

*Revista  
Portuguesa  
de  
Química*

Editada pela  
SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA  
E FÍSICA



VOL. III

MARÇO 1961

N.º 1

# Revista Portuguesa de Química

Editada por

Sociedade Portuguesa de Química e Física

em continuação da

Revista de Química Pura e Aplicada

FUNDADA POR FERREIRA DA SILVA

Director: A. Herculano de Carvalho

Editor: J. Oliveira Cabral

VOL. III

MARÇO DE 1961

N.º 1

## Índice:

### Secção A:

UTILIZAÇÃO DAS LENHITES COMO PERMUTADORAS DE IÕES — *M. Lusá Martins* 3

EVOLUÇÃO DA RADIOACTIVIDADE DA ÁGUA DE ALGUMAS CHUVAS — *Branca Edmée Marques, Maria Regina Grade e César Nunes Viana ...* 9

### Secção C:

A DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DO ALUMÍNIO — *Maria Cristina Moreira de Almeida e Carlos Moura Polido ... .. .* 31

### Secção D:

PROGRESSOS RECENTES DOS MÉTODOS DE MIGRAÇÃO DIFERENCIAL APLICADOS À QUÍMICA INORGÂNICA — *R. Guedes de Carvalho ... .. .* 41

*Revista  
Portuguesa  
de  
Química*

Editada pela  
SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA  
E FÍSICA



VOL. III

MARÇO 1961

N.º 1



## UTILIZAÇÃO DAS LENHITES COMO PERMUTADORAS DE IÕES

M. LUSA MARTINS

*Centro de Estudos de Física da Comissão de Estudos da Energia Nuclear  
Lisboa*

Recebido em 6 de Dezembro de 1960

### RESUMO

No nosso trabalho estudamos as propriedades trocadoras de iões das lenhites, em função do pH. Temos utilizado, no nosso estudo, lenhites provenientes das Minas de Rio Maior, tratadas com ácido clorídrico e elevadas a pH conveniente.

Nos ensaios realizados, verificámos que o poder de troca aumenta para valores crescentes do pH.

### 1 — INTRODUÇÃO

Nas instalações nucleares, surge muitas vezes o problema de dar conveniente destino aos efluentes radioactivos que não podem ser lançados nos esgotos, e que muitas vezes são suficientemente volumosos, para poderem ser armazenados até se verificar a suficiente perda de actividade. Tratamentos químicos de várias ordens têm sido propostos com o objectivo de resolver esta questão, baseando-se muitas vezes em precipitações de que resultam precipitados flocculentos capazes de fazer um arrastamento do material dissolvido.

A fixação das substâncias dissolvidas, em suportes sólidos, que não sejam os precipitados flocculentos foi igualmente tentada, por exemplo com a incorporação em material silícico, por fusão [1, 2].

A troca iónica foi igualmente tentada, pensando-se, naturalmente, utilizar outras substâncias que não as resinas sintéticas em vista do seu elevado preço. As argilas naturais [3, 4] e a vermiculite [5] foram empregadas. Os volumes de materiais a armazenar, para perda

de actividade, eram ainda bastante grandes, tendo-se procurado utilizar substâncias com propriedades trocadoras de iões que fossem susceptíveis de sofrer uma redução posterior de volume. Neste caso encontram-se os carvões naturais [6, 7, 8, 9] que podem posteriormente ser incenerados.

Neste trabalho apresentam-se os primeiros resultados obtidos em lenhites portuguesas de Rio Maior, utilizadas como trocadoras de iões, com vista à sua possível utilização com este ou outros objectivos.

## 2 — PREPARAÇÃO DE COLUNAS

As lenhites (\*) chegam ao laboratório com o aspecto de carvão grosseiramente moído, apresentando um elevado teor em humidade. O primeiro tratamento efectuado consiste em secá-la, na estufa, em cápsulas de porcelana, durante a noite, a 100 °C. Este tratamento além da secagem permite aumentar a capacidade trocadora da resina [9].

Uma vez seca a lenhite e triturada num almofariz é peneirada, aproveitando-se a fracção entre 80 e 120 mesh.

O carvão pulverizado e seleccionado desta forma é molhado com água destilada e centrifugado para expulsar o ar oculto a 3.000 r. p. m. durante o tempo necessário para que se deixe de observar bolhas de gás no líquido sobrenadante, sendo em seguida fervido para evitar o desenvolvimento de colónias durante a utilização das colunas.

O enchimento das colunas faz-se empregando carvão triturado em forma de suspensão, e utilizando o volume total de cerca de 30 ml. No fundo da coluna usa-se a lã de vidro.

As colunas são tratadas com ClH 0,1 N para as levar à forma hidrogeniónica e eliminar os iões metálicos contidos no carvão, em particular o ião férrico. Verificamos que passados 500 ml da solução o líquido efluente deixa de dar reacção com o SCNK. Passamos em todas as colunas 1 l da solução 0,1 N. A coluna é depois lavada com 500 ml de água destilada e levado ao pH conveniente.

Para valores de pH de 1 a 6 as colunas são simplesmente tratadas com uma solução com o mesmo pH até que o líquido de saída apresente o valor de pH desejado. Para meios mais alcalinos é necessário desmontar a coluna depois do tratamento anteriormente descrito e proceder-se a repetidos ciclos de aquecimento com solução de OH Na e arrefecimento brusco, com agitação nas duas operações. Ao proceder ao enchimento verifica-se que o volume ocupado por determinado peso de carvão varia com o pH do meio.

---

(\*) As lenhites foram fornecidas pela Empresa Industrial Carbonífera Electrotécnica (Minas de Rio Maior).

O estudo quantitativo desta variação é feito da seguinte forma: prepara-se a coluna, da forma atrás descrita, medindo o volume ocupado pela camada de carvão. Este é depois retirado e seco até peso constante, em cápsulas de porcelana taradas.

A variação observada está representada no quadro da fig. 1.

O volume específico da camada de carvão varia lentamente até pH 6, dando-se depois uma subida muito rápida que se acentua à medida que o pH aumenta.

Com as colunas de lenhite estudam-se as respectivas curvas de saturação para soluções, contendo  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{90}\text{Y}$  em equilíbrio radioactivo em função do pH do meio.

O volume de soluto radioactivo utilizado, contendo cerca de  $3\ \mu\text{c}$  sem arrastador, é, em cada experiência, de 3 l, o qual é passado através da coluna.

O líquido coloca-se numa ampola de decantação ligado à coluna por um tubo de borracha e põe-se a uma altura tal que a velocidade de escoamento seja de 3 ml/m.

O efluente é recolhido em fracções de 10 ml cuja actividade se mede num tubo G. M. para líquidos tipo M 6 M, associado a um conjunto de contagem convencional.

### 3 — RESULTADOS

Os resultados das medidas da actividade efectuadas nos líquidos efluentes estão registados no gráfico da fig. 2. A actividade apresenta-se como percentagem da actividade contida no mesmo volume da solução original.

As colunas ficam rapidamente exaustas para valores de pH muito baixos (1 e 2), aumentando a fixação à medida que o pH aumenta, fixando a totalidade da substância radioactiva utilizada, para valores de pH iguais ou superiores a 5 nas experiências que efectuámos.

Na fig. 3 representa-se a curva que traduz a percentagem total da actividade fixada, da solução empregada, em função do pH.

Esta curva dá uma ideia ainda mais exacta deste facto.

A Medida da actividade das soluções incide sobre as partículas  $\beta$  do  $^{90}\text{Y}$  muito mais inérgicas do que do  $^{90}\text{Sr}$  as quais são absorvidas pelas paredes do contador. Verifica-se que as soluções ao saírem da coluna não se encontram em equilíbrio, havendo em certos casos predominio do  $^{90}\text{Sr}$  e noutras do  $^{90}\text{Y}$ . O pH do meio não só altera a capacidade trocadora das lenhites como também modifica a respectiva selectividade quanto aos iões de Sr e Y. Para valores baixos de pH o  $^{90}\text{Y}$  é mais retido que o  $^{90}\text{Sr}$  ao passo que, para valores altos tudo se passa na forma inversa. Este assunto pode ser de interesse para a separação dos dois radioelementos e ser objecto de estudo posterior.

**4 — CONCLUSÃO**

Os resultados obtidos mostram que as lenhites estudadas apresentam certa capacidade trocadora de iões que se revela muito sensível aos valores de pH. Outros aspectos da questão devem ser igualmente estudados para se verificar em que medida a capacidade trocadora das lenhites poderá ser aumentada, tendo, no entanto, revelado já como é susceptível de ser utilizado para fins de descontaminação de substâncias em solução.

