol; 20 - γ -Terpineol; 21 - β -Fenchol; 22 - Terpineno-4-ol; 23 - β -Terpineol e α -Fenchol; 24 - Isoborneol; 25 - 4-Terpineol; 26 - α -Terpineol e Borneol

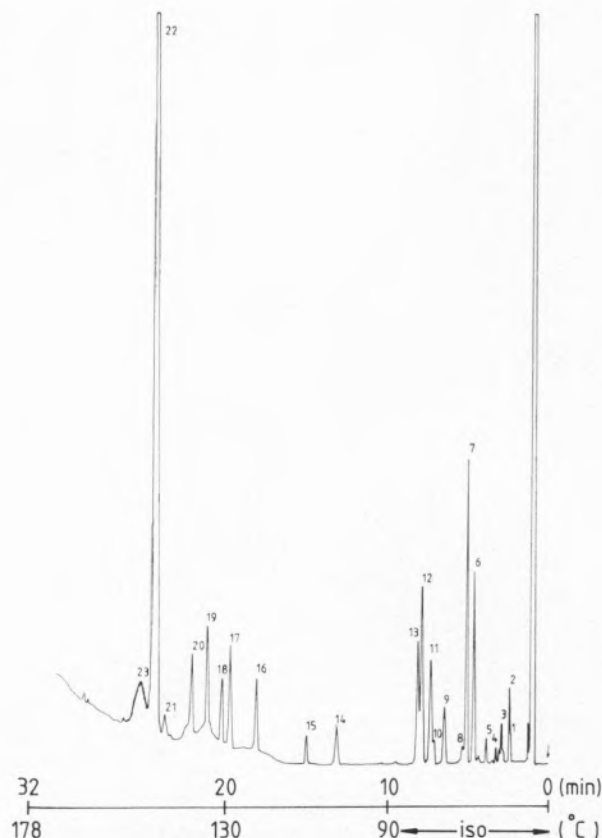


Fig. 5

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro em Carbowax 20 M (50 m x 0,5 mm). Gás transportador: hidrogénio 0,7 kg/cm². Temp. injector: 200°; Temp. DIC: 250°. Picos: 1 - não identificado; 2 - α -Pineno; 3 - Canfeno e Fenchenos; 4 - β -Pineno; 5 - p-Mentano e 3-p-Menteno; 6 - α -Terpineno; α -Felandreno e 1,4-Cineol; 7 - Dipenteno; 8 - 1,8-Cineol; 9 - γ -Terpineno; 10 - não identificado; 11 - p-Cimeno; 12 - Terpinoleno; 13 - p-Isopropeniltolueno e 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 14 - Fenchona; 15 - Isofenchona; 16 - Cânfora; 17 - Di-hidro- α -terpineol; 18 - γ -Terpineol; 19 - β -Fenchol; 20 - α -Fenchol, β -Terpineol e Terpineno-4-ol; 21 - Isoborneol; 22 - α -Terpineol; 23 - Borneol

A eficiência demonstrada pela coluna SE-30 na separação dos componentes apolares, pode ser aproveitada para levar a cabo a separação dos alcoois, após bloqueamento dos grupos hidroxilo com grupos trimetilsililo. Deste modo, são eliminadas as interacções desfavoráveis entre aqueles a fase líquida e locais activos da coluna. Os alcoois podem ser transformados em éteres alquil trimetilsilílicos por reacções com uma mistura de BSTFA: :TMCS:Pir, nas proporções de 20:2:4. Nem os hidrocarbonetos e cineóis, nem as cetonas, são afectados nas condições utilizadas, não tendo sido detectados fenómenos de isomerização ou outras

reações secundárias significativas. Os grupos álcool terciário, tradicionalmente difíceis de derivatizar [20], reagem completamente sob as condições utilizadas. Os derivados são estáveis, conservando-se a 4° durante pelo menos trinta dias sem alteração. Quando o óleo assim tratado é injectado numa coluna com SE-30 como fase líquida, dá origem a um cromatograma em que os picos correspondentes aos alcoois se apresentam bem formados e constituem um grupo bem individualizado no conjunto, permitindo a separação de todos os componentes do óleo num único ensaio cromatográfico (fig. 6).

Na análise quantitativa de óleos essenciais, o α -pineno ou o limoneno são frequentemente utilizados como padrão interno. Se bem que apropriados à quantificação de hidrocarbonetos e cineóis, estes compostos não são apropriados para a análise quantitativa total de óleos derivatizados. Os factores de resposta dos éteres alquil trimetilsilílicos em

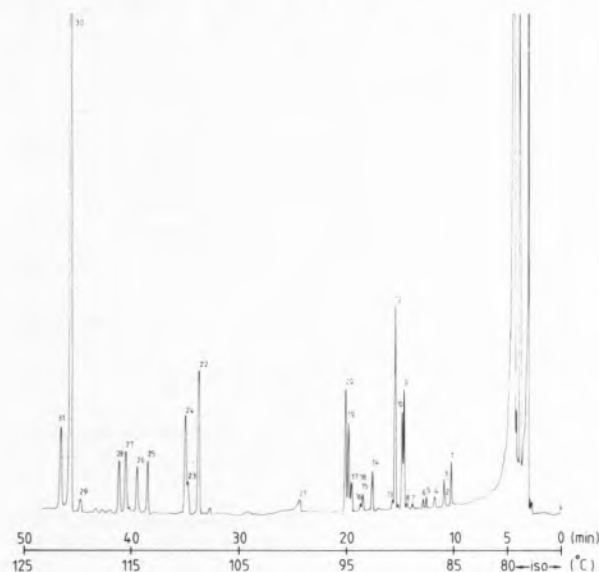


Fig. 6

Cromatograma obtido a partir de um óleo de pinheiro sintético em SE-30 (35 m x 0,5 mm). Alcoois sob a forma de éteres trimetilsilílicos. Condições como a fig. 2. Picos: 1 - α -Pineno; 2 - β -Fencheno; 3 - Cânforo; 4 - α -Fencheno; 5 - p-Mentano; 5' - β -Pineno; 6 - 3-p-Menteno; 7 - α -Felandreno; 8 - 1,4-Cineol; 9 - α -Terpineno; 10 - p-Cimeno; 11 - 1,8-Cineol; 12 - Dipenteno; 13 - não identificado; 14 - γ -Terpineno; 14' - Isofenchona; 15 - 3,8(9)-p-Mentadieno; 16 - Impureza; 17 - Fenchona; 18 - p-Isopropeniltolueno; 19 - 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; 20 - Terpinoleno; 21 - Cânfora; 22 - β -Fenchol; 23 - Isoborneol; 24 - Borneol; 25 - α -Fenchol; 26 - β -Terpineol; 27 - Di-hidro- α -Terpineol; 28 - Terpineol-4-ol; 29 - 4-Terpineol; 30 - α -Terpineol; 31 - γ -Terpineol

relação ao α -pineno, por exemplo, não são independentes das relações entre as concentrações daqueles e do padrão interno, a relações baixas de concentração, variando no caso do β -Fenchol segundo uma equação quadrática (fig. 7).

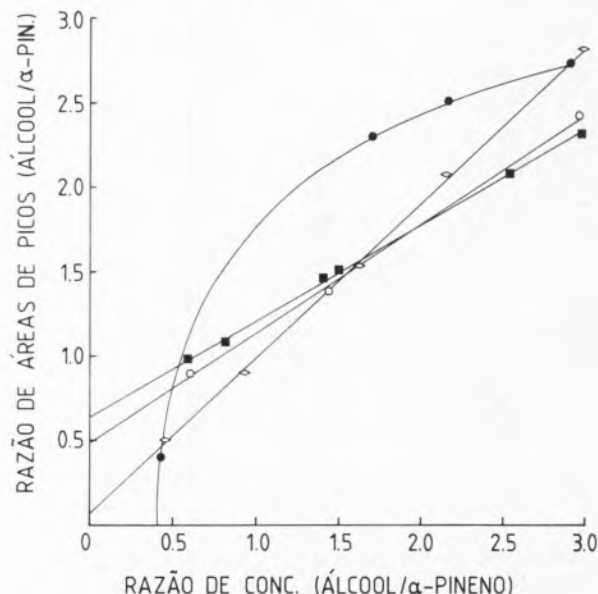


Fig. 7

Respostas relativas de éteres alquil trimetilsilílicos, relativas ao α -Pineno como padrão interno: ●, β -Fenchol; ■, Isoborneol; □, Borneol; ◇, Terpineno-4-ol; ○, α -Terpinol

Para a análise quantitativa deste tipo de compostos, o *n*-dodecanol, adicionado antes da derivatização, constitui um padrão interno excelente (fig. 8).

Estes resultados mostram bem as excelentes propriedades cromatográficas dos éteres alquil trimetilsilílicos. O método descrito é apropriado para a análise quantitativa de alcoois monoterpénicos em misturas complexas. A separação e quantificação dos componentes do óleo de pinheiro pode ser executada num único sistema cromatográfico, pela utilização de padrões internos apropriados, de acordo com a natureza dos componentes a analisar. O método é particularmente indicado para aplicação em análises de rotina, pela sua simplicidade, facilidade e rapidez de execução.

4 — CONCLUSÕES

Pelo tratamento de α -pineno com ácidos minerais obtém-se uma mistura complexa de hidrocarbonetos monoterpénicos e monoterpénos oxigenados designada habitualmente por "óleo de pinheiro".

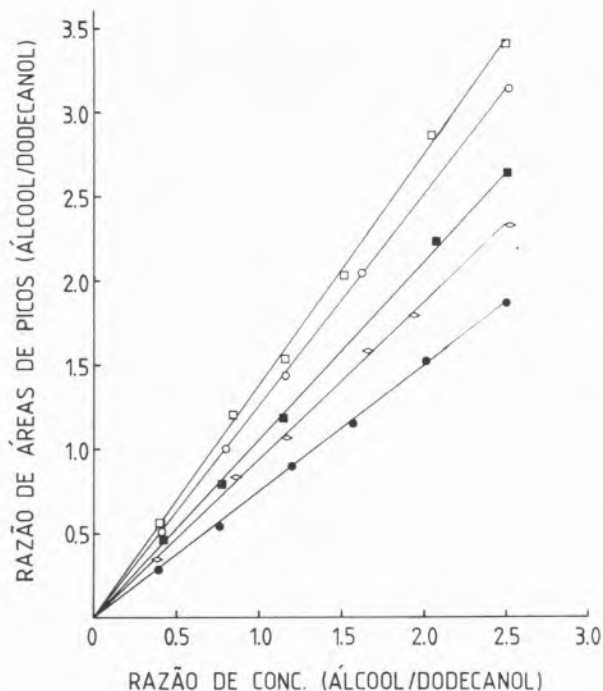


Fig. 8

Respostas relativas de éteres alquil trimetilsilílicos relativas ao TMS-*n*-Dodecanol como padrão interno: ●, β -Fenchol; ■, Isoborneol; ◇, Terpineno-4-ol; ○, α -Terpineol

Dadas as características que lhe são intrínsecas, a cromatografia gás-líquido apresenta-se como um método particularmente atraente para a análise qualitativa e quantitativa de misturas deste tipo. Associada à espectrometria de massa, a sua capacidade de análise qualitativa é ampliada extraordinariamente, permitindo a identificação de componentes da mistura sem isolamento e sem conhecimento prévio da sua natureza. Em misturas contendo componentes de comportamento cromatográfico heterogéneo, mesmo a aplicação do elevadíssimo poder separador das colunas capilares, nem sempre permite a separação de todos os componentes da mistura num único ensaio cromatográfico. No caso do óleo de pinheiro, a transformação dos componentes contendo grupos hidroxilo livres em éteres alquil trimetilsilílicos, permite alcançar boas separações dos componentes da mistura num único ensaio cromatográfico em colunas capilares de alta resolução revestidas com SE-30 como fase líquida estacionária. O processo de derivatização é quantitativo, não afecta os restantes componentes da mistura e os derivados trimetilsilílicos apresentam excelentes propriedades cromatográficas.

A análise quantitativa pode ser levada a cabo com a utilização de padrões internos apropriados à natureza de cada tipo de compostos a analisar. No caso dos álcoois monoterpénicos o *n*-dodecanol sob a forma de éter *n*-dodecil trimetilsilílico é utilizado como padrão interno. Pela sua simplicidade, facilidade e rapidez de execução, o método descrito é particularmente indicado para análises de rotina.

Recebido 22. Março. 1982

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petroquímica e Gás de Portugal, E. P. a autorização concedida para a publicação dos presentes resultados. São igualmente devidos agradecimentos ao Dr. Schocknecht e ao Sr. Wodarz do Arbeitsmedizinisches Institut da Universidade de Tuebingen (R.F.A.) pelas facilidades concedidas na utilização de equipamento de CG/EM.

Este trabalho foi financiado pela Petroquímica e Gás de Portugal, ao abrigo de um Convénio existente entre esta e a Universidade Nova de Lisboa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. P. BURCHFIELD, E. E. STORRS, *Biochemical Applications of Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962.
- [2] E. VON RUDLOFF, *Advances in Chromatogr.*, **10**, 173 (1974).
- [3] S. JUVONEN, K. HONIVEN, *Farm. Aikak.*, **81**, 80 (1972).
- [4] B. J. TYSON, *J. Chromatogr.*, **111**, 419 (1975).
- [5] V. HERMANN, W. FRANCKE, *Planta Med.*, **32**, 342 (1977).
- [6] W. J. BAAS, *J. Chromatogr.*, **153**, 263 (1978).
- [7] H. PYSALO, E.-L. SEPPA, K.-G. WIDÉN, *J. Chromatogr.*, **190**, 466 (1980).
- [8] P. TRESSL, L. FRIESE, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **166**, 350 (1978).
- [9] T. SAEED, G. REDANT, P. SANDRA, *J. High Resol. Chromatogr.*, **2**, 75 (1979).
- [10] J. V. FROES, Indústria de Produtos Químicos Resinosos e Derivados, Simpósio Indústria Química Anos 80, Lisboa, 1981.
- [11] W. A. MOSHER, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2139 (1947).
- [12] G. VALKANAS, N. ICONOMOU, *Helv. Chim. Acta*, **121**, 1089 (1963).
- [13] R. KERAENEN, *Pap. ja Puu*, **61**, 165 (1979).
- [14] G. W. GLADDEN, G. WATSON, *Perfumery & Essential Oils Rec.*, **55**, 793 (1964).
- [15] G. M. WILLIAMS, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc.*, (B) 668 (1976).
- [16] S. GEYER, W. ZIEGER, R. MAYER, *Z. Chem.*, **6**, 138 (1966).
- [17] J. J. C. SHEFFER, A. KOEDAM, A. BAERHEIM SVENDSEN, *Sci. Farm.*, **44**, 119 (1976).
- [18] J. J. C. SHEFFER, A. KOEDAM, M. TH. I. W. SCHUESLER, A. BAERHEIM SVENDSEN, *Chromatographia*, **10**, 669 (1977).
- [19] F. W. HEFENDEHL, *Arch. Pharm.*, **303**, 345 (1970).
- [20] P. BOURNOT, B. F. MAUME, C. BARON, *J. Chromatogr.*, **57**, 55 (1971).

CORINA L.V.A. FERNANDES*

JOSÉ L.F.C. LIMA

ADÉLIO A.S.C. MACHADO

Departamento de Química

Faculdade de Ciências

4000 PORTO



UTILIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES NA DETERMINAÇÃO DO TEOR EM CLORETO DO LEITE

Descreve-se um estudo realizado com o fim de estabelecer processos de doseamento de cloreto no leite por potenciometria com eléctrodos selectivos de iões. Foram estudados os seguintes processos: titulação potenciométrica com catião prata(I), realizada em meio nítrico $\sim 10^{-1}$ M, usando como eléctrodo indicador um eléctrodo selectivo de catião prata(I); e potenciometria directa com eléctrodos selectivos de cloreto (com e sem filtração prévia), realizada em meio nítrico $\sim 10^{-3}$ M e força iónica fixada. Os resultados obtidos em cada um destes processos foram comparados com os do processo de Volhard usado nas normas oficiais: verificou-se que os resultados obtidos eram exactos, embora a potenciometria directa forneça uma precisão um pouco menor que o processo de Volhard. Verificou-se ainda que a razão de recuperação de ambos os processos potenciométricos com referência ao de Volhard não se afasta significativamente da unidade (com 95% de probabilidade) no intervalo 0,12-0,40% (de cloreto de sódio, massa/massa).