**R É S U M É**

Nous avons étudié les propriétés d'échange d'ions des lignites en fonction du pH. Dans notre étude, nous avons utilisé de lignites provenant des Mines de Rio Maior, traitées avec acide chloridrique et conduites à pH convenable.

Nous avons vérifié, par les essais réalisés, que la capacité d'échange augmente à des valeurs croissantes de pH.

**S U M M A R Y**

We have studied ion exchange properties of lignite as a function of the pH. Lignites from the Mines of Rio Maior have been used after a treatment with hydrochloric acid and then fixed at convenient pH. We have observed in our experiments that the ionic exchange power increased with increasing values of the pH.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] WHITE, J. M. e LAHAIE, G. — *CRCE*, 591 (1955).
- [2] DURHAM, R. W. e WATSON, L. C. — *IV M. K. Canada Technical Conference*, U. K./c/4/113 (1955).
- [3] HATCH, L. P. e REGAN, W. H. — *U. N. Atomic Energy Conference*, **8**, P/12 (1955).
- [4] CERRAI, E. e SCARONI, A. — *Energia Nuclear*, **7**, 253 (1960).
- [5] SEEDHOUSE, K. G., MONAHAN, J. e WALLIS, G. — *AERE-ES/R*, 2220 (1958).
- [6] DEJONGHE, P., VAN DE VAORDE, N. e D'HONR, M. — *Centre d'Étude de l'Énergie Nucleaire*, Bruxelles, R. 1406 (1957).
- [7] DEJONGHE, P., BALTSLI, L. e MOSSELMANS, G. — *U. N. Atomic Energy Conference*, **15** P/1676 (1958).
- [8] BALTSLE, L. H. e DEJONGHE, P. — *Centre d'Étude de l'Énergie Nucleaire*, Bruxelles — R. 1563 (1959).
- [9] SEITZ, D. S., F. L. e DUNBAR, R. E. — *Ind. Energ. Chem.*, **52**, 313 (1960).

## EVOLUÇÃO DA RADIOACTIVIDADE DA ÁGUA DE ALGUMAS CHUVAS

(Quarta informação sobre as precipitações atmosféricas)

BRANCA EDMÉE MARQUES, MARIA REGINA GRADE  
e CÉSAR NUNES VIANA

*Centro de Estudos de Radioquímica (Fac. de Ciências de Lisboa),  
da Comissão de Estudos da Energia Nuclear*

Recebido em 7-1-1961

A explosão de bombas nucleares experimentais, e o funcionamento de reactores de estudo e industriais, fazem aparecer, no ar e nos cursos de água, radionuclídeos de períodos mais ou menos longos e de radiação de mui diversas durezas.

É de desejar, e é de crer, que a frequência das explosões atómicas vá diminuindo até se anular. Mas o perigo das contaminações radioactivas não desaparecerá, visto crescer constantemente o número de reactores nucleares em funcionamento nos diferentes países, e aumentar o número de aplicações dos radionuclídeos.

Há pois necessidade de determinar amiudadamente a radioactividade das precipitações atmosféricas, e a da água dos rios ou das ribeiras, que recebam desperdícios radioactivos de quaisquer procedências.

Todavia, o valor global da radioactividade, que se encontre, não corresponde a uma indicação do verdadeiro grau de perigo que essa radioactividade poderá representar para as populações, mesmo quando derivada de concentrações ínfimas de radionuclídeos. Há que atender-se a uma série de factores, tais como a natureza do radiação emitido, os períodos de semi-transformação radioactiva dos elementos presentes, o período biológico desses nuclídeos, o seu coeficiente de assimilação no organismo, e ainda o grau de dispersão com que eles entrem no corpo humano.

Em suma, a avaliação do grau de perigo, de uma contaminação radioactiva, é deveras complexa e abrange muitos problemas importantes, contando-se, entre os primaciais, os da identificação e do doseamento de cada um dos constituintes das misturas de muitos

radionuclídeos, que em regra não estão ligados por quaisquer relações de descendência.

Não vamos aqui enumerar as dificuldades que se encontram ao querer fazer a referida identificação; nem aquelas que se tornou indispensável vencer para que fossem comparáveis, e significativos, os resultados das medições do radiação beta, concernentes a diferentes colheitas. Recordemos apenas que  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  microcuries/ml de água ( $4 \times 10^{-10}$   $\mu\text{C/ml}$  para o rádio;  $2 \times 10^{-8}$   $\mu\text{C/ml}$  para o Sr-90; etc.) representam ordens de grandeza do limite máximo [1] fixado para a maior parte dos radioelementos, nas águas, pelas «Instituições» encarregadas de velar pela segurança das populações.

Desde há anos que, no Centro de Estudos de Radioquímica de Lisboa (C. E. E. N., do Instituto de Alta Cultura), nos dedicamos a estudos que se integram num vastíssimo plano de trabalhos sobre a «*Poluição Radioactiva das Águas*». Os estudos foram-nos incumbidos pela Comissão de Estudos da Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura, e estão íntima e directamente relacionados com os não menos importantes problemas da *Deposição dos Desperdícios Radioactivos* da indústria nuclear.

Pelo que respeita à radioactividade arrastada pela água das chuvas caídas sobre Lisboa, já é considerável a soma de resultados que até agora reunimos no Centro de Estudos de Radioquímica de Lisboa; sobre a radioactividade da água do rio Tejo, também os estamos sistematicamente recolhendo.

Já em 1958 demos duas informações [2, 3] concernentes a chuvas caídas até ao mês de Abril desse ano; mais tarde apresentámos [4] resultados que abrangeram trabalhos feitos até Novembro de 1960.

Agora, depois de seguidos, durante cerca de dois anos e meio, os decréscimos radioactivos de diversas preparações, voltamos a considerar um período de chuvas muito radioactivas — o de Fevereiro a Julho de 1958 —, que nos proporcionou realizações laboratoriais de grande interesse.

As chuvas do dito período, assim como muitas outras que precedentemente estudámos [2, 3] desde Outubro de 1957, revelaram-se de um nível radioactivo por vezes muito superior àquele que é vulgar na região de Lisboa (até umas 150 vezes maior) e, desde logo conjecturámos que o facto seria devido às frequentes experiências de deflagração nuclear, efectuadas nessas épocas pela América do Norte e pela Rússia. Por isso, 20 amostras de água, de diferentes dias desse período — Fevereiro a Julho de 1958 — foram quimicamente tratadas com o maior cuidado e até agora radiométricamente estudadas.

*PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS*

Às 10 horas de cada dia, recolhemos a água da chuva que, nas últimas 24 horas, tinha caído em largos recipientes de polietileno, colocados ao centro de um amplo espaço ajardinado, desprovido de árvores, e a uns dois metros acima do nível do solo. Deste modo a água atingiu os ditos recipientes sem ter transitado por telhados, vegetação, ou quaisquer outros objectos, e sem haver recebido projecções de matéria do solo.

O insolúvel, correspondente a um volume conhecido de cada amostra, foi separado por filtração, a pressão reduzida, por um dispositivo especialmente para isso construído, e em condições que asseguraram uma distribuição uniforme por uma dada área, e sem se modificar a granulação das poeiras veiculadas da atmosfera. Depois de seco esse resíduo, e de achada a sua massa, passou-se à medição da intensidade do radiamento beta e gama por ele emitido. Periódicamente, tornamos a fazer esta última avaliação, no objectivo de determinar o andamento da curva do decréscimo radioactivo do conjunto de núclídeos existentes em cada um dos insolúveis.

No gráfico *1 a* podem ser observadas algumas dessas curvas de decréscimo. Assim, o resíduo 39, correspondente a uma colheita de 28 de Março de 1958, dá períodos médios da ordem das 100 horas e dos 26 dias, respectivamente para 3 e para 30 dias após a colheita da água, e um período médio de uns 245 dias a partir de 65 dias depois daquele momento. Com o resíduo 44, de uma colheita de 14 de Abril de 1958, encontrámos um pequeno período da ordem das 18 horas, outro da ordem dos 28 dias, respectivamente para uns 3 e para uns 16 dias após a data da colheita, e um longo período médio de 198 dias, a partir de 60 dias depois do 14 de Abril de 1958. Semelhante é o andamento geral das curvas traçadas na figura *1 a*, pelo menos na parte respeitante aos períodos mais longos; e resultados idênticos se obtiveram com muitas outras amostras.