* Endereço permanente:

Estação Agronómica Nacional, Quinta do Marquês
2780 OEIRAS

1 — INTRODUÇÃO

O uso de eléctrodos selectivos de cloreto (de membrana cristalina ou de condutor móvel) tem sido repetidamente proposto para realizar o doseamento de cloreto no leite [1-4], bem como em derivados lácteos, nomeadamente queijo [5-7], por potenciometria directa. A determinação do cloreto no leite de vaca tem um interesse muito particular: a concentração do anião sobe quando os animais estão atacados por mastite, mesmo numa fase subclínica [8,9], pelo que o doseamento de cloreto pode constituir um processo simples de detecção deste tipo de infecção. O emprego de potenciometria directa na determinação visava simplificar e acelerar o doseamento, que é geralmente [10,11] realizado pelo processo de Volhard (precipitação do anião cloreto com excesso de catião prata(I) e titulação deste excesso com anião tiocianato). Verificou-se, porém, que o doseamento do cloreto no leite por potenciometria directa apresentava sérias limitações, pois foram sucessivamente relatados: uma dispersão de resultados elevada (± 75 em 1000 ppm) [1]; resultados inexactos, mais ou menos elevados [3,4] relativamente aos obtidos pelo processo oficial [10]; e resultados fortemente dependentes de tratamentos prévios [3]. Com vista a ultrapassar estas dificuldades, SWEETSUR [4], que parece ter sido o único autor a fazer uma análise pormenorizada do problema, propôs um processo baseado numa correlação empírica de resultados obtidos por potenciometria directa com resultados obtidos pelo processo de Volhard (versão oficial britânica) [10], que verificou ser linear no intervalo 100-250 mg de cloreto/100 ml (ou 70-170 mg de cloreto/100 g). Uma análise experimental do processo proposto por SWEETSUR [4], realizada anteriormente neste Departamento [12], revelou, porém, que a «calibração» obtida depende fortemente do tipo e marca de eléctrodo selectivo de cloreto utilizado (parece depender fundamentalmente do estado de agregação do sensor na membrana) e varia, para cada unidade, ao longo do tempo. Este facto arrasta como consequência que, no processo de SWEETSUR [4], se tenham de fazer «calibrações» frequentes dos resultados obtidos por potenciometria directa em função dos resultados obtidos pelo processo de Volhard, o que, à partida, ocasiona a perda das vantagens que o primeiro processo apresenta sobre este último.

A experiência colhida no estudo experimental do processo de SWEETSUR [4] realizado neste Departamento

mento [12], veio confirmar sugestões da literatura [1-4] segundo as quais as dificuldades encontradas nas determinações por potenciometria directa terão como causa fundamental o bloqueamento da superfície da membrana por componentes orgânicos do leite, nomeadamente gorduras e proteínas. Concluiu-se que tais dificuldades só poderiam ser ultrapassadas mediante processos que atenuassem drasticamente esta interferência ou fossem menos sensíveis a ela. HERRINGTON e KLEYN [13], num estudo do emprego de um eléctrodo de fio de prata para o doseamento de cloreto no leite por titulação potenciométrica com catião prata(I), concluíram que a adição de ácido nítrico ao leite (concentração $\sim 10^{-1}$ M) permitia eliminar este tipo de interferências. A adição de ácido nítrico já foi tentada para este fim em medições por potenciometria directa [3], mas sem êxito, possivelmente porque a concentração demasiado elevada ($\sim 0,5$ M) de ácido originou interferências na membrana do eléctrodo selectivo usado, à base de cloreto de prata e sulfureto de prata [14]. Em face desta análise da situação, pareceu valer a pena tentar o doseamento em meio acidulado com ácido nítrico, nitidamente ácido mas compatível com a manutenção da qualidade de resposta dos eléctrodos selectivos utilizados. Decidiu-se avaliar dois processos de realizar a determinação nestas condições: titulação potenciométrica com catião prata(I), usando como eléctrodo indicador um eléctrodo selectivo para este catião com sensor de sulfureto de prata(I), que permitiria trabalhar em meio muito ácido (ácido nítrico $\sim 10^{-1}$ M); e potenciometria directa com eléctrodos selectivos de cloreto em meio menos ácido (ácido nítrico $\sim 10^{-3}$ M). Este artigo descreve os resultados obtidos no estudo destes processos.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

A maior parte das medições de diferença de potencial foram efectuadas com um decimilivoltímetro Orion 801A (com comutador 605 e impressor 951); algumas foram realizadas com um decimilivoltímetro Orion 901, que inclui um microprocessador que permite ao aparelho fornecer directamente o valor

da concentração medida, uma vez que se tenha efectuado de forma adequada a calibração prévia do eléctrodo.

As titulações potenciométricas foram efectuadas com um sistema de titulação automático Radiometer (decimilivoltímetro PM64, unidade de comando TTT60, registador REC61 e bureta de pistão ABU12); o ponto de equivalência foi obtido a partir do registo das curvas de titulação por um processo gráfico que utiliza uma régua da marca Metrohm, modelo EA893.

A medição de pequenos volumes de soluções foi realizada com uma microseringa programável Hamilton Microlab P.

As titulações potenciométricas com catião prata(I) foram realizadas com eléctrodos selectivos de sulfureto/catião prata(I) com suporte de resina condutora construídos neste Departamento [15]. Nas medições por potenciometria directa usaram-se eléctrodos selectivos de cloreto deste mesmo tipo [14] ou comerciais Orion 94-17A, Philips IS550 Cl e Radiometer F3000 (activado com uma mistura de cloreto de prata(I) e sulfureto de prata(I) preparada conforme foi descrito anteriormente [14]). Como eléctrodos de referência usaram-se eléctrodos de dupla junção Radiometer K711 (nas titulações potenciométricas) e Orion 92-02-00 (nas medições por potenciometria directa), em ambos os casos com solução de nitrato de potássio 0,1 M no compartimento exterior.

2.2 — REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados eram de qualidade «p.a.» ou semelhante e não foram submetidos a qualquer purificação adicional. Na preparação das soluções foi usada água desionizada em resinas de leito misto. As soluções padrões utilizadas foram preparadas a partir de ampolas Titrisol Merck: cloreto de sódio (ref. 9945); ácido nítrico (ref. 9964); nitrato de prata (ref. 9990); tiocianato de amónio (ref. 9900).

Dada a dificuldade em obter amostras de leite natural, especialmente com teor de cloreto elevado, as amostras a dosear foram preparadas sinteticamente a partir de leite corrente adquirido no mercado (com teor em cloreto [11] de cerca de 0,17% ponderal) por dissolução de cloreto de sódio; usaram-se também amostras preparadas por diluição do leite comercial com água desionizada.

2.3 — ESTUDO DOS PROCESSOS POTENCIOMÉTRICOS

O estudo dos processos potenciométricos foi feito por comparação dos respectivos resultados com os obtidos pelo processo de Volhard (versão oficial portuguesa, NP 471, [11]). Com esta finalidade, foram feitas determinações paralelas, pelos processos potenciométricos e por este último processo, sobre diferentes tomas de cada amostra.

Como, segundo a referida norma NP471 [11], os resultados devem ser apresentados em percentagem de cloreto de sódio na amostra de leite (massa/massa), optou-se por efectuar medições quer do volume quer da massa das tomas, até porque a densidade do leite pode variar apreciavelmente de amostra para amostra.

Fez-se a determinação da «razão de recuperação», R , dos processos potenciométricos relativamente ao processo de Volhard [11], calculando o quociente entre o resultado obtido pelo processo potenciométrico e o resultado obtido pelo processo de Volhard (fizeram-se determinações repetidas sobre tomas diferentes da amostra por cada um dos dois processos, usando-se as respectivas médias como resultados). O valor teórico da razão de recuperação assim definida é igual à unidade.

Vulgarmente, a razão de recuperação de um processo analítico é determinada adicionando a uma amostra de concentração, c_0 (medida por esse processo), quantidades conhecidas do determinando, Δ_i (medidas por outro processo), e medindo, outra vez pelo primeiro processo, as concentrações obtidas, c_i ; a razão de recuperação é dada por $(c_i - c_0)/\Delta_i$. No caso presente, era impossível medir com precisão suficiente os incrementos Δ_i de cloreto, por serem demasiado pequenos, pelo que se determinou a razão $R = c_i/(c_0 + \Delta_i)$, em que c_i foi medido pelo processo potenciométrico e $(c_0 + \Delta_i)$ pelo processo de controlo (Volhard). Substituindo c_i (em função de R) na definição anterior, vem

$$\frac{c_i - c_0}{\Delta_i} = \frac{R(c_0 + \Delta_i) - c_0}{\Delta_i} = R + \frac{Rc_0 - c_0}{\Delta_i}$$

Se se verificar, como se verificou no caso presente, que $R \cong 1$, a expressão anterior simplifica-se para $(c_i - c_0)/\Delta_i = R$, o que prova que a grandeza determinada neste trabalho é equivalente à usada mais vulgarmente.

2.4 — PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Após a realização de ensaios preliminares obteve-se, para cada processo analítico, um procedimento satisfatório, que se descreve brevemente a seguir.

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS. As tomas a titular foram preparadas por pesagem de um certo volume de leite (2-5 cm³) e sua diluição com dez vezes esse volume de ácido nítrico 0,1 M. As soluções obtidas foram tituladas potenciometricamente com padrão de nitrato de prata(I) 0,100 M.

As titulações foram indicadas por meio de eléctrodos selectivos de catião prata(I)/sulfureto com suporte de resina condutora [15]. Antes de cada titulação, o eléctrodo indicador (bem como o de referência) foi lavado com água desionizada; entre as titulações, o eléctrodo foi mantido em água desionizada.

POTENCIOMETRIA DIRECTA COM FILTRAÇÃO PRÉVIA. As tomas de leite foram tratadas conforme é previsto na norma NP-471 [11]. Obtida a solução filtrada prevista neste tratamento, tomou-se um certo volume (5 cm³) dela, que se diluiu com o mesmo volume de uma solução aquosa 2 M em nitrato de potássio e 2×10^{-3} M em ácido nítrico. As medições potenciométricas foram feitas sobre esta solução, cuja concentração em ácido nítrico é $\sim 10^{-3}$ M.

As leituras de potencial foram feitas quando a resposta do eléctrodo selectivo de cloreto tinha estabilizado a menos de $\pm 0,1$ mV, o que ocorria, em geral, em cerca de dois minutos. Entre cada duas determinações o eléctrodo era lavado, limpo com papel de polimento (Orion 94-82-01) e lavado com água desionizada; quando não em uso, os eléctrodos foram conservados em água desionizada.

Os dados com que se traçaram as curvas de calibração dos eléctrodos foram obtidos com soluções preparadas de forma semelhante à das soluções-problema (diluição de padrões de cloreto com o mesmo volume de solução 2 M em nitrato de potássio e 2×10^{-3} M em ácido nítrico).

Os ensaios efectuados confirmaram as características de estabilidade e reprodutibilidade dos eléctrodos selectivos de anião cloreto [14], pelo que o traçado de uma recta de calibração com base em três pontos experimentais, no início de cada série de determinações, se mostrou perfeitamente suficiente.

POTENCIOMETRIA DIRECTA SEM FILTRAÇÃO PRÉVIA. As soluções para a realização das medições potenciométricas foram obtidas por pesagem de um certo volume (2 cm³) de leite, que se tratou com um décimo desse volume de solução de acetato de zinco a 30% e de solução de hexacianoferrato(II) de potássio a 15% [11]; à solução obtida adicionou-se um volume de solução aquosa 2 M em nitrato de potássio e 2×10^{-3} M em ácido nítrico igual a 25 vezes o volume de leite tomado.

As medições potenciométricas foram realizadas e os eléctrodos tratados como no caso anterior. Também neste caso a calibração dos eléctrodos foi efectuada com soluções padrões preparadas de forma semelhante às soluções problemas, sendo o volume de leite substituído por igual volume de solução padrão de anião cloreto.

2.5 — CÁLCULOS

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS. O volume equivalente foi determinado por um método gráfico (com a régua Methrom EA 893); a partir dele calculou-se directamente a percentagem de cloreto de sódio no leite.

POTENCIOMETRIA DIRECTA. A partir da leitura de potencial, por meio da recta de calibração do eléctrodo traçada em papel semilogarítmico, obteve-se a concentração de cloreto, a partir da qual se calculou a percentagem de cloreto no leite.

Alternativamente, substitui-se este processo gráfico de determinação da concentração de cloreto na solução problema a partir das concentrações do anião nos padrões, por um programa implementado numa calculadora Texas TI 59, que possibilitava maior precisão e rapidez. Os resultados apresentados neste artigo foram, porém, todos obtidos mediante leitura na recta de calibração, por ser este o processo geralmente usado nas condições triviais de trabalho de rotina.

RESULTADOS. Os resultados são apresentados, de acordo com a norma NP-471 [11], em percentagem de cloreto de sódio na amostra de leite (massa/massa), designada na norma por «teor em cloretos de um leite». Embora a norma prescreva que os resultados sejam apresentados com apenas dois algarismos, conservaram-se, por razões óbvias, todos os algarismos significativos (que, nas condi-

ções experimentais em que se trabalhou, são em número de três).

Para efeitos de aumento de precisão no cálculo estatístico (ver 2.6) nas médias de resultados (Tabelas 1 e 2), incluiu-se mesmo um algarismo não significativo (nos desvios padrões, incluiu-se também o algarismo correspondente).

2.6 — ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

A comparação dos resultados dos processos potenciométricos com os do processo de Volhard usado como controlo foi feita mediante a realização dos testes estatísticos referidos a seguir.

IDENTIDADE DAS MÉDIAS (COMPARAÇÃO DA EXACTIDÃO). Foi usado o método de Fischer [16], aplicável quando se obtém o mesmo número de resultados, n , por dois processos diferentes. O desvio padrão da diferença entre as médias (a e b referem-se aos dois processos)

$$d = \bar{x}_a - \bar{x}_b$$

é calculado por

$$\sigma_d = \sqrt{2V_e/n}$$

em que V_e é dado por

$$V_e = (A-B)/[2(n-1)]$$

com

$$A = \Sigma(x_a^2) + \Sigma(x_b^2) - (1/2n)[\Sigma(x_a) + \Sigma(x_b)]^2$$

$$B = (1/n)[\Sigma(x_a)^2 + \Sigma(x_b)^2] - (1/2n)[\Sigma(x_a) + \Sigma(x_b)]^2$$

A partir de d e σ_d calcula-se

$$t_{\text{exp}} = d/\sigma_d$$

que se compara com o valor do parâmetro $t(N,P)$ da distribuição de Student, obtido da respectiva tabela para $N=2n-1$ e a probabilidade, P , desejada (em geral, 95% em trabalhos desta índole, a que corresponde $P=0,05$). Se $t_{\text{exp}} < t(N,P)$ a diferença das médias não tem significado, ao nível de probabilidade escolhido.

IDENTIDADE DOS DESVIOS PADRÕES (COMPARAÇÃO DAS PRECISÕES). Calcula-se a razão entre as

variâncias dos dois processos (de modo que a razão seja superior à unidade)

$$F_{\text{exp}} = \sigma_a^2 / \sigma_b^2$$

que se compara com o valor $F(n_a, n_b, P)$ obtido da tabela de valores críticos da distribuição F (tabela de Snedecor) [16] para a probabilidade desejada (em geral, 95%, $P = 0,05$). Se $F_{\text{exp}} < F(n_a, n_b, P)$, a diferença dos desvios padrões não tem significado; caso contrário, o processo com menor desvio padrão pode considerar-se mais preciso que o outro, ao nível de probabilidade escolhido.

IDENTIDADE DA MÉDIA COM UM VALOR MÉDIO TEÓRICO. Este teste [17] foi usado para comparar a média de valores de razão de recuperação com a unidade, valor esperado para esta razão e, portanto, para a média dos seus valores. Calcula-se t_{exp} por

$$t_{\text{exp}} = \left| \bar{x} - \mu \right| \sqrt{n/\sigma}$$

em que μ é o valor médio teórico, que se compara com o valor do parâmetro $t(N, P)$, com $N = n - 1$, pelo processo indicado no primeiro teste descrito.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Nas titulações potenciométricas, que foram realizadas em meio nítrico $\sim 10^{-1}$ M [13], com eléctrodos selectivos de catião prata(I)/sulfureto com suporte de resina condutora como eléctrodo indicador, obtiveram-se curvas de titulação contínuas muito bem definidas, com uma variação brusca de potencial da ordem de 20 a 30 mV na vizinhança de $\pm 1\%$ do ponto de equivalência.

Os resultados de determinações repetidas de duas amostras de leite comercial realizadas paralelamente por este processo e pelo processo prescrito na norma NP471 [11] (Tabela 1), foram submetidos aos testes estatísticos descritos em 2.6. Os resultados destes testes revelaram que não havia diferenças significativas quer nas médias quer nos desvios padrões dos resultados obtidos por cada um dos processos (Tabela 1). Os dois processos são, portanto, igualmente exactos e precisos.

Determinou-se, também, a razão de recuperação

Tabela 1
Comparação de resultados (percentagem de cloreto de sódio) obtidos por titulação potenciométrica, com os obtidos pelo processo de Volhard (NP471) [11]

Ensaio	Titulação Potenciométrica	Volhard	Testes estatísticos a)	
Amostra 1				
1	0,179	0,173	Identidade das médias: $d = 0,0006$ $\sigma_d = 0,0014$ $t_{\text{exp}} = 0,43 < t(11) = 2,201$	
2	0,178	0,180		
3	0,174	0,178		
4	0,175	0,179		
5	0,179	0,177		
6	0,178	0,180		Identidade dos desvios padrões: $F_{\text{exp}} = 1,52 < F(6,6) = 4,28$
	\bar{x}	0,1772	0,1778	
	σ	0,0021	0,0026	
Amostra 2				
1	0,170	0,174	Identidade das médias: $d = 0,0020$ $\sigma_d = 0,0012$ $t_{\text{exp}} = 1,67 < t(17) = 2,110$	
2	0,172	0,173		
3	0,175	0,173		
4	0,177	0,173		
5	0,173	0,176		
6	0,169	0,173	Identidade dos desvios padrões: $F_{\text{exp}} = 1,17 < f(9,9) = 3,18$	
7	0,172	0,179		
8	0,173	0,171		
9	0,171	0,178		
	\bar{x}	0,1724	0,1744	
	σ	0,0025	0,0027	

a) Para o significado dos símbolos e processos de cálculo, ver texto (secção 2.6). Os valores de t e F dizem respeito a $P = 0,05$ (probabilidade = 95%).

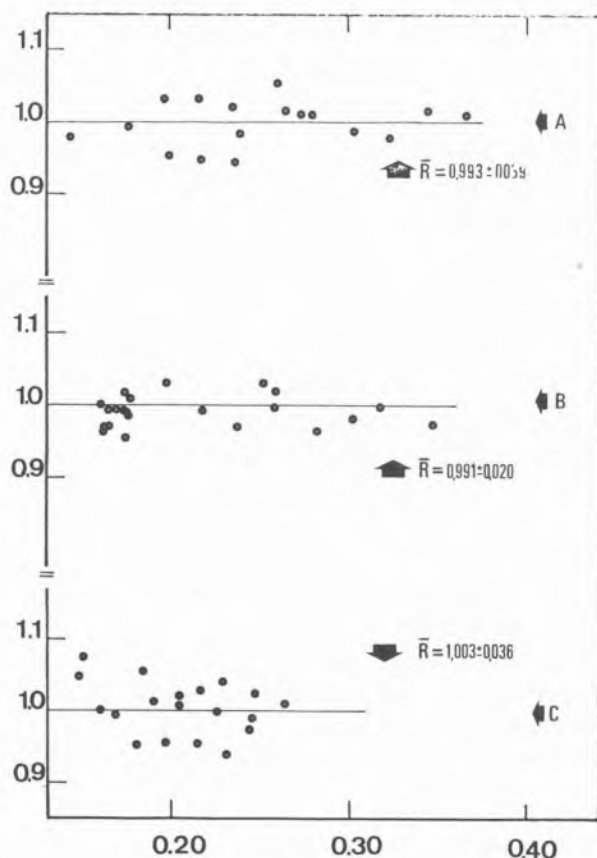


Fig. 1

Varição da razão de recuperação R com a percentagem de cloreto de sódio, determinada pelo processo de Volhard (NP471) [11]: (a) Titulação potenciométrica; (b) Potenciometria directa com filtração prévia (com o eléctrodo A da fig. 2); (c) Potenciometria directa sem filtração prévia. À direita de cada nuvem de pontos indica-se o valor médio de R e o respectivo desvio padrão.

(R) da titulação potenciométrica relativamente ao processo de Volhard (NP471) [11], para uma série de 18 amostras com percentagens de cloreto de sódio compreendidas no intervalo de 0,12 a 0,40%. Os resultados, apresentados na fig. 1.a, mostram que a razão de recuperação não depende da concentração de cloreto e conduzem a um valor médio de $\bar{R}=0,993$, com desvio padrão de $\sigma=0,037$. Estes valores foram submetidos ao teste estatístico de comparação da média com a média teórica (igual à unidade, no caso presente) descrito em 2.6, concluindo-se que a média não se afastava significativamente da unidade ($t_{\text{exp}}=0,79 < t(17;0,05)=2,110$). Ao longo de todos os ensaios efectuados, não se observou que os eléctrodos de sulfureto/catião prata(I) com suporte de resina condutora que foram utilizados nas titulações fossem de alguma forma afectados pela matriz; os eléctrodos usados não

foram submetidos a qualquer tratamento especial entre as titulações, sendo apenas lavados com água desionizada. Não surgiram, portanto, as dificuldades descritas por HERRINGTON [13], quando experimentou realizar a determinação de cloreto no leite por titulação potenciométrica com eléctrodo indicador de fio de prata: a acumulação de gordura e proteínas à superfície do metal exige limpeza frequente desta. Por outro lado, o eléctrodo de fio de prata, devido à sua lentidão de resposta, não permitiria fazer o registo automático da curva de titulação que foi facilmente conseguido com o eléctrodo selectivo de catião prata(I). Ao contrário do que sucede com o processo descrito por HERRINGTON [13], a titulação potenciométrica automática com este eléctrodo selectivo pode constituir uma alternativa real ao processo de Volhard para uso industrial.

3.2 — POTENCIOMETRIA DIRECTA

Experimentou-se realizar determinações por potenciometria directa com eléctrodos selectivos de cloreto sobre tomas de amostras tratadas como se indica na norma NP471 [11] e filtradas, após fixação do respectivo meio com nitrato de potássio ($a \sim 1$ M) e ácido nítrico ($a \sim 10^{-13}$ M) por diluição com uma solução destes compostos com concentrações convenientes. Verificou-se que, se os eléctrodos fossem simplesmente lavados com água desionizada entre as medições, a sua resposta se deteriorava rapidamente à medida que estas se iam realizando e o processo conduzia a resultados elevados, tal como foi observado em [3] e [4] (nos quais as condições experimentais eram, porém, diferentes). Na impossibilidade de ajustar a acidez a valores mais ácidos devido à interferência do catião hidrogénio na resposta dos eléctrodos selectivos de cloreto [14], decidiu-se proceder à limpeza da membrana, entre cada duas determinações, com papel de polimento (esta limpeza era seguida por lavagem com água desionizada). Verificou-se que este tratamento não afectava os eléctrodos, pois os resultados obtidos na calibração dos eléctrodos antes, durante e depois de uma série de determinações eram praticamente coincidentes; e que o procedimento melhorava imenso a qualidade dos resultados.

Com a finalidade de avaliar este processo de determinação em detalhe, fizeram-se determinações repetidas de duas amostras de leite comercial, realizadas paralelamente por este processo (com eléc-

trodos selectivos de cloreto de resina condutora [14] e pelo processo de Volhard (NP471) [11]. Os resultados foram submetidos aos testes estatísticos já referidos (Tabela 2), verificando-se que não havia diferenças significativas nas médias, mas que os desvios padrões dos resultados obtidos por potenciometria directa eram significativamente maiores que os dos obtidos pelo processo de Volhard (o que era de esperar, dadas as características daquela técnica).

Com vista à determinação da razão de recuperação, fizeram-se séries de determinações por potenciometria directa e pelo processo de Volhard (NP471), sobre amostras com percentagens de cloreto de sódio compreendidas no intervalo de 0,12% a 0,40%. As medições foram feitas independentemente com dois eléctrodos (23 com o eléctrodo A, 22 com o B), que, como se pode ver na fig. 2, conduziram a resultados concordantes. Verificou-se que a razão de recuperação não dependia da concentração e não se afastava significativamente da unidade. Na fig. 1.b apresentam-se os resultados para o eléctrodo A ($t_{exp} = 2,14 \approx t(22; 0,05) = 2,074$). Com o fim de aumentar ainda mais a simplicidade do processo, estudou-se a possibilidade de efectuar a potenciometria directa sem submeter as amostras à operação prévia de filtração prevista na norma

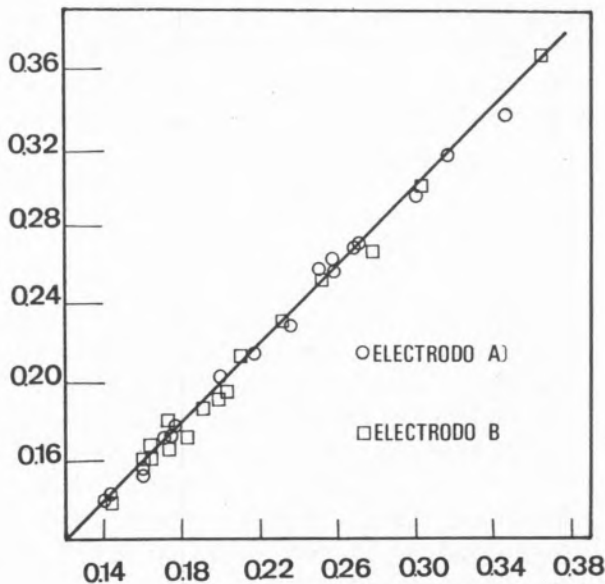


Fig. 2

Comparação dos resultados obtidos por potenciometria directa, com dois eléctrodos (A O ; B □), com os obtidos pelo processo de Volhard (NP471) [11].

NP471 [11]. Usou-se um meio iónico mais concentrado (nitrato de potássio ~2 M) do que quando não se procedia à filtração, com o fim de atenuar o efeito de eventuais flutuações de composição de amostras; continuou-se a usar meio ácido (ácido

Tabela 2
Comparação dos resultados (percentagem de cloreto de sódio) obtidos por potenciometria directa com os obtidos pelo processo de Volhard (NP471) [11]

Amostra N.º	N.º de ensaios	Potenciometria Directa	Volhard	Testes estatísticos ^{a)}		
				Médias	Desvios Padrões	
Com filtração prévia:						
3	9	A ^{b)}	0,166/ /0,188	0,169/ /0,177	d = 0,0048 σ_d = 0,0027 $t_{exp} = 1,78 < t(17) = 2,110$	$F_{exp} = 9,85$ $F_{exp} > F(9,9) = 3,18$
		\bar{x}	0,1777	0,1729		
		σ	0,0076	0,0024		
4	10	A ^{b)}	0,152/ /0,173	0,161/ /0,168	d = 0,0043 σ_d = 0,0022 $t_{exp} = 1,95 < t(19) = 2,093$	$F_{exp} = 8,56$ $F_{exp} > F(10,10) = 2,97$
		\bar{x}	0,1603	0,1646		
		σ	0,0065	0,0022		
Sem filtração prévia:						
5	10	A ^{b)}	0,156/ /0,173	0,167/ /0,170	d = 0,0023 σ_d = 0,0018 $t_{exp} = 1,28 < t(19) = 2,093$	$F_{exp} = 19,9$ $F_{exp} > F(10,10) = 2,97$
		\bar{x}	0,1661	0,1684		
		σ	0,0056	0,0011		

a) Ver observação correspondente na Tabela 1.

b) A é a amplitude dos valores obtidos.

nítrico $\sim 2 \times 10^{-3}$ M). A avaliação da qualidade dos resultados obtidos por este procedimento foi feita como no caso anterior, sendo os resultados desta avaliação (Tabela 2 e fig. 1.c) idênticos aos obtidos quando se realizou a filtração prévia: o procedimento é exacto mas menos preciso que o processo de Volhard [11]. Pode-se, portanto, concluir que se pode prescindir da filtração.

Tal como já se referiu, este trabalho foi predominantemente realizado com eléctrodos selectivos de cloreto com suporte de resina condutora [14]; em particular, os resultados apresentados neste artigo foram obtidos com estes eléctrodos. Efectuaram-se, contudo, algumas experiências com eléctrodos selectivos de cloreto comerciais de marcas Orion, Philips e Radiometer (Selectrode de Ruzicka), este último activado com uma mistura de cloreto de prata(I) e de sulfureto de prata(I). Enquanto que nos dois primeiros casos se obtiveram resultados análogos aos descritos (desde que os eléctrodos fossem submetidos ao mesmo tratamento, nomeadamente a limpeza com papel de polimento entre as medições), no caso do eléctrodo Selectrode de Ruzicka não se obtiveram resultados aceitáveis, o que resulta das características mecânicas da membrana. Como esta é obtida por aplicação do sensor contra uma base de grafite hidrofobizada, é menos compacta que nos outros casos e, quando bloqueada, não é recuperável por polimento.

Para concluir, mencione-se ainda que nos ensaios em que se usou o decimilivoltímetro Orion 901, que tem incorporado um microprocessador e permite fazer a leitura directa do valor da concentração nas amostras problema (uma vez realizada a calibração com padrões), se obtiveram resultados comparáveis aos descritos.

4 — CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que o doseamento do cloreto no leite por métodos potenciométricos com eléctrodos selectivos de íons Cl^- é uma alternativa vantajosa relativamente ao processo de Volhard usado nas normas oficiais [10,11]. Quer a titulação potenciométrica com catião prata(I) usando o eléctrodo selectivo de catião prata(I)/sulfureto como indicador, quer o doseamento por potenciometria directa com eléctrodo selectivo de cloreto, quando realizados nas condições descritas, conduzem a resultados coincidentes (no que respeita a

exactidão) com os do processo de Volhard (norma NP471 [11]). Como esta norma prevê a apresentação dos resultados apenas com dois algarismos significativos, pode-se mesmo, na prática, afirmar que os dois processos conduzem a resultados iguais (por exemplo, ver Tabela 1, 0,18% para a amostra 1 e 0,17% para a amostra 2, por qualquer dos processos). A precisão dos resultados obtidos por potenciometria directa é inferior à dos do processo de Volhard, mas, se se atender a que a Norma Portuguesa NP471 prevê que os resultados sejam apresentados apenas com dois algarismos significativos, é mais que suficiente.