Em todos estes casos fizemos também a análise do radiamento beta, pelo conhecido processo da absorção devido a Feather [5] e encontramos quase sempre três grupos de energias. Como se mostra pela figura *2 a*, esses grupos foram 3,7, 1,5 e 0,3 MeV para uma primeira determinação feita com o resíduo 39, cerca de 20 dias após a colheita da água. Passados 9 meses, ou seja, uns 310 dias depois da data de colheita, uma outra determinação das energias do radiamento beta emitido pelo mesmo resíduo 39, deu os valores 3,6, 1,1 e 0,3 MeV, como pode observar-se pelo exame da fig. *2 b*.

Decorridos mais de 2 anos, uma terceira determinação do radiamento beta, feita pelo mesmo processo já referido, deu aproximadamente os mesmos valores.

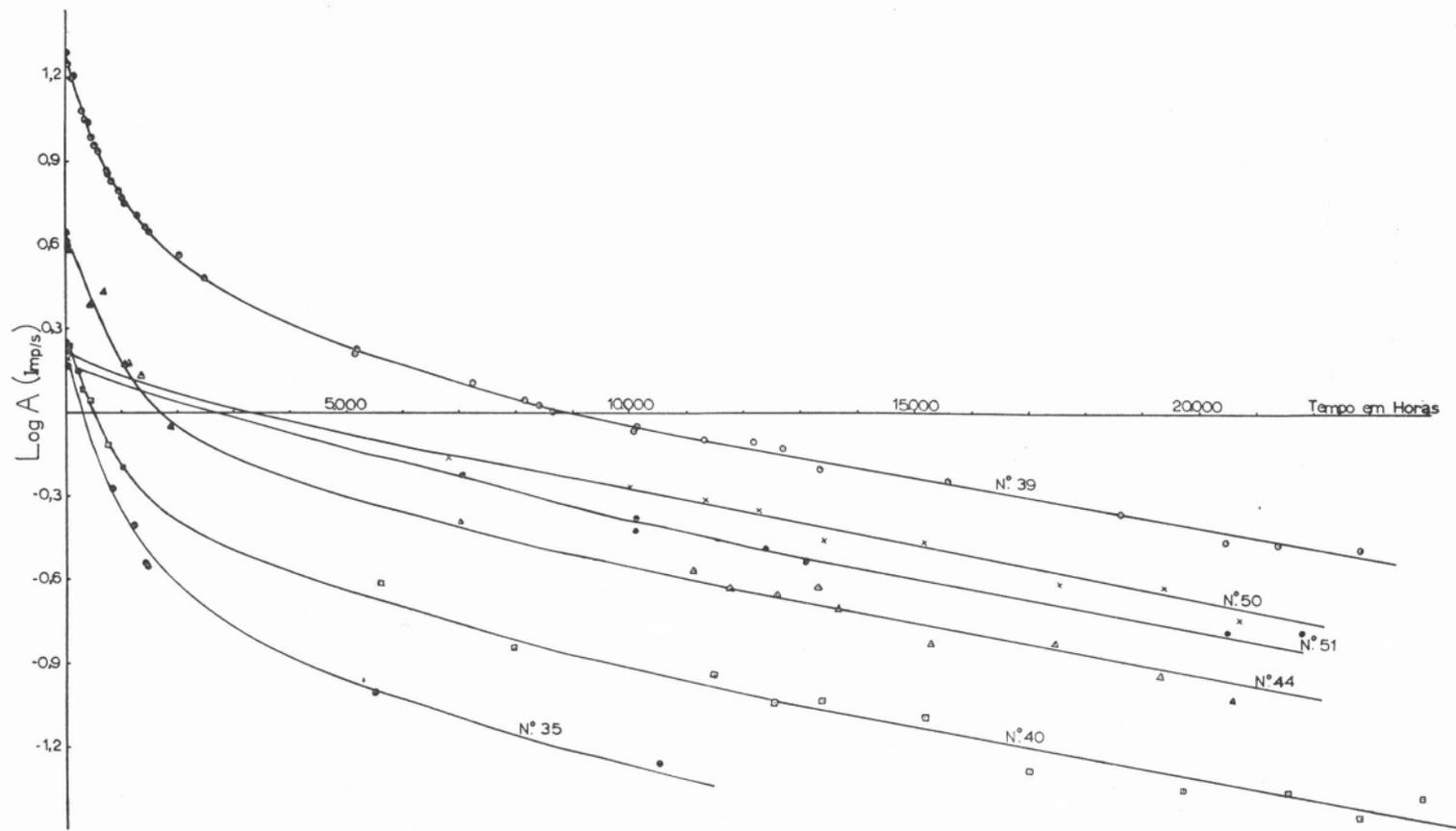


FIG. 1a

Curvas de decréscimo de alguns insolúveis de água das chuvas

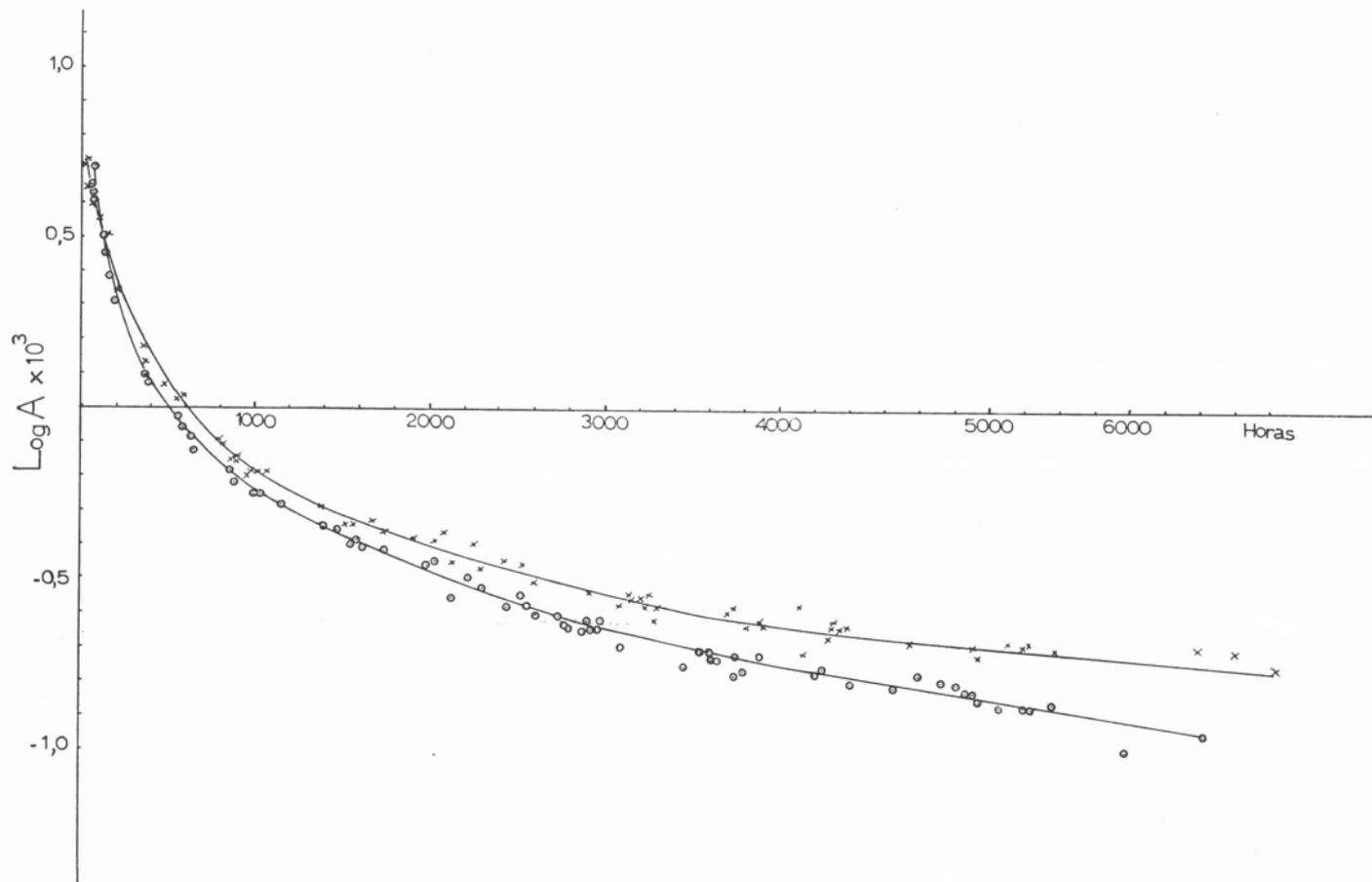


FIG. 1b

Curvas de decréscimo do primeiro precipitado de sulfuretos (xxx) e do primeiro precipitado de hidróxidos (o); colheita n.º 35

\*

A evolução da radioatividade de qualquer mistura desconhecida de numerosos radionuclídeos é sempre difícil de interpretar, mesmo quando eles estejam ligados por laços de descendência. Apenas podemos assegurar [6] que a variação, em função do tempo, da radioatividade de  $n$  nuclídeos, de constantes de desintegração  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_n$  é traduzida por uma equação da forma:

$$c_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + c_n e^{-\lambda_n t}$$

onde  $t$  é o tempo, e  $c_1, c_2 \dots c_n$  são coeficientes positivos ou negativos no caso de elementos em filiação, e sempre positivos no de elementos independentes entre si.