A comparação dos presentes resultados com os obtidos por outros autores [1-4] mostra que a acidulação do meio com ácido nítrico, a concentrações compatíveis com o funcionamento dos eléctrodos selectivos, é eficaz na eliminação do bloqueamento dos eléctrodos pelas gorduras e proteínas do leite; no caso da potenciometria directa, porém, é insuficiente, sendo necessário limpar as membranas com papel de polimento entre medições para eliminar completamente os efeitos desse bloqueamento.

Qualquer dos processos potenciométricos constitui uma alternativa ao processo de Volhard [11]. A titulação potenciométrica, já que não é exigido qualquer tratamento especial dos eléctrodos entre os ensaios, será de recomendar quando se pretenda uma automatização completa do processo de análise; devido ao investimento necessário para aquisição do equipamento exigido, a automatização só será justificável quando o número de amostras a dosear for muito elevado. A potenciometria directa, em virtude do tratamento que é exigido pelos eléctrodos entre as determinações, exige a presença contínua dum operador; não sendo automatizável no presente caso, tem a vantagem de a aparelhagem que exige ser corrente na maioria dos laboratórios (é, contudo, necessário não esquecer a interdependência entre as precisões da medição de diferença de potencial e do valor da concentração, pelo que é aconselhável que as determinações se efectuem com um aparelho capaz de efectuar medições com precisão de $\pm 0,1$ mV). A simplicidade da potenciometria directa permite também que seja usada como processo de campo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnologia — Contrato 50.78.127, entre esta entidade e a Faculdade de Ciências do Porto (Departamento de Química).

Agradece-se às duas entidades a concessão de verbas para equipamento e despesas correntes. Uma pequena parte do equipamento utilizado foi adquirido com verba atribuída pelo Instituto Nacional de Investigação Científica à linha 4A, Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões, do Centro de Investigação em Química (U.P.).

Um de nós (C.L.V.A.F.) agradece à Estação Agronómica Nacional e à Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica as facilidades concedidas para estagiar no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

Agradece-se ainda à Sr.^a D.M. Isabel R.G.F. Sampaio a colaboração prestada na execução de tarefas laboratoriais de rotina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.F. HEHIR, C.G. BECK, PRETTEJOHN, *Aust. J. Dairy Technol.*, **26**, 110 (1971).
- [2] P.J. MULDOON, B.J. LISKA, *J. Dairy Sci.*, **54**, 117 (1971).
- [3] H.L. DE CLERCQ, J. MERTENS, D.L. MASSART, *J. Agr. Food Chem.*, **22**, 153 (1974).
- [4] A.W.M. SWEETSUR, *Analyst*, **99**, 690 (1974).
- [5] V.H. HOLSINGER, L.P. POSATI, M.J. PALLANSCH, *J. Dairy Sci.*, **50**, 1189 (1967).
- [6] V.G. HOLDINGER, L.P. POSATI, M.J. PALLANSCH, *Hung. Scient. Inst.*, **14**, 37 (1968).
- [7] A.W. RANDELL, P.M. LINK LATER, *Aust. J. Dairy Technol.*, **27**, 51 (1972).
- [8] J.V. WHEELOCK, J.A.F. ROOK., F.K. NEAVE, F.H. DODD, *J. Dairy Res.*, **33**, 199 (1966).
- [9] A. TOLLE, *Milchwissenschaft.*, **24**, 457 (1969).
- [10] BRITISH STANDARDS INSTITUTION, *Methods for the Chemical Analysis of Liquid Milk and Cream*, B.S. 1741 (1963).
- [11] Leite, *Determinação do teor em cloretos*, NP-471 (1967).
- [12] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, M.J. MONTE, Resultados não publicados.
- [13] B.L. HERRINGTON, D.H. KLEYN, *J. Dairy Science*, **43**, 1050 (1960).
- [14] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 153 (1979).
- [15] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 15 (1979).
- [16] Y. LACROIX, «Analyse Chimique, Interprétation des Résultats par le Calcul Statistique», Masson et Cie, Paris (1962), p. 14-16 e 24-25.
- [17] P. MORITZ, «The Application of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry», em G. SVEHLA (ed.), «Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry», vol. XI, Elsevier, Amsterdão, 1981, p. 27-28.

ABSTRACT

I.S.E. Potentiometry for the Determination of Chloride in Milk

Two potentiometric methods for the determination of chloride in milk with ISE have been evaluated: automatic potentiometric titration in nitric acid solution ($\sim 10^{-1} M$) with silver(I) ion, using a silver(I) ISE; and direct potentiometry with chloride ISE in more diluted nitric acid solution ($\sim 10^{-3} M$) with fixed ionic strength. Their results have been compared with those of Volhard method which is used in official portuguese and british standards. Both methods have been found to be accurate although the precision of the direct potentiometric procedure is smaller than that of Volhard's method. The recovery ratios of both potentiometric procedures with reference to Volhard's procedure (ratio of the results obtained by the two procedures on the same sample), have been found to be not significantly different from the unity (at 95% probability level) in the range 0,12-0,40% (of sodium chloride).



ON THE UNCERTAINTY PRINCIPLE: THE STATISTICAL APPROACH

The uncertainty principle is usually illustrated, at the freshman level, with the “Heisenberg microscope experiment” for the position and linear momentum *simultaneous determination* of a microphysical particle. From this experiment emerges the general idea that the interaction between the *observed system* and the *experimental apparatus* prevents the exact and simultaneous measurement of the position and momentum from being made. The *link* between the observed system and the apparatus in the Heisenberg microscope — the colliding photon being diffracted by the objective of the microscope and causing an uncertainty in the position determination, Δx — causes a Compton effect alteration of the linear momentum, Δp_x , related with Δx by the order of magnitude relationship

$$\Delta x \Delta p_x \approx h. \quad (1)$$

At a more advanced level, a precise expression of the Heisenberg principle,

$$\Delta x \Delta p_x \geq h/4\pi \quad (2)$$

is derived by the application of statistical arguments to a Schwarz type inequality which thus yields a general expression for the derivation of uncertainty relationships [1],

$$\Delta A \Delta B \geq (1/2) | \int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi d\tau | \quad (3)$$

where ΔA and ΔB , the so-called uncertainties in A and B , are the positive square roots of the variances of A and B ,

$$(\Delta A)^2 = \int \psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \psi d\tau, \quad (4a)$$

$$(\Delta B)^2 = \int \psi^* (\hat{B} - \langle B \rangle)^2 \psi d\tau. \quad (4b)$$

It would seem at first sight possible to evaluate the standard deviations, ΔA and ΔB , without any interfering connection whatsoever between them, all the more since ΔA and ΔB are supposed to be evaluated by separate measurements being performed in totally different subensembles of microphysical particles. However, it is not immediately apparent where does the requirement of *simultaneous measurements* exhibited by the microphysical approach has its equivalent counterpart in the statistical approach. By just mentioning the Schwarz

type inequality as the basic mathematical relationship used in the derivation of (3) one does not necessarily explain it.

While several implications of the uncertainty principle have been previously considered [2,3] an appreciation of the statistical approach insofar as the simultaneity of measurements is concerned has so far been ignored thus prompting us to assess it in this article. It is concluded that the simultaneity of measurements which naturally emerges from microphysical experiments used in the illustration of the uncertainty principle is clearly implemented in the more natural and less enigmatic statistical approach.

2 — THE STATISTICAL APPROACH AND THE CONCEPT OF SIMULTANEOUS MEASUREMENTS

If two observables A and B have to be compatible, *i. e.*, *simultaneously assignable* to the system for *all* eigenvalues, then they must have a *common complete set* of eigenfunctions. A necessary and sufficient condition for two observables to be simultaneously measurable with precision is that they *commute* [1]. Therefore, if \hat{A} and \hat{B} are two Hermitian operators which do not commute, the physical quantities A and B cannot both be sharply defined simultaneously and the degree to which an inevitable lack of precision in A and B has to be admitted is measured by their commutator, $[\hat{A}, \hat{B}]$, which is an anti-Hermitian operator, *i. e.*,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad (5)$$

where \hat{C} is a Hermitian operator [1].

To the extent to which the Heisenberg uncertainty relationship is a direct consequence of the noncommutivity of the position and momentum operators, it can be said that the *concept of simultaneous measurements* of A and B clearly emerging from the microphysical experiment, is implemented in the quantum mechanical formalism by comparing, in the right hand side of (3), the results of applying $\hat{A}\hat{B}$ and $\hat{B}\hat{A}$ to the *same state function* ψ . This seems to be a generally understood feature of the quantum mechanical formalism. In fact, the measurement of an observable A is formally represented by applying the corresponding Hermitian operator to the state function. Hence, if the comparison of consecutive

measurements in reversed orders, $\hat{A}\hat{B}$ and $\hat{B}\hat{A}$, does not lead to the same result, one cannot claim simultaneous measurability of both observables. In this way one can qualitatively appreciate the physical meaning of the lower limit established by (3). It should be mentioned that the simultaneity of measurements as it is thus translated in the quantum mechanical formalism is much more restrictive than one might at first think. In fact, if two operators are applied in sequence, the second is operating on a function which is not the original state function and might well be outside the domain where the second operator is Hermitian, *i. e.*, where it represents a physical quantity [4,5]. For example, when \hat{A} is applied after \hat{B} (operator product sequence $\hat{A}\hat{B}$), \hat{A} is in fact applied to $\hat{B}\psi$ which must be a function of the A -Hermitian operator domain. Of course, the same reasoning should also refer to \hat{B} applied after \hat{A} and the functions $\hat{A}\psi$ (operator product sequence $\hat{B}\hat{A}$) are likewise required to belong to the domain where \hat{B} is a Hermitian operator. If these restrictive conditions do not hold, then one easily arrives at paradoxical results [4,5] like $\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle = 0$, whenever ψ represents an eigenfunction of \hat{A} or \hat{B} .

Considering the purely mathematical nature of (3), one can still argue that its experimental confirmation requires no more than the evaluation of its left hand side, *i. e.*, the statistical determination of ΔA and ΔB uncertainties. These are *independently* obtained by the statistical analysis of *separate subensembles* of microphysical systems. Along these lines, the evaluation of a large number of $\Delta A \cdot \Delta B$ products would certainly confirm the validity of (3) by never going beyond the lower limit it establishes. Therefore, it is not immediately clear how *apparently unrelated experiments* for ΔA and ΔB evaluation could ever provide a lower limit to their product unless it was by clumsiness of instruments or by human inability. The answer to this question is provided by the fact that the ensemble has to be in the *same state* whenever A and B uncertainties are experimentally determined. The common state is the *link* between A and B measurements in the statistical approach. Therefore, the "unrelated way" of obtaining ΔA and ΔB is only apparent. This reasoning enables us to stress the fundamental nature of these uncertainties as opposed to the wrong idea of clumsiness of instruments which often easily emerges from microphysical experiments and leaves the student

in a confused state of mind [2]. Moreover, while the determination of the Heisenberg uncertainties by the statistical approach is in perfect agreement with the concept of statistical and macroscopic determinism, the microphysical approach often raises doubts as to its eventual conflict with the microphysical indeterminism.

3 — CONCLUSION

The simultaneity of measurements which naturally emerges from microphysical experiments used in the illustration of the uncertainty principle is clearly implemented in the more natural and less enigmatic statistical approach

- i) by requiring the *same state* for the sub-ensembles where *A* and *B* measurements are performed;
- ii) by comparing, in the quantum mechanical formalism, the results of consecutive measurements of *A* and *B* considered in reversed orders and
- iii) by restricting the functions representing the state of the ensemble where *A* and *B* measurements are performed to *physically acceptable* situations [5] as it is required by the fact that the commutator (5) on the right hand side of (3) should be treated as a single operator.

Received 24. August. 1982

REFERENCES

- [1] E. MERZBACHER, "Quantum Mechanics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York and London, 1970.
- [2] D.V. GEORGE, *J. Chem. Educ.*, **46**, 663 (1969).
- [3] R.A. HARRIS, H.L. STRAUSS, *ibid.*, **55**, 375 (1978).
- [4] E.R. DAVIDSON, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1461 (1965).
- [5] R. YARIS, *ibid.*, **44**, 425 (1966).

ABSTRACT

In this note the author shows how the statistical approach of the uncertainty principle accounts for the concept of simultaneity of measurements. This simultaneity is inherent to the microphysical experiments so often used to illustrate the uncertainty principle, like the "Heisenberg microscope experiment".

RESUMO

Nesta nota o autor mostra como é que a interpretação estatística do princípio da incerteza dá conta da noção de simultaneidade de medidas. Esta simultaneidade é inerente às experiências microfísicas tão vulgarmente usadas para ilustrar o princípio da incerteza, como a "experiência do microscópio de Heisenberg".

CÉSAR A. N. VIANA
LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE

Centro de Electroquímica e Cinética
da Universidade de Lisboa (I.N.I.C.),

Instituto Bento da Rocha Cabral,
Calçada Bento da Rocha Cabral, 14
1200 LISBOA



PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DO ETILENOGLICOL E DO GLICEROL E SUA RELAÇÃO COM PROPRIEDADES QUÍMICAS

Este trabalho é uma revisão global e crítica das propriedades do etilenoglicol e do glicerol em comparação com outros solventes. São analisadas, com particular realce, as propriedades físicas e estruturais destes compostos, relacionando as várias conformações que eles podem assumir com os possíveis mecanismos reaccionais que têm lugar nestes solventes. Alguns resultados que fundamentam as interpretações aqui presentes resultam de trabalho desenvolvido por nós ao longo de vários anos.

1 — INTRODUÇÃO

É pequeno o número de trabalhos realizados sobre as propriedades físicas e químicas de polialcoóis puros, bem como das suas soluções, especialmente quando se compara com o número de investigações sobre monoálcoois, nomeadamente, metanol e etanol. No entanto, as aplicações e implicações de estudos com aqueles álcoois são cada vez mais numerosas tanto no domínio industrial como em vários campos da bioquímica. No que se refere ao etilenoglicol e ao glicerol, é de destacar o seu uso na manufactura de resinas sintéticas, na indústria alimentar e outras, assim como no domínio da bioquímica onde se incluem importantes estudos sobre a estabilização de proteínas e ácidos nucleicos pelo glicerol [1, 2]. São de referir, também, os trabalhos recentes [3-5] sobre complexos entre os quais, o etilenoglicol tem-se revelado um excelente agente complexante de metais, mesmo em baixo estado de oxidação.

A determinação de diferentes funções termodinâmicas tem constituído objecto de permanente interesse, desde os anos trinta, com os estudos de GIBSON e col. [6-8] sobre medidas de volumes parciais molares de diferentes halogenetos em misturas etilenoglicol-água, até ao recente e interessante conjunto de trabalhos sobre medidas de potenciais padrão por forças electromotrices, realizados por KUNDU e outros [9-15], de onde se podem extrair conclusões de natureza estrutural.

Os estudos cinéticos em etilenoglicol e em glicerol ou, mesmo, em solventes mistos têm sido objecto de investigações, embora com uma certa raridade [16-19]. Realizou-se, recentemente, um trabalho exaustivo sobre relações termodinâmicas das constantes de velocidade do cloreto de butilo terciário em etilenoglicol e em glicerol [20].

No que se segue, faz-se uma revisão crítica e panorâmica dos estudos conformacionais realizados sobre o etilenoglicol e o glicerol e a sua relação com algumas propriedades físico-químicas no que concerne, sobretudo, às reacções nestes solventes.