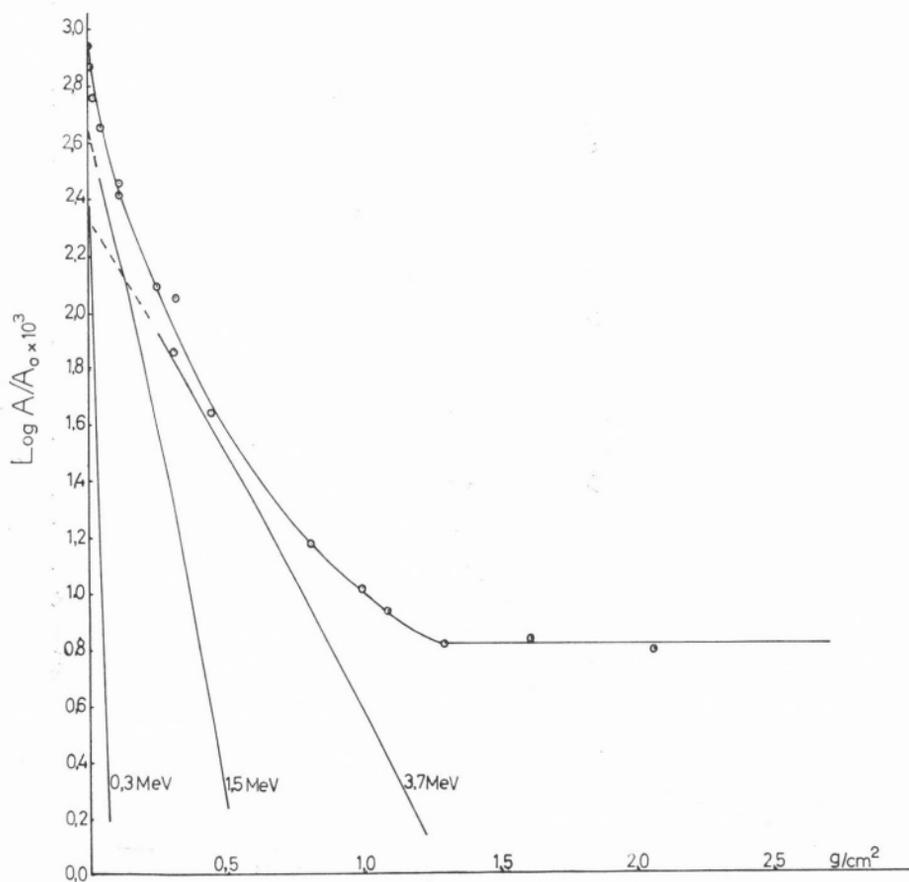


FIG. 2a

1.ª Curva de absorção do insolúvel na água; colheita n.º 39

Mas podemos momentaneamente admitir que num dos resíduos estudados longamente, no de marcação 39 por exemplo, de começo somente havia o depósito activo de evolução rápida do Rn-222; a intensidade do radiamento beta desse resíduo, no tempo zero (hora de colheita da água) seria praticamente devida ao Pb-214 (RaB) e ao Bi-214 (RaC), respectivamente de períodos 26,8 e 19,7 minutos.

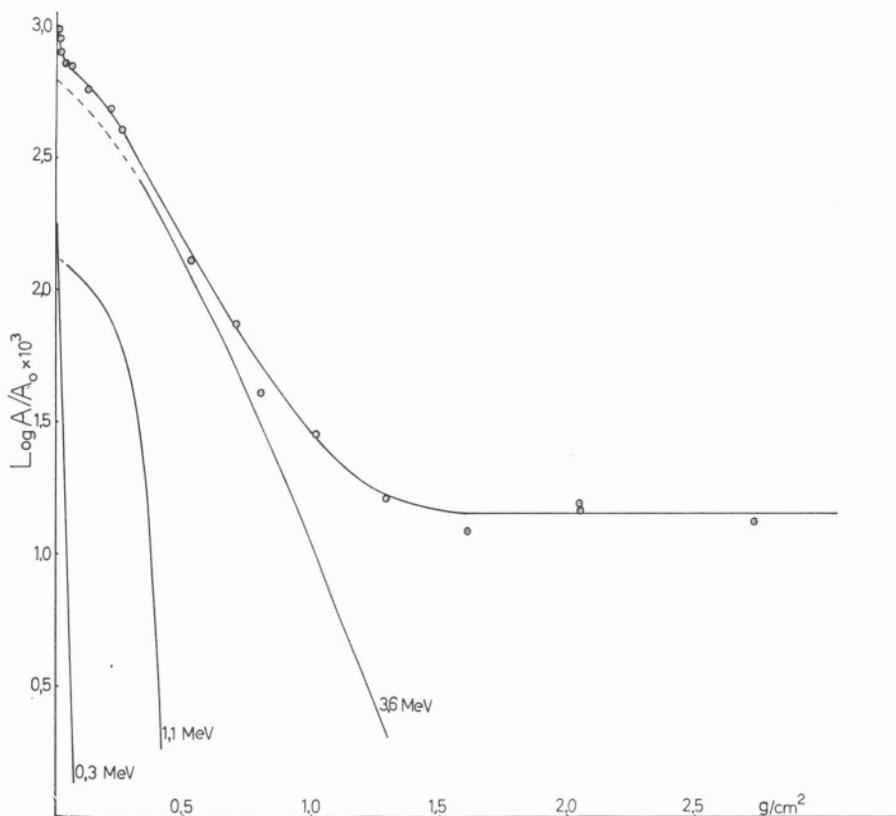


FIG. 2b

2.ª Curva de absorção do insolúvel na água; colheita n.º 39

Dados os níveis de radioactividade que estão em causa, bastará um cálculo simples para se reconhecer que umas 8 a 10 horas depois do momento da colheita da água já o número de impulsos/segundo, provocado por aqueles elementos, seria da ordem de grandeza do «fundo» encontrado com os tubos Geiger actualmente em uso no

Centro de Estudos de Radioquímica de Lisboa. O radiamento beta, medido a partir de umas 8 horas depois do momento de colheita da água, seria então proveniente quase sòmente do sistema «Pb-210 (RaD) — Bi-210 (RaE)».

Ora, esta conclusão é inverosímil, por ser pouco duro o radiamento beta destes elementos (0,026 MeV e 1,17 MeV respectivamente para o Pb-210 e Bi-210). Como acima dissemos, 20 dias após a colheita da água encontramos um valor de 3,7 MeV (energia máxima); e 310 dias mais tarde o radiamento beta dessa preparação mantinha as mesmas características.

P. R. Stout, G. B. Jones e C. C. Delwiche [7], em 1956, afirmavam que os imediatos descendentes do Rn-220 (Tn) contribuem, em apreciável quantidade, para a radioactividade atmosférica; e assim apoiaram antigas conclusões apresentadas em 1907 por G. A. Blanc [8], e segundo as quais a quantidade de Rn-220 poderia atingir elevados valores na atmosfera.

Pelo contrário, em 1952, M. H. Wilkening [9] admite que, na atmosfera normal, o Rn-220 existe numa quantidade que apenas anda pelos 5 % da quantidade de Rn-222. F. Barreira e M. Larangeira [10] e F. Barreira e J. M. Machado [11], em 1955 e em 1959, atribuem a radioactividade atmosférica quase exclusivamente aos descendentes de evolução rápida do Rn-222.

Apoiando-nos nos resultados das determinações experimentais de Stout, Jones e Delwiche, acima referidas, admitamos que a contribuição dos descendentes do Rn-220 chegue a atingir os 50 % da radioactividade atmosférica que foi medida. Supunhamos ainda que, no tempo zero, o radiamento beta do resíduo 39 provinha unicamente dos descendentes do Rn-222 e do Rn-220. Passados uns seis dias, o radiamento beta do resíduo 39 teria atingido um nível idêntico ao do «fundo» dos tubos detectores, facto esse que inibiria a análise das energias do radiamento, pelos processos que utilizamos no Centro de Estudos de Radioquímica.

Como já acima dissemos, a primeira determinação das energias do radiamento beta do resíduo 39 teve lugar 20 dias depois da data de colheita da água e, numa segunda avaliação, realizada 310 dias depois, tornou a ser encontrado um grupo de grande energia: 3,6 MeV (fig. 2 b). E, decorridos cerca de 3 anos, mais precisamente 1040 dias, persiste um radiamento beta de energia máxima de 3,6 MeV.

Os resíduos de todas as chuvas caídas na região de Lisboa, entre Fevereiro e Julho de 1958, deram resultados gerais análogos, e parece-nos que, em conjunto, estes resultados constituem uma suficiente prova da existência, nessas chuvas, de radionuclídeos estranhos às séries naturais.

Igualmente nos parece que os níveis da radioactividade, particularmente elevados no mencionado período, assim como em alguns

outros que o precederam, só por si, já são valiosos indicadores de uma possível poluição em escala mundial, embora esses níveis não atingissem em Portugal valor de manifesto perigo para os seres humanos.

Exceptuando as chuvas dos primeiros dias de Abril de 1960, podemos dizer que a radioactividade de alguns insolúveis das águas de 1958 foi cerca de 50 vezes superior à dos mais activos insolúveis encontrados nas chuvas de 1960, e cerca de 150 vezes superior ao valor médio achado com os insolúveis das chuvas deste último ano.

É evidente que determinando períodos médios de decréscimo, e energias máximas de transições beta, não chegaremos a identificar nem totalmente, nem com inteira segurança muitos dos radionuclídeos existentes em cada preparação. Fica incógnita a distribuição, em energia, até esses máximos valores, a qual só poderá ser obtida por técnicas de espectrometria nuclear.

Porém, o conhecimento das energias das diversas transições também não nos facultará a solução completa do problema. Haverá sempre que determinar a natureza química dos nuclídeos, visto transições diferentes poderem corresponder a emissões de radiação com energias muito semelhantes.

Por isto, e tentando avançar no sentido próprio, dedicamos uma particular atenção ao estudo da radioactividade solúvel na água de cada uma das colheitas que efectuámos.

Depois de separadas as poeiras por filtração, como já acima foi dito, operamos por maneira a distribuir os nuclídeos, contidos em cada litro de água, por quatro grupos químico-analíticos, acompanhando chumbo mais bismuto, lantânio ou ferro, bário e céσιο, a servirem-lhes de arrastadores.

Seguindo as regras clássicas, fizemos aparecer sucessivamente sulfuretos (1.<sup>a</sup>, 2.<sup>a</sup> e por vezes 3.<sup>a</sup> precipitações), hidróxidos (1.<sup>a</sup> e 2.<sup>a</sup> precipitações), sulfatos (duas precipitações) e cloretos, cujas radioactividades passaram a ser medidas a intervalos pré-determinados, e durante muitos meses.

Para o trabalho químico estabelecemos as condições necessárias para se obter sempre igual massa de precipitado de cada uma das designações químicas, e para que essa massa fosse a menor possível. Assim se procedeu para tornar directamente comparáveis os resultados das medições da radioactividade dos sulfuretos, precipitados a partir de diferentes amostras de água e, por outro lado, os dos hidróxidos, dos sulfatos, etc.

Na figura 1 b, concernente à colheita N.º 35, de 24 de Março de 1958, indicamos lado a lado as curvas de decréscimo radioactivo beta do 1.º sulfureto e do 1.º hidróxido de lantânio. Como pode ser verificado, nos primeiros dias após a colheita da água, há um decréscimo muito rápido, tanto nos sulfuretos como nos hidróxidos. Depois, o

andamento das curvas é menos abrupto e, a uns 5 meses depois da colheita, encontram-se os períodos médios de uns 320 dias e de uns 170 dias, respectivamente no sulfureto e no hidróxido de lantânio. Na primeira semana, após o momento de referência, encontramos períodos médios de 18 horas e de 20 horas respectivamente nos sulfuretos e no hidróxido; depois, períodos de 7 dias nos sulfuretos e 58 dias no hidróxido; decorrido um mês passamos a encontrar períodos médios de 30 dias nos sulfuretos e de 24 dias no hidróxido; e depois os períodos que mais acima indicamos.

Para o decréscimo radioactivo muito rápido, verificado nos primeiros dias, no precipitado de sulfureto de chumbo e sulfureto de bismuto, contribuirão os descendentes de evolução rápida do Rn-222

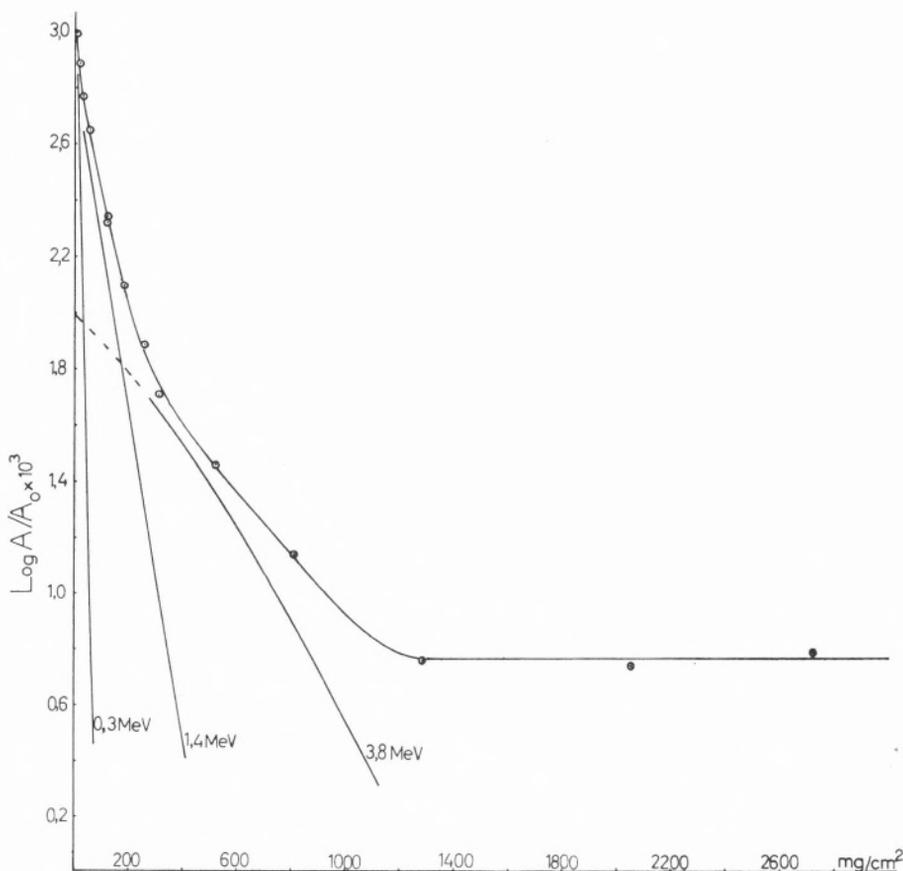


FIG. 3a

1.ª Curva de absorção dos sulfuretos; colheita n.º 35

e do Rn-220. Além desses nuclídeos, a mistura deverá conter Pb-210 e Bi-210, em parte gerados no próprio precipitado de sulfuretos e em parte directamente arrastados da atmosfera; mas, além destes nuclídeos há com certeza ainda outros, alheios às séries naturais de radioelementos.