2 — O ETILENOGLICOL E O GLICEROL COMO SOLVENTES

O etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OH CH}_2\text{OH}$) e o glicerol ($\text{CH}_2\text{OH CHOH CH}_2\text{OH}$) são, à temperatura ambiente, líquidos incolores, com baixa tensão de

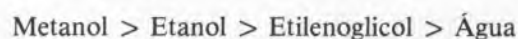
vapor, muito higroscópicos e bastante viscosos, sendo, no entanto, a viscosidade do segundo aproximadamente cinquenta vezes maior do que a do primeiro. Como a viscosidade pode ser grandemente aumentada, quer por abaixamento da temperatura quer por elevação da pressão, o glicerol tem-se mostrado um bom sistema para estudar a transição da cinética de reacções controladas por difusão para a de reacções controladas por activação [19]. A constante dieléctrica destes solventes, que é cerca de metade da da água e muito próxima da do metanol, é ainda suficientemente elevada para permitir a dissolução de muitos sais inorgânicos. Observou-se, também, que as suas condutibilidades térmicas são bastante mais altas do que seria de esperar pelo seu peso molecular. Esta anomalia é explicada em termos de ligações de hidrogénio, pois é provável que estas proporcionem um meio adicional para a condução de calor [21]. Muitas outras propriedades, assim como as características estruturais destes solventes, têm sido interpretadas com base na existência de ligações de hidrogénio. Note-se, ainda, que o glicerol funde a uma temperatura perto de 20°C, mas, quando se pretende cristalizá-lo, permanece em sobrefusão até cerca de -88°C, produzindo-se a esta temperatura uma transição líquido-vidro [22]. Os monoalcoóis, como o metanol e o etanol, têm também tendência para formar estados vítreos; porém, nos alcoóis polifuncionais, como o glicerol, formam-se muito mais facilmente, sendo, por este facto, bastante difícil cristalizá-lo [23].

Na Tabela 1 apresentam-se algumas das propriedades físicas mais importantes do etilenoglicol e do glicerol em comparação com as do metanol e da água.

A acidez do etilenoglicol é maior do que a de outros alcoóis, como o metanol e o etanol. Na opinião de KALIDAS e PALIT [46], o carácter ácido mais acentuado deste solvente resulta de se formarem ligações de hidrogénio, intra e intermoleculares, entre os grupos hidroxilo, de modo que os átomos de hidrogénio destes grupos se tornem mais positivos e os átomos de oxigénio fiquem com desigual basicidade. A partir dos valores da função de acidez de Hammett, H_o , para o ácido clorídrico em etilenoglicol puro e em misturas etilenoglicol-água, aqueles investigadores concluíram, também, que um aumento da quantidade de água, até cerca de 50% (v/v), provocava um incremento na basi-

cidade do meio. Contudo, acima daquela percentagem, haveria um acréscimo de acidez. KUNDU e col. [9], com base em medidas de forças electromotrices, observaram um resultado análogo ao determinarem, a diferentes temperaturas (5-45°C), o potencial padrão do eléctrodo de prata-cloreto de prata em etilenoglicol puro e em misturas com a água (10 a 90% w/v). Estes investigadores, usando o mesmo método, determinaram os coeficientes de actividade de soluções de ácidos clorídrico e bromídrico naqueles solventes, a 25 e a 30°C [9] e, tal como GLADDEN e FANNING [47], calcularam grandezas termodinâmicas de transferência daqueles ácidos e, também, de halogenetos alcalinos [10-15].

SEN [48] verificou que o volume parcial molal do protão ($\bar{V}_{H^+}^o$) em etilenoglicol é mais negativo do que em água, sendo, no entanto, ainda mais negativo em metanol e em etanol. Este facto, interpretado em termos de solvatação do protão, sugere que, provavelmente, a força básica destes solventes se ordene da seguinte forma:



Uma outra característica importante do etilenoglicol é a sua capacidade para se coordenar a iões metálicos, por exemplo, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , ou mesmo iões em estados de oxidação +1, como o Na^+ , [3-5]. Na formação dos compostos coordenados, o etilenoglicol actua como um ligando dador de OH que se coordena por meio de um ou dois átomos de oxigénio, ficando duas ou mais moléculas de etilenoglicol em redor do átomo metálico que se fixa, provavelmente, devido a um fortíssimo campo ligando octaédrico ou pseudo-octaédrico gerado pelo elevado número de átomos de oxigénio. Note-se que esta coordenação pode ser feita via ligandos bidentatos e monodentatos de acordo com o observado por espectroscopia de infravermelho e medidas magnéticas [3]. No entanto, BRIGHT e col. [5] observaram na estrutura do cristal de (1-fenilbutano-1,3-dionato)-(etilenoglicol) sódio que as moléculas de etilenoglicol actuam como ligando em ponte.

O glicerol tem, também, propriedades complexantes actuando, possivelmente, como um ligando tridentato [19].

Considerando, por último, a natureza estrutural destes solventes, à qual nos referimos com pormenor a seguir, podemos dizer que tanto o etileno-

Tabela 1
Propriedades físicas do etilenoglicol, glicerol, metanol e água

Propriedade	Etilenoglicol	Glicerol	Metanol	Água
Peso molecular	62,07	92,11	32,04	18,02
Ponto de fusão (° C)	-12 (a) -13 (b) -11,5 (c)	20 (c) 18,6 (d)	-97,8 (e) -93,9 (c)	0,00
Ponto de ebulição (° C)	197 (f) 198 (c)	290 (f) (c)	64,96 (c)	100,00
Densidade a 25° C	1,1103 (g) (i) 1,1099 (h)	1,2583 (e)	0,78653 (b) 0,7868 (e)	0,99707 (b) (e)
Viscosidade a 25° C (cP)	17,48* (g)	942 (e)	0,5429	0,8903 (e) 0,8941 (j)
Momento dipolar (Debye) a 25° C	1,6 ... 2,2 (e) 2,20 ^{30°} (k) 2,25 (l) 2,38 (m)	2,66 ^{30°} (k) 2,67 (n)	1,68 (e)	1,84 (e) 1,91 ^{30°} (k)
Constante dieléctrica a 25° C	37,7 (c) (o) (p) 40,7 (a)	42,5 (c)	32,63 (c) (o)	78,54 (c) (o)
Índice de refração a 25° C	1,4298 (o) 1,4301 (g) 1,4302 (i) 1,4306 (q) 1,4318 ^{20°} (c)	1,4746 ^{20°} (c)	1,3287 ^{20°} (b) 1,3288 ^{20°} (c)	1,33299 ^{20°} (c)
Condutibilidade térmica (cal cm ⁻¹ seg ⁻¹ grau ⁻¹)	67,0 × 10 ⁻⁵ (f) 66,0 × 10 ⁻⁵ (r)	68,0 × 10 ⁻⁵ (f)	50,0 × 10 ⁻⁵ (f)	148,0 × 10 ⁻⁵ (f) 149 × 10 ⁻⁵ (r)
Velocidade do som (m/s)	1658 ^{25°} (e) 1677 ^{20°} (s)	1904 ^{25°} (c) >1900 (t)	1103 (c) 1123 ^{20°} (t)	1497 ^{25°} (c)
Capacidade calorífica molar (cal mol ⁻¹ grau ⁻¹)	35,19 (u) 35,2 (t) 35,9 (v)		19,5 (c)	17,99 (c)
Coefficiente de expansão térmica (α × 10 ³ grau ⁻¹)	0,62 ₅ (w)	0,53 (x)	1,17 ₅ (w)	0,266 (c)
Coefficiente de complexibilidade (β × 10 ⁶ atm ⁻¹)	37 (w)	24 (x)	122 (w)	40,98 (c)

NOTA: (a) Ref.^a [24]; (b) Ref.^a [25]; (c) Ref.^a [26]; (d) Ref.^a [27]; (e) Ref.^a [28]; (f) Ref.^a [21]; (g) Ref.^a [29]; (h) Ref.^a [30]; (i) Ref.^a [31]; (j) Ref.^a [32]; (k) Ref.^a [33]; (l) Ref.^a [34]; (m) Ref.^a [35]; (n) Ref.^a [36]; (o) Ref.^a [37]; (p) Ref.^a [38]; (q) Ref.^a [39]; (r) Ref.^a [40]; (s) Ref.^a [41]; (t) Ref.^a [42-a]; (u) Ref.^a [42-b]; (v) Ref.^a [43]; (w) Ref.^a [44]; (x) Ref.^a [45].

* Valor interpolado por nós a partir dos valores de DAVIDS e FINDLAY [29].

glicol como o glicerol são líquidos fortemente associados originando estruturas bastante complexas. Muitas observações experimentais deste facto baseiam-se em técnicas espectroscópicas; o valor dos coeficientes de viscosidade B da equação semi-empírica de Jones-Dole, para o iodeto de potássio e iodeto de céso naqueles solventes [49], é uma evidência desta forte associação. Os seus valores (Tabela 2) sugerem que, tal como a água, deve haver uma forte associação molecular relacionada com as ligações de hidrogénio intermoleculares. Note-se ainda que, em termos daquele parâmetro B , o metanol parece ser um solvente muito pouco estruturado. Aliás, o ião introduzido pode ficar “engaiolado” por duas ou mais moléculas de etilenoglicol ou de glicerol quando se coordena com elas, enquanto no caso do metanol quase se limitam a ocupar volume livre.

Tabela 2
Coeficientes de viscosidade B de Jones-Dole

Solvente	KI	CsI
Etilenoglicol	0,0327	-0,080
Glicerol	-0,185	-0,408
Metanol	0,6747	—
Água	-0,0755	-0,118

A formação de micelas em etilenoglicol puro levou RAY e col. [50, 51] a sugerirem que este solvente possui características estruturais semelhantes às da água, sendo também fraco desnaturante de proteínas. Do mesmo modo, o glicerol é um estabilizador da conformação nativa das proteínas opondo-se ao efeito destabilizador da ureia e de outros compostos [1].

Genericamente, pode dizer-se que o etilenoglicol é um álcool “intermédio” entre o glicerol e o metanol possuindo, no entanto, algumas características estruturais semelhantes às da água.

3 — ESTUDOS CONFORMACIONAIS

Os etanos 1,2-disubstituídos (XCH_2CH_2Y) apresentam isomerismo rotacional e, como resultado da

rotação livre em torno da ligação simples C-C (fig. 1), torna-se possível a existência de um número infinito de isómeros conformacionais.

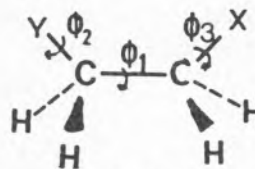


Fig. 1

Representação da molécula de etano 1,2-disubstituído

No entanto, verificou-se que existe uma barreira de energia conformacional que faz com que as moléculas se apresentem, preferencialmente, nas conformações mais estáveis (alternadas). Na fig. 2 estão esquematizadas algumas conformações da molécula de etano 1,2-disubstituído assim como um gráfico de energia em função do ângulo diedro Φ_1 entre os grupos substituídos X e Y. Estas conformações podem ainda apresentar vários isómeros rotacionais sendo estes descritos em termos dos ângulos diedros Φ_2 e Φ_3 de rotação interna à volta das ligações C-X e C-Y (fig. 1).

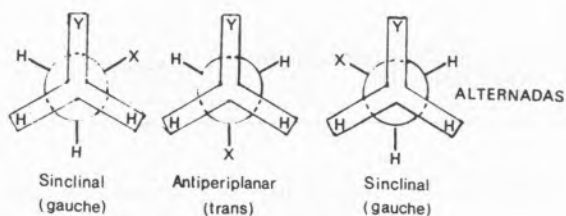
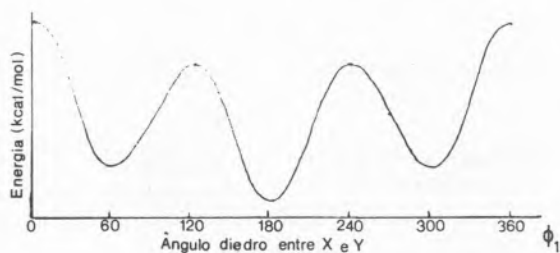
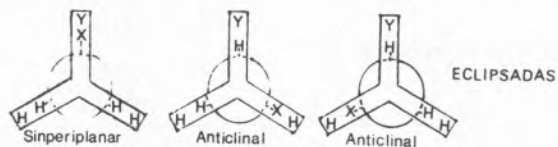


Fig. 2

Conformações do etano 1,2-disubstituído

3.1 — ETILENOGLICOL

Nos últimos quarenta anos a estrutura dos etanos dissubstituídos, em particular do etilenoglicol, tem sido objecto de numerosas investigações no que respeita ao seu isomerismo rotacional, havendo opiniões por vezes divergentes, quanto à sua estrutura quer na fase gasosa, na líquida ou na sólida. Com efeito, este composto parece apresentar um comportamento de excepção relativamente à maioria dos etanos 1,2-disubstituídos. Enquanto nestes a forma mais estável, no estado sólido, é a trans, no etilenoglicol a configuração mais estável é a “gauche”. Além disso, no estado líquido, os primeiros existem como uma mistura dos isómeros trans e “gauche” mas, no que se refere ao etilenoglicol, de acordo com muitos investigadores, põe-se o seguinte dilema: ou existe como uma mistura daquelas duas conformações, sendo a “gauche” a predominante e a mais estável por causa da ligação de hidrogénio intramolecular, ou existe unicamente na forma “gauche”.

Embora cálculos recentes *ab initio* [52-54], análises teóricas [55] e espectros de micro-ondas [56, 57] tenham permitido obter informações sobre o isomerismo conformacional da molécula de etilenoglicol, a maioria dos estudos têm-se baseado em medidas de momentos dipolares [33-35, 58], espectroscopia de ressonância magnética nuclear [59-61] e, principalmente, espectroscopia Raman e no Infravermelho.

KUHN [62], KURODA e KUBO [63] estudaram o espectro de absorção infravermelho do etilenoglicol líquido e concluíram que as conformações trans e “gauche” coexistem naquele estado. Isto confirmava os resultados obtidos através de medidas de momentos dipolares [35] segundo os quais ambas as formas estariam presentes nas soluções de polietilenoglicóis de peso molecular mais baixo. KRUEGER e METTEE [64] sugerem também a existência de uma pequena percentagem de moléculas com conformação trans, as quais estariam em equilíbrio com as conformações “gauche” I e II (fig. 3), sendo a conformação “gauche” II mais estável do que a I porque tem duas ligações de hidrogénio intramoleculares.

Apesar de ambas as conformações apresentarem idênticos valores para a distância O...O (2,8 Å) e para o ângulo diedro Φ_1 (60°) aqueles autores admitem que a ligação de hidrogénio OH...O é mais fraca em II do que em I, visto ser geometri-

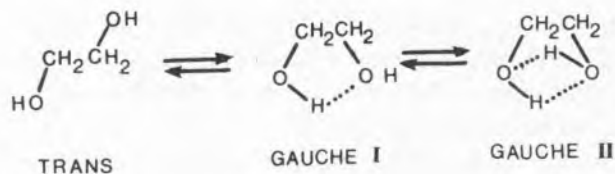


Fig. 3
Tipos de conformação

camente mais desfavorável. A existência desta estrutura cíclica foi posteriormente contestada por BUCKLEY e GUIGUÈRE [65] e por PODO e col. [55-a].

Uma análise comparativa dos espectros Raman e infravermelho do etilenoglicol, no estado líquido, levou KRISHNAN e KRISHNAN [66] a concluírem que aquele composto deve existir como uma mistura dos dois isómeros rotacionais (trans e “gauche”) não sendo, contudo, possível calcular as suas proporções relativas, à temperatura ambiente. No entanto, PACHLER e WESSELS [61], por estudos R.M.N., concluíram que cerca de 20% das moléculas estão na forma trans, sendo a diferença de entalpias.

$$\Delta H = H(\text{trans}) - H(\text{“gauche”}) = 0,67 \text{ kcal/mol}$$

Mais recentemente, SCHWARTZ [67, 68] estudando, por espectroscopia Raman, o equilíbrio estrutural trans-gauche do etilenoglicol puro e em misturas com dimetilsulfóxido e a sua dependência da temperatura, calcularam parâmetros termodinâmicos relativos àquele equilíbrio, obtendo para ΔH o valor de $0,6 \pm 0,1$ kcal/mol.