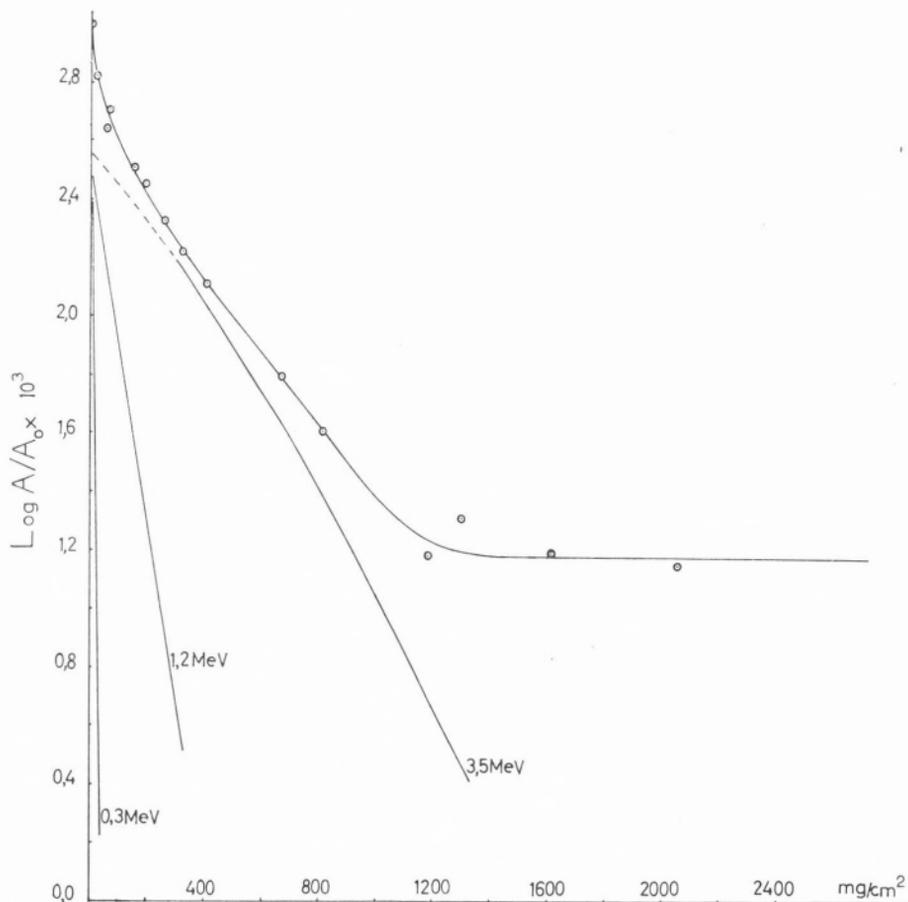


FIG. 3b

2.ª Curva de absorção dos sulfuretos; colheita n.º 35

Com efeito, a partir de medição de absorção do radiamento beta, começadas 5 dias depois da data da colheita da água, achamos as energias máximas 0,3, 1,4 e 3,8 MeV, com a preparação dos sulfuretos, de número 35 (fig. 3a). Uma nova série de medições de absorção do radiamento beta, emitido pelos mesmos sulfuretos, e começada 30 dias

mais tarde, serviu de base a outros cálculos, achando-se as energias máximas 0,3, 1,2 e 3,5 MeV (fig. 3 b). Mais tarde ainda, 6 meses depois da colheita da água, efectuámos uma terceira série de medições da absorção do radiamento beta da mesma preparação dos sulfuretos; e, aplicando o referido processo de Feather, encontrámos os valores 0,3, 1,2 e 3,4 MeV (Fig. 3 c).

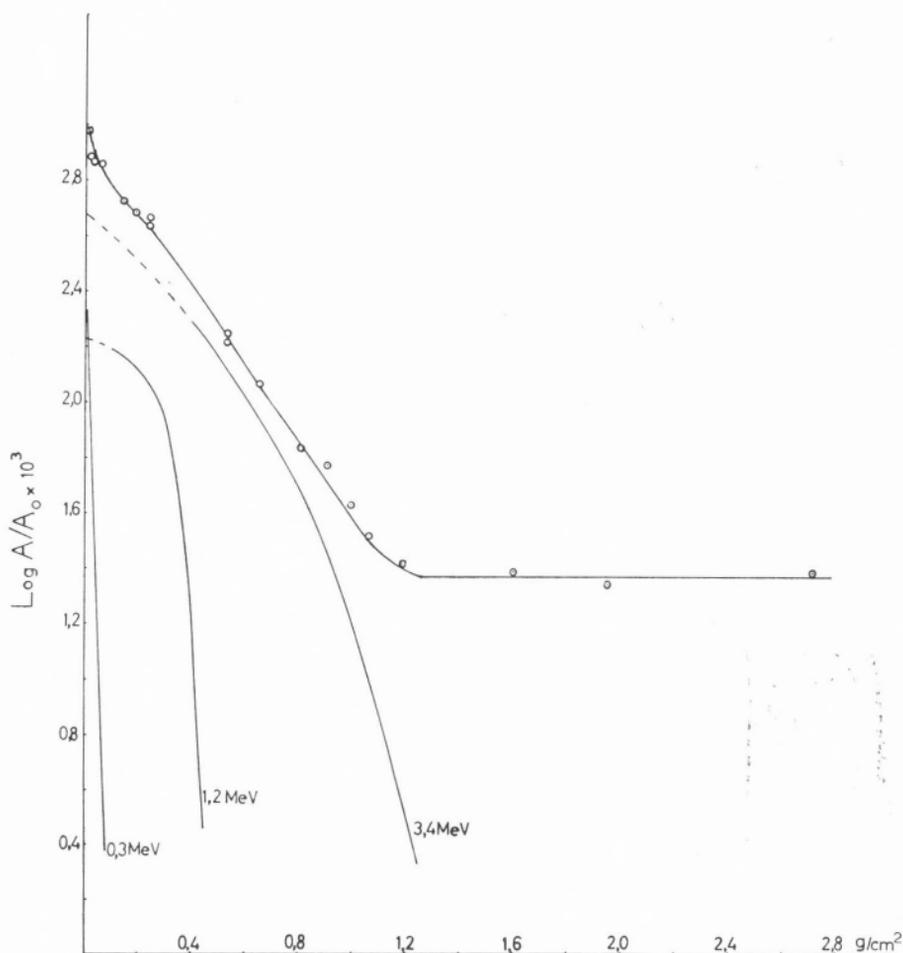


FIG. 3c

3.<sup>a</sup> Curva de absorção dos sulfuretos; colheita n.º 35

O mesmo processo de análise foi adoptado para os hidróxidos de lantânio ou de ferro. Com o de marcação 35-1.<sup>o</sup>, ou seja com o primeiro hidróxido, produzido no líquido residual da 2.<sup>a</sup> precipitação de

sulfuretos, na água (1 litro) da colheita do número 35, obtivemos os valores 1,1 e 2,8 MeV (Fig. 4 a) para medições começadas uns seis dias depois do tempo zero, e os valores 1,3 e 1,9 MeV para medições feitas a uns seis meses de distância do momento inicial de referência, como se mostra pela Fig. 4 b.

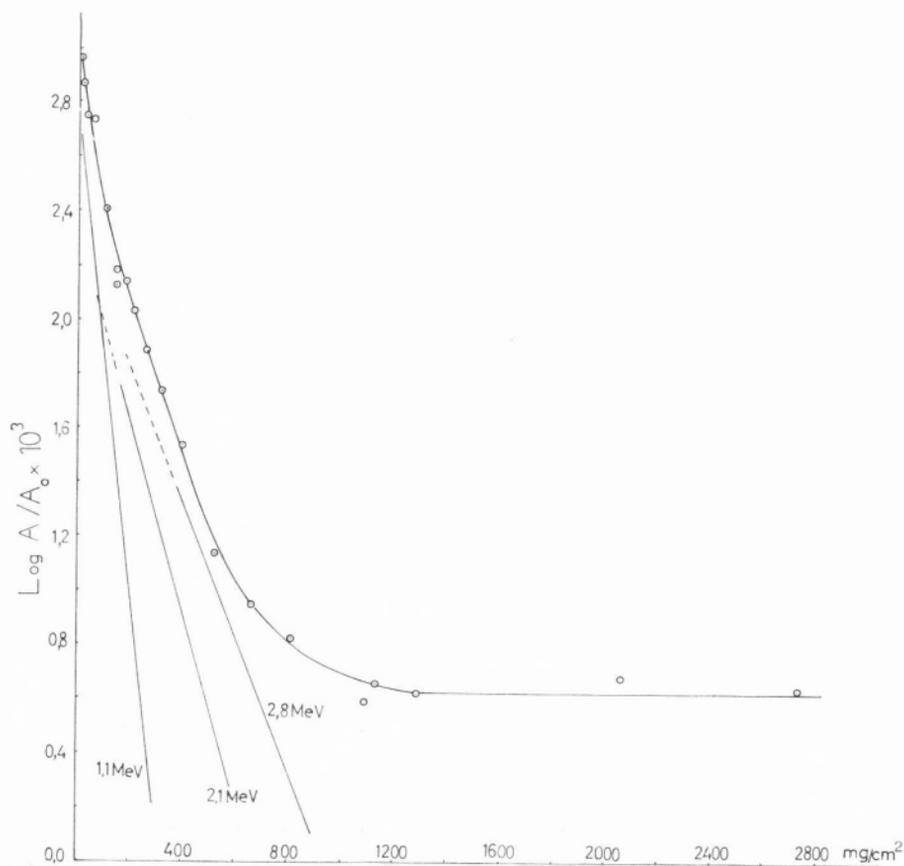


FIG. 4a

1.ª Curva de absorção dos hidróxidos; colheita n.º 35

A água das sucessivas colheitas foi submetida a idênticos tratamentos químicos e a semelhantes análises radiométricas e, para o indicado intervalo que decorreu entre Fevereiro e Julho de 1958, sempre encontramos resultados gerais análogos àqueles que estamos aqui a apresentar.