Muitos outros investigadores formularam diferentes opiniões sobre este problema conformacional.

Assim, KANBAYASHI e NUKADA [69] baseados nos espectros vibracionais afirmam que, nos estados líquido e gasoso e em solução, o etilenoglicol tem unicamente a conformação “gauche”. Anteriormente, BASTIENSEN [70] ao estudar, pelo método de difracção electrónica, a molécula livre (na fase gasosa) encontrou um valor de $2,96 \pm 0,002$ Å para a distância O...O a qual corresponde à existência de uma conformação “gauche” com um ângulo diedro de 74°. Actualmente pensa-se que este ângulo pode variar, dependendo de a molécula se encontrar livre ou de actuar como agente quelante. MIYAKE [71-a,b] para obter mais informações sobre o isomerismo rotacional deste composto, analisou, comparativamente, os espectros infravermelho do etilenoglicol puro, dos seus compostos deutерados etile-

noglicol- d_4 ($\text{HOCD}_2\text{CD}_2\text{OH}$) e etilenoglicol- d_6 ($\text{DOCD}_2\text{CD}_2\text{OD}$) e dos seus complexos de coordenação com os iões cobalto e níquel. Concluiu que a conformação estável, no estado líquido, é a “gauche” e que um dos grupos OH parece formar uma ligação de hidrogénio intramolecular, dado que as características espectrais do etilenoglicol se assemelham mais às do complexo com uma coordenação do tipo **A** do que do tipo **B** (fig. 4).

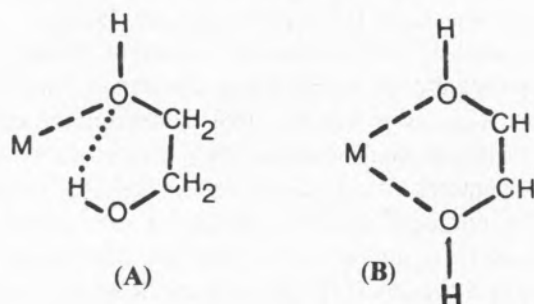


Fig. 4
Dois tipos de coordenação

Afirmações concordantes com as destes últimos investigadores foram apresentadas por WHITE e LOVELL [72], BUCKLEY e GUIGUÈRE [65] e MATSUURA e MIYAZAWA [73].

Com argumentos fundamentados no estudo dos espectros, na região do infravermelho, das moléculas isotópicas $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, $(\text{CH}_2\text{OD})_2$ e $(\text{CD}_2\text{OH})_2$ nos estados sólido, líquido e gasoso, BUCKLEY e GUIGUÈRE [65] chamaram a atenção para

o facto de o isómero “gauche” ser mais estável do que o trans por causa da ligação de hidrogénio intramolecular, mesmo a temperaturas relativamente altas. No entanto, a posição das bandas no infravermelho, correspondentes aos grupos OH livres e ligados, assim como o modelo geométrico da fig. 5, construído com base nalguns parâmetros estruturais apresentados na Tabela 3, sugerem que a ligação de hidrogénio intramolecular seja fraca.

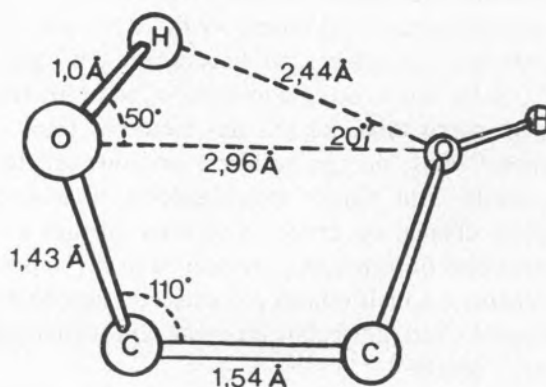


Fig. 5
Modelo geométrico para a molécula de etilenoglicol

Deste modo, a afirmação anterior parecia não ter fundamento. BUCKLEY e GUIGUÈRE, porém, explicaram a existência da conformação “gauche”, mesmo a temperaturas altas (150°C), devido à presença de dois grupos OH adjacentes conduzindo a duas estruturas equivalentes (fig. 6).

Tabela 3
Parâmetros estruturais da molécula de etilenoglicol no estado líquido

Comprimento da ligação (Å)	Ref. ^a	Ângulo das ligações (graus)	Ref. ^a
C—C 1,54	[65,66]	COH 105°	[65]
C—H { 1,08 1,09	[65] [73]	CCO 110°	[65]
C—O 1,43	[65,66,73]	CO ... H 80-85° (gauche I e II)	[64]
O—H { 0,97 1,00	[73] [65]	OH ... O { 80-85° (gauche I) 105° (gauche II)	[64] [64]
O ... H { 2,7 (gauche I) 2,5 (gauche II)	[64] [64]	ângulo diedro Φ_1 { 74° 60° (gauche I e II)	[65] [64]
O ... O { 2,96 2,8 (gauche I e II)	[65] [64]		

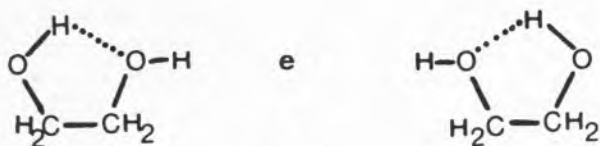


Fig. 6

Estruturas equivalentes para a molécula de etilenoglicol

Também MATSUURA e MIYAZAMA [73], usando a técnica espectroscópica no infravermelho, estudaram as moléculas de etilenoglicol e etilenoglicol- d_2 ($\text{DOCH}_2\text{CH}_2\text{OD}$) nos estados líquido e sólido e em soluções de tetracloreto de carbono. Da análise comparativa dos seus espectros com os Raman, obtidos previamente por outros investigadores, concluíram que a conformação “gauche” é a única existente em ambos os estados. No entanto, posteriormente, emitiram uma opinião um pouco diferente [74]. Baseados nos espectros Raman excitados por laser argon-ião, no intervalo de temperaturas 20-100°C, admitiram que ambos os isómeros “gauche” e trans estão presentes no estado líquido enquanto que no estado sólido existe apenas o isómero “gauche”. Além disto, observaram que nos espectros infravermelhos a intensidade das bandas não apresentava variações significativas com a temperatura, o mesmo não sucedendo com a intensidade das linhas a 481 cm^{-1} (trans) e a 523 cm^{-1} (gauche) nos espectros Raman, tendo sido usada esta dependência da temperatura para determinar a diferença de entalpia entre os dois isómeros rotacionais ($\Delta H = 0,7 \pm 0,1\text{ kcal/mol}$). Este valor é bastante concordante com os obtidos por outros investigadores [61,68].

MATSUURA e MIYAZAWA [73], numa análise de coordenadas normais, consideraram a possibilidade de rotâmeros “gauche” sem ligações de hidrogénio, os quais não existindo em soluções diluídas, seriam prováveis no estado líquido, visto que cada um dos dois grupos hidroxilo da molécula de etilenoglicol deve formar, preferencialmente, ligações de hidrogénio intermoleculares em vez de intramoleculares. Evidentemente que, sendo o etilenoglicol puro um líquido extremamente associado [24, 29, 42, 66], é de admitir que existem ligações intermoleculares e que sejam bastante fortes. De facto, muitas das suas propriedades físicas, nomeadamente a viscosidade, o ponto de ebulição, a condutibilidade térmica, a velocidade do som, a condutibilidade específica, etc., sugerem que seja um líquido com ligações

intermoleculares bastante estáveis. Segundo muitos investigadores [65, 66, 73] a existência das ligações de hidrogénio intra- e intermoleculares é detectada nos espectros infravermelhos na região de 4000-3000 cm^{-1} . A associação molecular do etilenoglicol puro foi também estudada por THOMAS e MEATYARD [75]. Estes, ao investigarem as propriedades físico-químicas de alguns alcoóis di-hídricos e a sua associação molecular, deduziram um factor empírico que traduz o grau médio de associação no estado líquido puro. Com base no valor que obtiveram para o etilenoglicol e da sua dependência na estrutura molecular apresentaram um modelo tridimensional para o dímero deste composto (fig. 7).

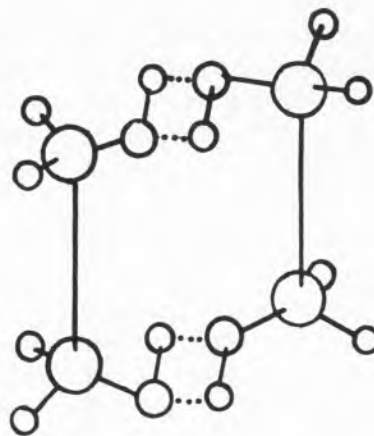


Fig. 7

Modelo tridimensional do dímero etilenoglicol

De acordo com este modelo as ligações de hidrogénio intermoleculares formam um dímero cíclico sendo também possível, na opinião destes autores, um modelo estrutural no qual se formem trímeros cíclicos. É interessante salientar o facto de KUDRYAVTSEV, ERMAKOV e ZAGORETS [76] admitirem o modelo com trímeros cíclicos na estrutura do etilenoglicol líquido para, com base nele e nos espectros de ressonância magnética protónica das soluções água-etilenoglicol, apresentarem um arranjo estrutural para o sistema misto.

Relativamente ao problema conformacional da molécula de etilenoglicol efectuaram-se, nos últimos 10 anos, análises teóricas [55], cálculos *ab initio* [52-54], medidas de espectros infravermelhos de modificações isotópicas $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{ODCH}_2\text{OD}$, $\text{CD}_2\text{OHCD}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{ }^{18}\text{OHCH}_2\text{ }^{18}\text{OH}$ e $\text{CH}_2\text{ODCH}_2\text{OH}$ isoladas em matrizes de

Ar e Xe [53] e espectros de microondas de $\text{CH}_2\text{ODCH}_2\text{OD}$ [57].

RADOM e col. [52], usando uma teoria *ab initio* de orbitais moleculares, predizem que a conformação mais estável é aquela a que corresponde os seguintes ângulos diedros $\Phi_2 = 60^\circ$, $\Phi_1 = 180^\circ$ e $\Phi_3 = -60^\circ$, isto é, uma conformação "gauche" com ligação de hidrogénio intramolecular.

Uma análise teórica de interações intramoleculares feita por PODO e col. [55] indica que devem existir, em equilíbrio, ambas as conformações trans e "gauche", apresentando cada uma delas diversos rotâmeros. Contrariamente a alguns estudos [64,65] que consideram que todos os rotâmeros "gauche" possuem ligações de hidrogénio intramoleculares eles admitem que pode existir uma fracção apreciável de tais rotâmeros sem aquelas ligações. Com base nestes factos admitem que é possível, em princípio, formarem-se no etilenoglicol líquido estruturas tridimensionais com ligações de hidrogénio como mostra a fig. 8. Em (a) as moléculas com ligações de hidrogénio intramolecular podem formar unicamente agregados lineares; em (b) as moléculas com conformações trans e "gauche" sem ligações de hidrogénio intramoleculares constituem parte de uma estrutura ramificada tridimensional aberta onde podem estar incorporadas algumas moléculas com ligações de hidrogénio intramoleculares.

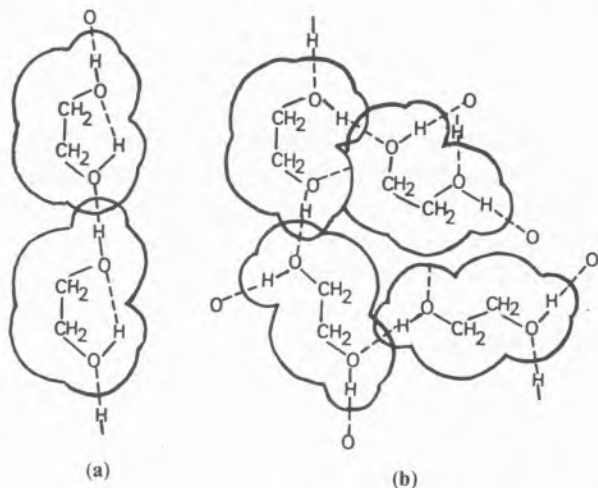


fig. 8

Possíveis agregados moleculares no etilenoglicol

Uma estrutura ligeiramente aberta devido, possivelmente, à formação de cadeias em ziguezague ramificadas no espaço já tinha sido sugerida por GIBSON e LOEFFLER [8] com base no facto do coefi-

ciente energia-volume $(\delta E/\delta V)_T$ aumentar com a temperatura a volume constante, comportamento este análogo ao da água mas contrário ao do tetracloreto de carbono considerado como modelo. Os cálculos *ab initio* efectuados por FREI [53] consideram a molécula de etilenoglicol semi-rígida com três graus de liberdade de rotação interna e predizem a existência de pelo menos duas conformações do tipo r_e ($\Phi_2 = 60^\circ$) as quais são as mais estáveis dentro do conjunto de conformações deste modelo semi-rígido e diferem principalmente na posição dos grupos OH. Estas duas estruturas isoméricas r_{e1} e r_{e2} (fig. 9), com ligações de hidrogénio intramoleculares, têm aproximadamente a mesma energia na superfície de Born-Oppenheimer e são mais estáveis do que as conformações "all-trans" com ligações de hidrogénio livres ($\phi_1 = 180^\circ$). No que respeita à diferença de energia dos diferentes conforméromos, os resultados têm sido bastante conflituosos [53,54,57].

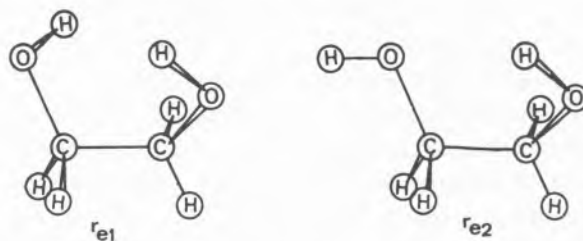


Fig. 9

Modelos de conformação r_{e1} e r_{e2}

Os espectros infravermelhos de modificações isotópicas em matrizes de Ar e Xe, interpretados em termos das estruturas r_{e1} e r_{e2} previstas pelos cálculos *ab initio*, apresentam-se complexos, pois além de dificuldades relativas à presença de muitos multipletes, sofrem alterações irreversíveis (efeitos de relaxação) devido à irradiação por luz infravermelha. Fundamentados nestas observações FREI e col. [53-b] põem em dúvida se os espectros Raman e infravermelhos do etilenoglicol, no estado líquido, permitem retirar informações acerca das suas conformações.

Recentemente, GUNTARD e col. [57], usando um modelo teórico para a rotação interna dos grupos hidroxilo, interpretaram os espectros de microondas do etilenoglicol deuterado não sendo, no entanto, conclusivos nem estruturalmente nem energeticamente.

Deste modo, apesar de todos os estudos sobre o isomerismo rotacional do etilenoglicol, o esclarecimento de problemas relacionados com o equilíbrio conformacional e com a determinação das energias relativas dos diferentes rotâmeros é questão que permanece, em parte, em discussão. De facto, não admira que tal suceda se considerarmos que tanto os métodos teóricos como os experimentais envolvem muitas incertezas, nomeadamente na adopção de condições hipotéticas de trabalho as quais podem desviar-se do comportamento real.

3.2 — GLICEROL

O glicerol no estado líquido apresenta-se fortemente associado, sendo, estruturalmente, bastante complexo. Este facto tem sido evidenciado por análises espectroscópicas Raman e de infravermelho [22], ressonância magnética nuclear [77,78] e ainda por algumas das suas propriedades físicas, as quais sugerem arranjos moleculares compactos. A grande viscosidade, a tendência para a formação de um estado vítreo por arrefecimento e, ainda, o facto de se ter observado que a relaxação protónica neste solvente é orientada por interacções intermoleculares moduladas por movimentos translacionais [77], fazem com que o glicerol seja considerado um excelente composto para efectuar estudos de movimentos moleculares rotacionais e translacionais assim como medidas de de auto-associação [23] e difusão própria [79,80]. Muitas informações sobre a análise conformacional desta molécula foram obtidas daquelas investigações tendo sido utilizadas diversas técnicas, nomeadamente, relaxação R.M.N. [77,78,81], relaxação dieléctrica [82,83] e dispersão neutrónica [84].