Os precipitados de sulfato de bário, e os resíduos de cloretos serão considerados em ulteriores publicações.

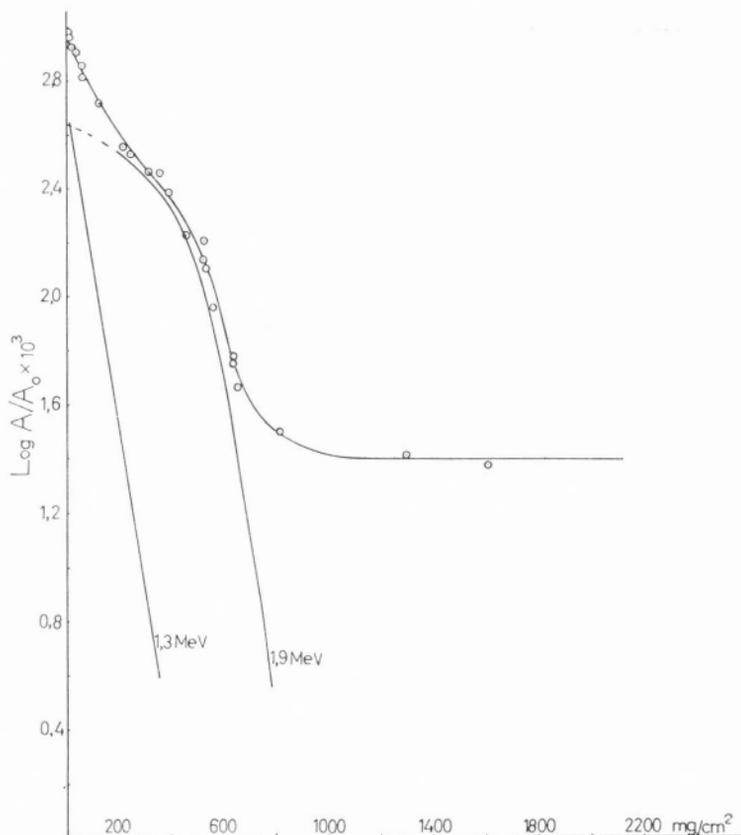


FIG. 4b

2.ª Curva de absorção dos hidróxidos; colheita n.º 35

#### CONCLUSÕES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Comparando as energias máximas do radiamento beta verificadas com os insolúveis na água (insolúvel de N.º 39 por exemplo), e as energias máximas do radiamento beta emitido pelos sulfuretos de chumbo mais bismuto, e pelos hidróxidos de lantânio ou de ferro, reconhecemos que o nuclídeo ou os nuclídeos de radiamento mais duro acompanham sempre os ditos sulfuretos. O grupo de máxima energia beta da ordem de 3,5 MeV apenas foi achado com os sulfuretos.

Portanto, parece poder afirmar-se que a água das chuvas, de que nos estamos aqui ocupando, continha radionuclídeos cujos sulfuretos precipitam a valores de pH da zona ácida, acompanhando os sulfuretos de chumbo e de bismuto, que se encontravam em quantidades ponderáveis, e também os de RaD, RaE, de Po, e seus isótopos naturais que sempre existirão nos ditos sulfuretos.

Não devemos contudo esquecer quanto é arriscado tirar conclusões de resultados experimentais conseguidos com matéria que esteja presente apenas em quantidades infinitésimas. Não será de excluir a possibilidade de um arrastamento puramente mecânico, ou a de um arrastamento adsortivo pelo sulfureto de chumbo e pelo de bismuto, talvez até mais por este último, por ser de granulação ainda mais fina nas condições de meio em que ocorreu a sua formação.

Se chegássemos a reconhecer que, em vez de uma verdadeira co-precipitação, se tivesse produzido um arrastamento de outro, género, nem seria fácil pronunciarmo-nos sobre as reais causas desse arrastamento, nem tirar conclusões de interesse quanto ao nosso trabalho químico-separativo.

Pelo que respeita às causas do arrastamento já assim acontece quando se procura interpretar resultados concernentes a sistemas onde haja um único radionuclídeo, e este seja conhecido.

Por exemplo, C. Chamie e M. Guillot [12], e Bonet-Maury [13], reconheceram que centrifugando, com um aparelho suficientemente rápido, soluções neutras, ligeiramente ácidas (até N/10, ou ligeiramente alcalinas (até N/10), contendo polónio, este elemento separa-se das soluções e que, pelo contrário, as quantidades depositadas são desprezáveis, sempre que o polónio se encontre em estado de dispersão iónica ou de um modo geral no estado solúvel.

Não obstante estas conclusões, C. Chamie e B. E. Marques [14] notaram que, em soluções normais de ácido clorídrico, ou de ácido azótico, o polónio se fixava, em superfícies de parafina, de maneira descontínua, deixando sobre ela grupos radioactivos, distanciados uns dos outros, como se se tratasse de uma disposição de grânulos de um ténue precipitado. B. E. Marques [15] reconheceu que o fenómeno continuava a produzir-se com o polónio integrado em soluções muito fortemente ácidas, até 5 N em ácido azótico ou em ácido clorídrico, pelo menos, nas quais o elemento deveria achar-se sob a uma forma solúvel.

E, através de um longo estudo, de carácter quantitativo, B. E. Marques [15] veio a considerar esse fenómeno como uma fixação adsortiva de duas espécies iónicas, ou de iões e de micelas simultaneamente, por certas regiões da parafina particularmente activas, como poderão ser vértices e arestas de certos cristais.

No caso presente, ao lado de conhecidas massas de sulfuretos de chumbo e de bismuto estáveis, há ignoradas quantidades de Pb-210 (RaD), de Bi-210 (RaE), e de polónio, decerto não em equilíbrio radioactivo, e também desconhecidas quantidades de nuclídeos, provenientes de explosões nucleares realizadas a distância, no espaço e no tempo.

É certo haveremos verificado que os radionuclídeos presentes na água, de cada uma das colheitas, se distribuíram sempre entre o precipitado de sulfuretos, produzidos em quantidades da ordem de 30 miligramas, e a fase líquida, o que nos obrigou a executar precipitações consecutivas de sulfuretos de chumbo e bismuto, na mesma amostra de água, até se retirarem precipitados com um nível de radioactividade idêntico ao registado como «fundo» da instalação contadora de que dispuzemos.

Atendendo a esse facto, e considerando o volume de cada um dos sulfuretos preparados, a sua granulação, e as características do meio em que foram separados (soluções normais em ácido clorídrico), julgamos poder afastar a hipótese de um arrastamento meramente mecânico. Tudo nos pareceu em concordância com distribuições de equilíbrio entre o líquido e a fase sólida, quer elas resultassem de fixações adsortivas, quer de verdadeiras co-precipitações.

Tem um interesse muito grande podermos aqui distinguir entre estes dois fenómenos. Por isso demos primazia às condições experimentais que mais deveriam prestar-se para identificar a natureza química dos diversos radionuclídeos conduzidos pelas chuvas. Todos os elementos arrastadores foram adicionados à água antes de darmos começo às operações separativas, e escolhemos uma concentração em ácido clorídrico que favorecesse a conservação de muitos elementos em forma solúvel (elementos dos grupos analíticos da amónia e seguintes).

Mas, como acima dissemos [15], subsistem dúvidas quanto ao rendimento da solubilização dos produtos hidrolíticos de diversos sais, pela acção dos ácidos. E assim não poderemos «à priori» afirmar que os sulfuretos de chumbo, bismuto e polónio, estejam isentos daqueles radionuclídeos que, pela sua natureza química, não deveriam acompanhar os sulfuretos, preparados num meio já tão fortemente ácido. E, mesmo que a solubilização desses radionuclídeos seja completa, nada sabemos sobre a exacta carga dos seus iões na solução e sobre a capacidade adsortiva que, a seu respeito, terão os sulfuretos de chumbo e de bismuto.

Por outro lado, também não podemos «à priori» asseverar que as precipitações sucessivas de sulfuretos de chumbo mais bismuto extraiam estes elementos de maneira radioquimicamente completa. É de crer que muitos compostos, da categoria dos «insolúveis» na água,

venham neste líquido a formar sistemas polidispersados, cujo comportamento será difícil de prever no que respeite à sua acção sobre os diversos reagentes. Este facto justificará, em parte, a enorme discordância de valores que a bibliografia nos oferece para os produtos de solubilidade de muitos compostos quando introduzidos em água. Os ditos valores diferem por vezes em diversas potências de 10; para o sulfureto de chumbo vão de  $10^{-14}$  a  $10^{-20}$  [16]; para o hidróxido férrico escalonam-se entre  $10^{-36}$  e  $10^{-47}$  [17]. E o produto de solubilidade do hidróxido de lantânio é da ordem de  $10^{-19}$  para soluções recentemente preparadas, e da ordem de  $10^{-21}$  para soluções idosas de uma semana [18].