Os resultados dos estudos de reorientação molecular por R.M.N. ^{13}C efectuados por BURNETT e ROEDER [78] sugerem que uma conformação possível para a molécula do glicerol líquido envolverá ligações de hidrogénio intra e intermoleculares formando uma estrutura em anéis de "seis lados", como mostra a fig. 10.

De facto, uma estrutura deste tipo deve ser particularmente estável, pois corresponde a conformações anti-periplanares em relação a cada uma das ligações C—C e tem uma ligação de hidrogénio intramolecular que confere estabilidade adicional. Esta configuração serviu de base para

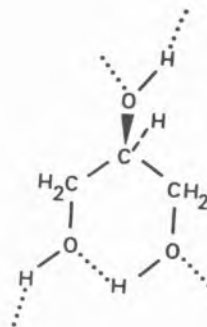


Fig. 10

Uma possível conformação para o glicerol líquido

BURNETT e ROEDER [78] formularem um modelo físico para interpretar o mecanismo de translação molecular e reorientação no glicerol, o qual é consistente com os resultados previamente obtidos [79]. Pensa-se, de acordo com aquele modelo, que a quebra de uma ligação de hidrogénio origina simultaneamente uma rotação parcial da molécula e um deslocamento translacional, do seu centro de massa, de cerca de um quarto do diâmetro molecular.

SOLOMON [23] também adoptou este modelo estrutural para interpretar o efeito da temperatura nas ligações de hidrogénio intermoleculares no glicerol. Segundo ele, mesmo que a conformação com anéis seja a mais favorável, uma vez que o sistema contém três grupos OH, há ainda duas posições, por molécula, com capacidades dadoras e duas com capacidades aceitadoras, as quais estão livres para participar em ligações de hidrogénio intermoleculares. Este facto é, possivelmente, responsável pela formação de grandes e complexos grupos moleculares no glicerol puro, o que pode justificar o diferente comportamento entre este solvente e os alcoóis monofuncionais, pois nestes o grau e a complexidade de associação é mais limitado.

Os resultados obtidos por relaxação protónica, deuterónica e de carbono (^{13}C) indicam que o glicerol não tem um movimento Browniano isotrópico mas sim anisotrópico em que os movimentos rotacional e translacional estão altamente correlacionados [78].

Embora se tenham efectuado numerosas investigações sobre o glicerol, o seu comportamento não está completamente esclarecido. A razão disto reside no facto de ser um composto muito complexo, com bastantes ligações de hidrogénio, no qual, durante a reorientação molecular, ocorrem, com frequência, alterações de associação e de conformação. Além disso, existe ainda um acoplamento dos movimentos rotacionais e translacionais.

4 — PROBLEMAS MECANÍSTICOS DE REACÇÕES DE SOLVÓLISE EM ETILENOGLICOL E EM GLICEROL

As estruturas do etilenoglicol e do glicerol devem reflectir-se nos mecanismos das reacções de solvólise em que estes solventes intervêm, actuando simultaneamente como agentes de ionização, de solvatação e, ainda, como nucleófilos. No caso particular da solvólise do cloreto de *t*-butilo terciário foram discutidas, recentemente [20], diferentes possibilidades mecanísticas, inspiradas no esquema de WINSTEIN [85], nos trabalhos de SCHLEYER [86-88], de ABRAHAM [89] e de outros investigadores [90,91] e que se ilustram nas figs. 11 e 12.

Na fig. 11 — esquema **I** apresenta-se o substrato cloreto de *t*-butilo solvatado por moléculas de etilenoglicol na conformação “gauche” com ligações de hidrogénio intramolecular; no esquema **II** as moléculas solvatantes têm a conformação *trans*. Note-se que ambas as possibilidades conduzem a idênticos produtos de solvólise, sendo, também, provável uma situação em que estejam presentes, simultaneamente, aqueles dois tipos de confórmeros na esfera de solvatação do substrato. Na mesma figura no esquema **III** apresenta-se uma outra hipótese mecanística, na qual se considera que existe uma probabilidade, embora pequena a baixas temperaturas e em solventes de elevada constante dielétrica, de um protão do substrato ser atacado pelo solvente. Neste caso, após a formação do carbocátion, ocorre uma reacção de eliminação competitivamente com a de substituição. Este mecanismo está em contradição com o proposto por RUDAKOV [16-c], o qual admitiu que, em qualquer meio, a etapa que controla a velocidade da solvólise unimolecular do cloreto de *t*-butilo terciário envolve uma reacção de eliminação com um estado de transição

cíclico (em nossa opinião, entropicamente pouco provável). Segundo este último mecanismo seguir-se-iam reacções rápidas, nas quais o isobutileno podia reagir com um protão, formando-se um ião carbénio, ou reagir com uma molécula de solvente, originando um produto de substituição final. Certamente que o mecanismo global da reacção é o resultado do comportamento de um grande número de moléculas que, individualmente, seguem diferentes vias através da superfície de energia potencial. Note-se, ainda, que o facto de não termos admitido nestes esquemas mecanísticos a possibilidade dos dois grupos hidroxílicos do etilenoglicol interactuarem com duas moléculas de substrato baseia-se, fundamentalmente, em duas razões: a primeira, porque VIGDORIVICH [92] mostrou que nas reacções daquele solvente com o ácido clorídrico está somente envolvido um grupo hidroxílico, a segunda, porque consideramos estericamente improvável.

Para a reacção de solvólise em glicerol, esquematizada na fig. 12, consideramos também duas possibilidades mecanísticas, conforme se dê a interacção do substrato com o grupo hidroxílico primário ou com o secundário do solvente. Neste esquema admitimos que podem ocorrer simultaneamente duas reacções de substituição competitivas para a formação dos produtos de solvólise.

Em termos mecanísticos é de salientar os elevados campos ligandos gerados por aqueles solventes perante sais de metais pesados cuja ligação tem uma componente covalente importante, propriedade que deve ser levada em conta, sobretudo, quando se usam modelos para descrever estados de transição do cloreto de *t*-butilo terciário, partindo de compostos com propriedades nitidamente iónicas [89,93].

Na solvólise em etilenoglicol [20], a análise de algumas funções termodinâmicas de activação, nomeadamente, ΔC_p^\ddagger e a sua dependência da temperatura, ΔV^\ddagger e a sua dependência da temperatura e da pressão, revelaram um comportamento cinético e mecanístico singular. Uma vez que estas grandezas de activação são bastante sensíveis às modificações de estrutura do solvente na esfera de solvatação do substrato, é natural que aquele comportamento esteja relacionado com o arranjo estrutural, em dímeros e outras associações moleculares mais complexas, do poliálcool. Certamente, variações no equilíbrio entre os confórmeros

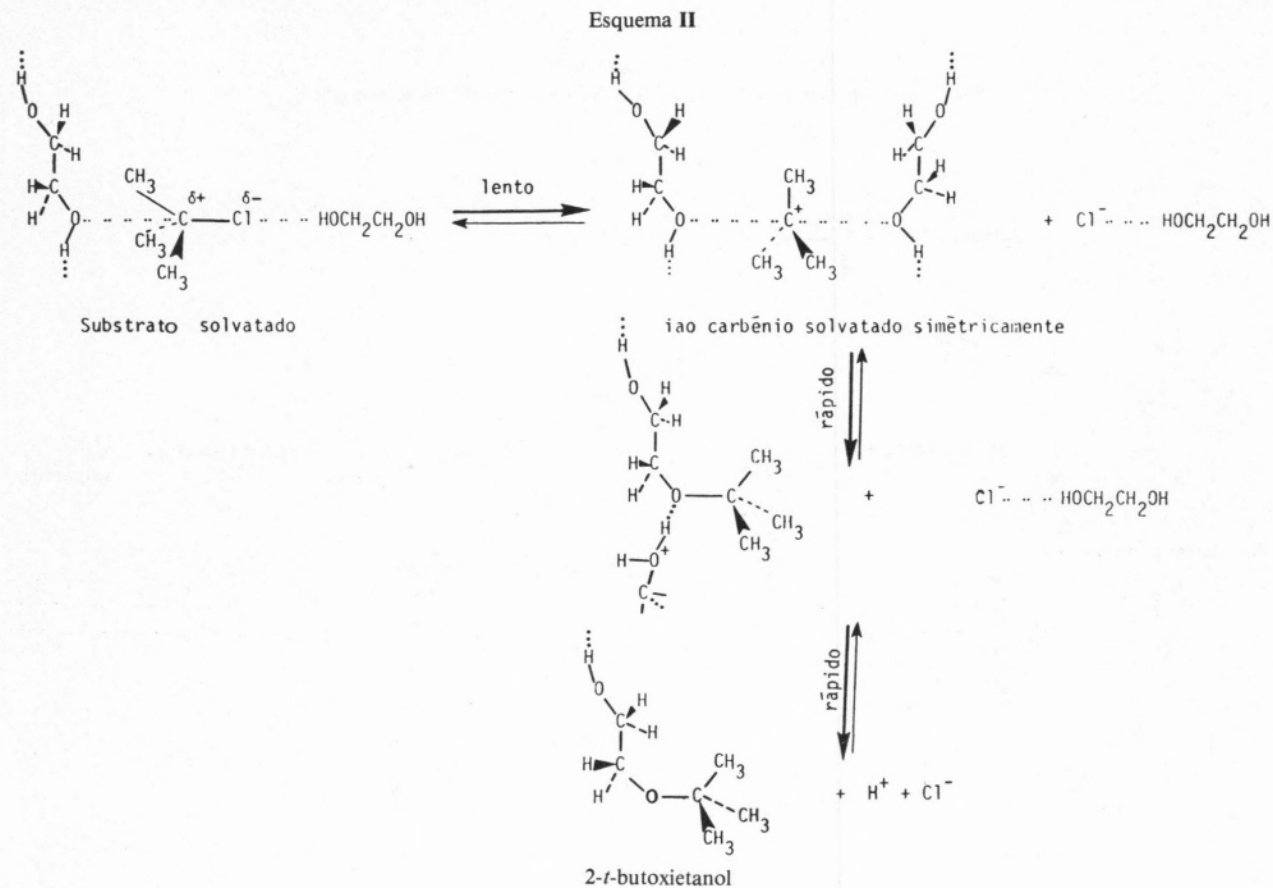
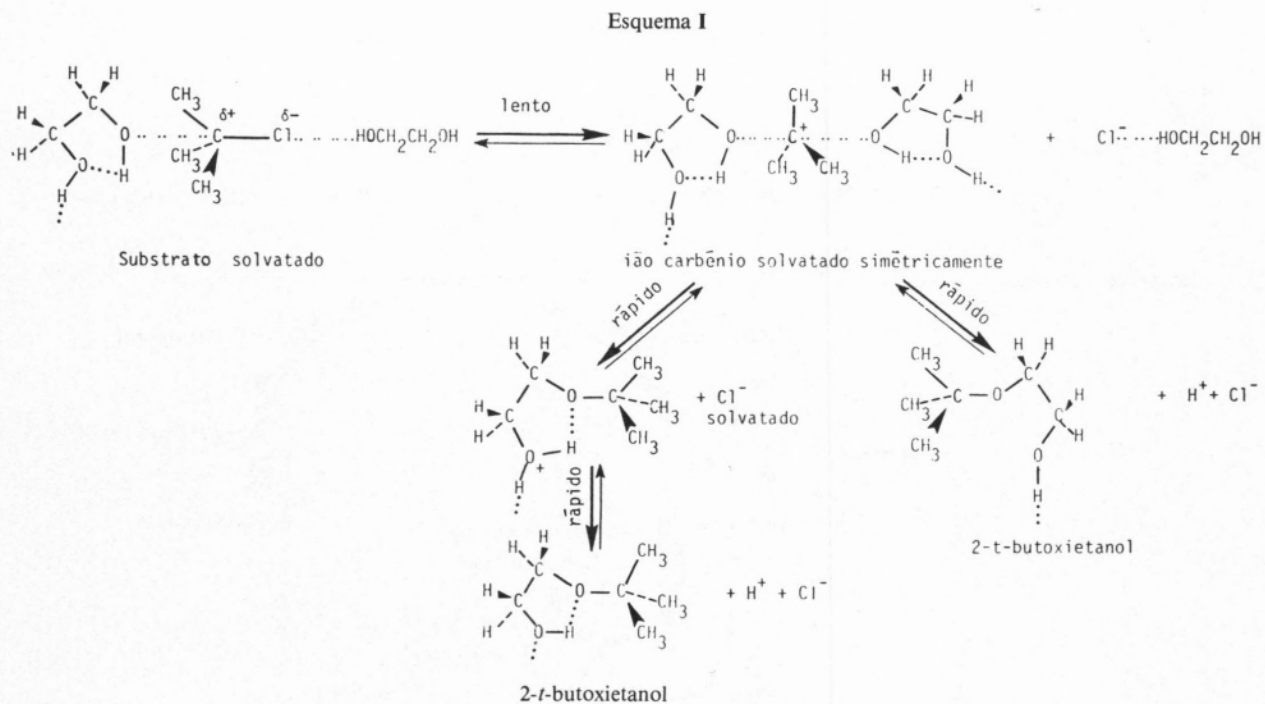


Fig. 11
Possível mecanismo para a reação de solvólise de t-BuCl em etilenoglicol

Esquema III

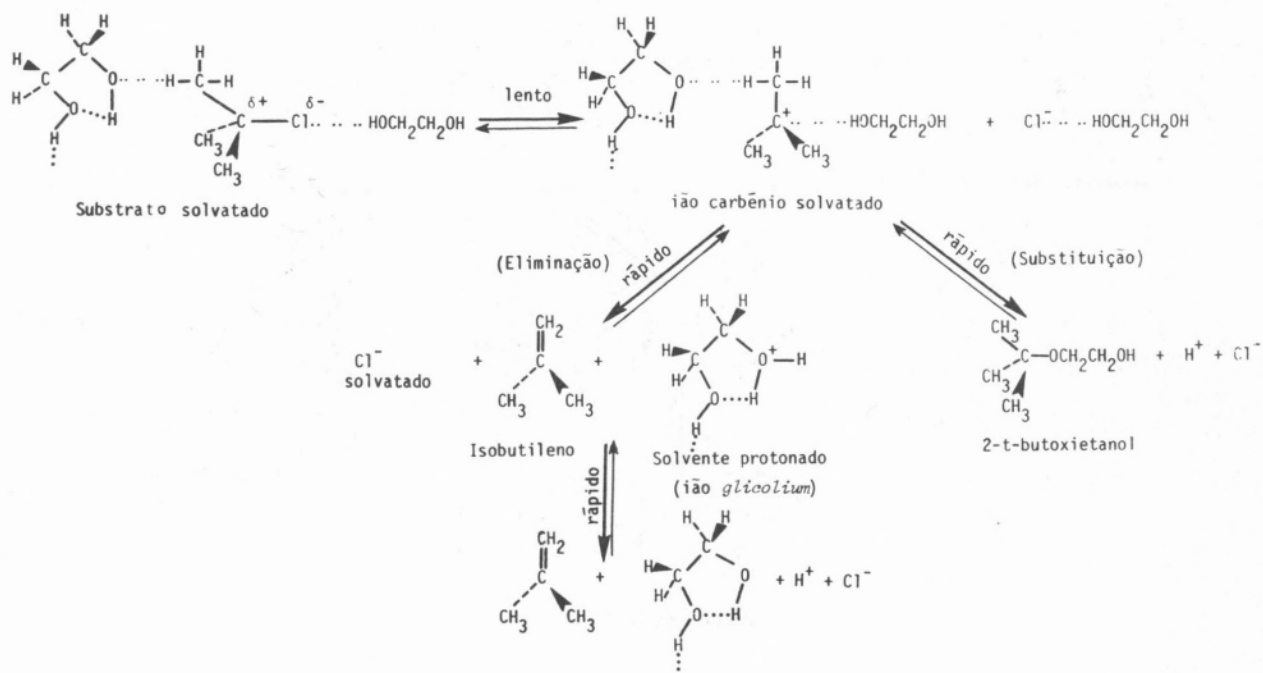


Fig. 11 (continuação)
Possível mecanismo para a reacção de solvólise de t-BuCl em etilenoglicol

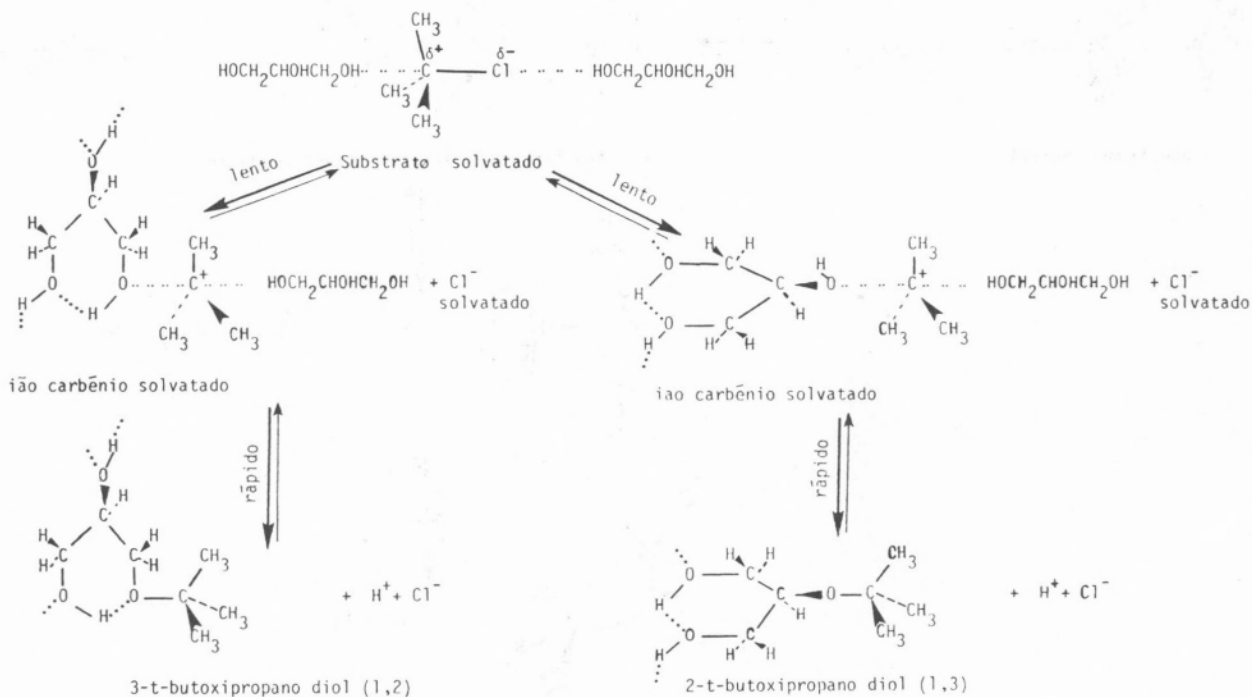


Fig. 12
Possível mecanismo para a reacção de solvólise de t-BuCl em glicerol

trans e "gauche", bem como nas características estruturais, no que respeita a ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, são também responsáveis por tais factos.

Embora o estudo cinético e termodinâmico das reacções de solvólise do cloreto de butilo terciário em etilenoglicol e em glicerol [20] mostre, claramente, os pontos de vista mecanísticos aqui apresentados, um maior desenvolvimento neste campo não é o objectivo deste trabalho.

Recebido 6.Novembro.1981

ABSTRACT

This work is a critical and general revision of the properties of ethyleneglycol and glycerol in comparison with other solvents. Physical and structural properties of these compounds are discussed and related to different reaction mechanism which take place in these solvents. Some of the results on which interpretation are here given are based on several research which have been pursued along several years by us.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. DiPAOLA, B. BELLEAU, a) *Can. J. Chem.*, **53**, 3452 (1975); b) **55**, 3825 (1977); c) **56**, 848 (1978) e referências citadas nestes artigos.
- [2] H. J. SAGE, S. J. SINGER, *Biochemistry*, **1**, 305 (1962).
- [3] D. KNETSCH, W. L. GROENEVELD, a) *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 81 (1973); b) *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 27 (1976).
- [4] B.-M. ANTTI, a) *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3984 (1972); b) **27**, 3513 (1973); c) **A29**, 76 (1975); d) **A30**, 24, 103, 405 (1976).
- [5] D. BRIGHT, G. H. W. MILBURN, M. R. TRUTER, *J. Chem. Soc. (A)*, 1582 (1971).
- [6] R. E. GIBSON, J. F. KINCAID, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 579 (1937).
- [7] R. E. GIBSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1521 (1937).
- [8] R. E. GIBSON, O. H. LOEFFLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 898, 2287 (1941).
- [9] K. K. KUNDU, M. N. DAS, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 87 (1964).
- [10] U. SEN, K. K. KUNDU, M. N. DAS, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3665 (1967).
- [11] K. K. KUNDU, D. JANA, M. N. DAS, *Electrochimica Acta*, **18**, 95 (1973).
- [12] K. BOSE, K. K. KUNDU, a) *J. C. S. Faraday Trans. I*, **73**, 284 (1977); b) *J. Sol. Chem.*, **8**, 175 (1979); c) *Can. J. Chem.*, **57**, 2470, 2476 (1979); d) *J. C. S. Perkin II*, **9**, 1208 (1979).
- [13] K. BOSE, K. DAS, A. K. DAS, K. K. KUNDU, *J. C. S. Faraday Trans I*, **74**, 1051, (1978).
- [14] A. K. DAS, K. K. KUNDU, *Indian J. Chem.*, **16A**, 467 (1978).
- [15] I. N. BASUMULLICK, K. K. KUNDU, a) *Can. J. Chem.*, **57**, 961 (1979); b) **58**, 79 (1980).
- [16] E. S. RUDAKOV, a) *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **127**, 1058 (1959); b) *Kinetika e Kataliz.*, **1**, 528 (1960); c) **3**, 18 (1962).
- [17] H. SADEK, M. S. ABU ELAMAYEM, A. S. EL KHOLY, *Suomen Kemistilehti*, **B40**, 111 (1967).
- [18] D. L. GAY, E. WHALLEY, a) *J. Phys. Chem.*, **72**, 4145 (1968); b) *Can. J. Chem.*, **48**, 2021 (1970).
- [19] E. F. CALDIN, M. W. GRANT, *J. C. S. Faraday Trans. I*, **69**, 1648 (1973).
- [20] L. M. P. C. ALBUQUERQUE, "Efeitos da Temperatura e da Pressão na Cinética de Reacções de Solvólise em Etilenoglicol e Glicerol", Tese de doutoramento, Lisboa (1979).
- [21] G. PALMER, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 89 (1948).
- [22] J. L. BEAUDOIN, *J. Chim. Phys.*, **74**, 268 (1977).
- [23] J. E. SOLOMON, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1492 (1977).
- [24] N. KOIZUMI, T. HANAI, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1496 (1956).
- [25] J. TIMMERMANS, "Physico-chemical constants of pure organic compounds", Vol. 2, Elsevier Publishing Company, New York (1965).
- [26] "Handbook of Chemistry and Physics", 56^a ed., C. R. C. Press, Inc. (1975-1976).
- [27] N. E. HILLS, W. E. VAUGHAN, A. H. PRICE, M. DAVIES, "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Van Nostrand Reinhold Company, London (1969).
- [28] R. H. STOKES, R. MILLS, "Viscosity of electrolytes and related properties", Pergamon Press, Oxford (1965).
- [29] E. L. DAVIDS, T. J. N. FINDLAY, *Aust. J. Chem.*, **20**, 1343 (1967).
- [30] E. T. FOGG, A. N. HIXSON, A. R. THOMPSON, *Analyt. Chem.*, **27**, 1609 (1955).
- [31] P. D. CRATIN, J. K. GLADDEN, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1665 (1963).
- [32] S. BRETSZNAJDEN, "Prediction of Transport and other Physical Properties of Fluids", Pergamon Press (1971).
- [33] Y. L. WANG, *Z. Physik. Chem.*, **B45**, 323 (1940).
- [34] C. P. SMITH, W. S. WALLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2261 (1932).
- [35] T. UCHIDA, Y. KURITA, N. KOIZUMI, M. KUBO, *J. Polymer Sci.*, **21**, 313 (1956).
- [36] A. GILCHRIST, J. E. EARLEY, R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, **26**, 196 (1957).
- [37] A. DADGAR, K. SCHUG, *J. Phys. Chem.*, **68**, 112 (1964).
- [38] G. AKERLOF, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4125 (1932).
- [39] P. WALDEN, *Z. Physik. Chem.*, **58**, 479 (1907).
- [40] E. F. VAN DER HELD, J. HARDEBOL, J. KALSHOVEN, *Physica*, **19**, 208 (1953).
- [41] T. LITOVITZ, R. HIGGS, R. MEISTER, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1281 (1954).
- [42] V. P. TUNGUSOV, K. P. MISHCHENKO, a) *J. Struct. Chem.*, **8**, 892 (1967); b) *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, 1585 (1965).
- [43] P. N. NIKOLAEV, I. B. RABINNOVICH, *Russ. J. Phys. Chem.*, **41**, 1179 (1967).
- [44] G. ALLEN, G. GEE, G. J. WILSON, *Polymer*, **1**, 456 (1960).
- [45] A. E. STEARN, H. EYRING, *Chem. Rev.*, **29**, 509 (1941).
- [46] C. KALIDAS, S. R. PALIT, *J. Chem. Soc.*, 3998 (1961).
- [47] J. K. GLADDEN, J. C. FANNING, *J. Phys. Chem.*, **65**, 76 (1961).
- [48] U. SEN, *J. Phys. Chem.*, **81**, 35 (1977).
- [49] K. CRICKARD, J. F. SKINNER, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2060 (1969).

- [50] A. RAY, a) *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6511 (1969); b) *Nature Lond.*, **231**, 5301 (1971).
- [51] A. RAY, G. NEMETHY, *J. Phys. Chem.*, **75**, 809 (1971).
- [52] L. RADOM, W. A. LATHAN, W. J. HEHRE, J. A. POPLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 693 (1973).
- [53] T.-K. HA, H. FREI, R. MEYER, HS. H. GUNTARD, a) *Theoret. Chim. Acta*, **34**, 277 (1974); b) *Chem. Phys.*, **25**, 271 (1977).
- [54] J. AJMLOF, H. STYMNE, *Chem. Phys. Letters*, **33**, 118 (1975).
- [55] F. PODO, G. NEMETHY, P. I. INDOVINA, L. RADICS, V. VITI, *Mol. Phys.*, **27**, 521 e 541 (1974).
- [56] K. M. MARSTOKK, H. MOLLENDAL, *J. Mol. Struct.*, **22**, 301 (1974).
- [57] E. WALDER, A. BAUDER, HS. H. GUNTARD, *Chem. Phys.*, **51**, 223 (1980).
- [58] A. R. TOURKY, H. A. RIZK, I. M. ELANWAR, *Z. Physik. Chem. Frankfurt*, **31**, 161 (1962).
- [59] R. J. ABRAHAM, K. G. R. PACHLER, *Mol. Phys.*, **7**, 165 (1963).
- [60] T. YONEZAWA, H. SAITÔ, S. MATSUKA, K. FUKUI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1431 (1965).
- [61] K. G. R. PACHLER, P. L. WESSELS, *J. Mol. Struct.*, **6**, 471 (1970).
- [62] L. P. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952).
- [63] Y. KURODA, M. KUBO, *J. Polymer Sci.*, **26**, 323 (1957).
- [64] P. Y. KRUEGER, H. D. METTEE, *J. Mol. Spectrosc.*, **18**, 131 (1965).
- [65] P. BUCKLEY, P. A. GUIGUÈRE, *Can. J. Chem.*, **45**, 397 (1967).
- [66] K. KRISHNAN, R. S. KRISHNAN, *Proc. Indian Acad. Sci. Section A*, **64**, 111 (1966).
- [67] M. SCHWARTZ, *Spectrochimica Acta*, **33A**, 1025 (1977).
- [68] P. PMETTIANGKURA, S. HO, M. SCHWARTZ, *Spectroscopy Letters*, **12**, 679 (1979).
- [69] U. KANBAYASHI, N. NUKADA, *Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.)*, **84**, 297 (1963).
- [70] O. BASTIANSEN, *Acta Chem. Scand.*, **2**, 415 (1949).
- [71] A. MIYAKE, a) *J. Polymer Sci.*, **38**, 497 (1959); b) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1381 (1959).
- [72] H. F. WHITE, C. M. LOVELL, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 369 (1959).
- [73] H. MATSUURA, T. MIYAZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 85 (1967).
- [74] H. MATSUURA, M. HIRAISHI, T. MIYAZAWA, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 2299 (1972).
- [75] L. H. THOMAS, R. MEATYARD, *J. Chem. Soc. (A)*, 92 (1966).
- [76] A. KUDRYAVTSEV, V. I. ERMAKOV, P. A. ZAGORETS, *J. Struct. Chem.*, **15**, 120 (1974).
- [77] P. W. DRAKE, R. MEISTER, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3046 (1971).
- [78] L. J. BURNETT, S. B. W. ROEDER, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2420 (1974).
- [79] L. J. BURNETT, J. F. HARMON, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1293 (1972).
- [80] D. J. TOMLINSON, *Mol. Phys.*, **25**, 735 (1972).
- [81] R. B. FIORITO, R. MEISTER, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4605 (1972).
- [82] G. E. JR. McDUFFIE, T. A. LITOVITZ, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1699 (1962).
- [83] D. W. DAVIDSON, R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484 (1951).
- [84] K. E. LARSSON, U. DAHLBORG, *Physica*, **30**, 1561 (1964).
- [85] S. WINSTEIN, E. CLIPINGER, A. H. FAINBERG, R. HECK, G. C. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).
- [86] D. J. RABER, R. C. BINGHAM, J. M. HARRIS, J. L. FRY, P. V. R. SCHLEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5977 (1970).
- [87] D. J. RABER, J. M. HARRIS, P. V. T. SCHLEYER, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", Vol. 2, pág. 247, Ed. M. Szwarc, John Wiley, New York (1974).
- [88] T. W. BENTLEY, P. V. R. SCHLEYER, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 14, pág. 1, Ed. V. Gold, Academic Press, London (1977).
- [89] M. H. ABRAHAM, a) *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1343 (1972); b) 1893 (1973); c) "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. 11, pág. 1, Ed. A. Streitwieser, e R. W. Taft, Interscience, John Wiley, New York (1974).
- [90] V. J. SHINER, W. DOWD, R. D. FISHER, S. R. HARTSHORN, M. A. KESSICK, L. MILAKOFSKY, M. W. RAPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4838 (1969).
- [91] T. W. BENTLEY, C. T. BOWEN, W. PARKER, C. I. F. WATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2486 (1979).
- [92] V. I. VIGDOROVICH, I. I. GORELKIN, *J. Appl. Chem. USSR-New York*, **46**(3), 597 (1973).
- [93] J. J. M. RAMOS, J. REISSE, M. H. ABRAHAM, *Can. J. Chem.*, **57**, 500 (1979).