É evidente que, por análise radiométrica, não conseguiremos dados suficientes para levantar todas estas indeterminações ou dúvidas; e isto qualquer que seja o processo que adoptemos.

Aproveitando o de espectrometria nuclear, poderemos distinguir todas as características energéticas do radiamento emitido por cada um dos precipitados radioactivos, e assim limitar, de maneira considerável, o número de incógnitas. O processo de Feather [5] que, durante este nosso trabalho, constantemente aproveitamos para o radiamento beta, também nos proporcionou alguns dados de muito interesse.

É contudo certo que, aplicando este processo da absorção progressiva do radiamento beta, não conseguiremos saber nem o número de radionuclídeos emissores, nem a sua natureza química.

Pelo que respeita aos resultados que obtivemos com a água das chuvas do período «Fevereiro a Julho de 1958», apenas podemos afirmar que nos insolúveis da água, e que juntamente com os sulfuretos de chumbo mais bismuto, há um ou mais radioelementos que emitem um radiamento beta bastante duro, da ordem dos 3,5 MeV; e que esse ou esses radionuclídeos não passaram para o precipitado de hidróxido de lantânio, ou para o de hidróxido de ferro, em quantidade apreciável pela instalação contadora de que dispomos.

Mais podemos assegurar que é longo o período radioactivo desse ou desses elementos, ou o do seu ou seus ascendentes próximos, visto que em Janeiro de 1961, ou seja, cerca de dois anos e meio depois da data de colheita de algumas das mencionadas águas, continuámos a encontrar uma energia máxima da ordem de grandeza dos 3,5 MeV; do precipitado de hidróxidos nunca saiu, nem inicialmente, nem mais tarde, um radiamento beta tão penetrante como esse.

A dentro das limitações criadas pelo «fundo» da instalação de medições da radioactividade, concluimos que o nuclídeo ou os nuclídeos de radiamento beta mais duro, da ordem dos 3,5 MeV, ficaram totalmente isolados com os sulfuretos de chumbo mais bismuto. Esse radiamento só poderia derivar do bismuto-214 (RaC), se o rádio-226

se encontrasse tanto no insolúvel da água, como no precipitado de sulfuretos, o que não é aceitável.

Nestas condições, consideramos que o radiamento mais duro, da ordem dos 3,5 MeV, emitido pelos insolúveis e pelos precipitados de sulfuretos, deverá ser proveniente de nuclídeos de cisão. Logo o atribuímos, pelo menos em parte, ao sistema «Ru-Rh-106», não só pelas propriedades químicas destes elementos, mas também pelo valor do período radactivo do ruténio, e pelo rendimento, relativamente elevado neste nuclídeo, quando da cisão do urânio-235 ou do plutónio-239.

Vimos mais tarde a saber que, pela mesma época, outros investigadores estavam também a afirmar que o ruténio e o ródio-106 se encontravam nas poeiras radioactivas e na água das chuvas. Assim, B. Gross e colaboradores [19] disseram que os radionuclídeos preponderantes e mais perigosos da poluição do ar atmosférico, pertencem às cadeias «Ru-Rh-106», «Ce-Pr-144» e «Sr-Y-90», seguindo-se-lhes o cério-137, o estrôncio-89, e o promécio-147. E, usando um processo elaborado por Katy e Penfold [20] estes investigadores chegaram a computar em 40 % a quota-parte da radioactividade a atribuir ao sistema «Ce-Pr-144», nos casos que estiveram observando no Rio de Janeiro (poeiras atmosféricas, entre Maio de 1956 e Abril de 1958).

Os resultados que obtivemos em Lisboa, entre Fevereiro e Julho de 1958, não nos permitem uma análoga conclusão quanto ao sistema «Ce-Pr-144». Experiências que nós conduzimos com água destilada e com cério-144, empregado em dose de indicador, revelaram que nunca atinge 1,5 % a quantidade deste elemento que fica retida nos sulfuretos, quando estes sejam precipitados em condições idênticas áquelas que se criaram com a água das chuvas. E o radiamento emitido pelo precipitado de hidróxidos, nos quais se deveria encontrar a maior parte do cério-144 e do praseodímio-144, não nos indicou a presença destes radionuclídeos, em quantidades nitidamente apreciáveis, isto é, não deu grupos de energias da ordem dos 3,0 e 0,3 MeV, que se mantivessem durante alguns meses (vidé Fig. 4 a e 4 b). Seis meses depois da data de colheita da água, a energia máxima do radiamento beta dos hidróxidos não excedia uns 1,9 MeV (Fig. 4 b). E, por aplicação do processo analítico de Feather, o grupo de energias da ordem dos 0,3 MeV nunca apareceu a partir dos precipitados de hidróxidos.

Com os sulfuretos achámos um grupo de energias dessa ordem de grandeza, grupo que se mantém no radiamento durante dois anos e meio pelo menos, visto que ainda agora ele persiste. Outros radionuclídeos, tais como o Antimónio-125 poderão estar a contribuir para esse radiamento. Não devemos, porém, esquecer que radioelementos de outros grupos químico-analíticos, ali poderão também estar retidos

por arrastamento mecânico, por fixação adsortiva, ou por fenómenos oxidativos, hidrolíticos, ou outros.

Utilizando o sistema «estrôncio-ítrio-90» em dose de indicador, verificamos que os sulfuretos de chumbo mais bismuto, gerados em presença de barião, e em condições iguais áquelas que foram produzidas com a água das chuvas, podem reter quantidades ainda apreciáveis daqueles radionuclídeos (da ordem dos 18 %).

Para o grupo de energia máxima da ordem dos 1,2 MeV está decerto contribuindo o rádio-E, sempre presente na água das chuvas e no ar atmosférico; mas não serão de excluir as contribuições de outros radicelementos, tais como: o ródio-102, o estanho-123, etc.

Devemos não olvidar que o processo de Feather, apenas nos proporcionará valores aproximados para as energias máximas de cada grupo de energias do radiamento; utilizando unicamente esse processo de análise radiométrica, não poderemos nem confirmar, nem infirmar, com plena segurança, as interpretações que estivemos avançando, quanto aos radionuclídeos presentes na água das sucessivas chuvas. Sob este aspecto, as indicações que apresentamos devem ser tomadas como possibilidades a considerar e a estudar por aplicação de outros processos de trabalho; por processos de espectrometria gama, por exemplo.

No entanto, o processo da absorção progressiva do radiamento beta, associado ao da distribuição dos radionuclídeos por diferentes grupos químico-analíticos, permite-nos conclusões quanto à ausência de um certo número desses elementos.

Dados os cuidados que houve, e as experiências subsidiárias que foram realizadas, julgamos poder afirmar que, no período — Fevereiro a Julho de 1958 —, o sistema Ce-Pr-144 não foi dos que mais contribuíram para a radioactividade total que foi arrastada pela água das chuvas, caídas sobre Lisboa desde Fevereiro de 1958 até Julho desse ano.

*Agradecimento* — Nós aproveitamos esta oportunidade para testemunhar o nosso reconhecimento à Ex.<sup>ma</sup> Direcção do Instituto de Alta Cultura por nos haver concedido os meios materiais que tornaram possível a realização deste longo trabalho.

### RESUMO

Nesta publicação indicamos alguns processos, químicos e radio-métricos, que, no Centro de Estudos de Radioquímica de Lisboa (C. E. E. N.), foram estabelecidos para determinar a composição radioactiva da água das chuvas. Esses processos podem ser usados num trabalho de rotina, e também contribuir para a identificação e para o doseamento dos radionuclédeos que se encontrem misturados.

Apresentámos quanto de mais importante obtivemos com um grupo de amostras de água, colhidas entre Fevereiro e Julho de 1958, que foram sistematicamente estudadas, e a evolução da radioactividade seguida durante cerca de dois anos e meio.

Concluimos que essas chuvas arrastaram radionuclédeos provenientes de cisões nucleares, e avaliaram-se os principais grupos de energias do radiação beta que eles têm emitido até à data desta publicação.

### SOMMAIRE

Après avoir rappelé que la valeur de la radioactivité globale ne permet pas de se faire une idée de l'ordre du danger d'une contamination par des radionucléides, nous décrivons une méthode chimique-radiométrique pour essayer l'identification des radionucléides entraînés par les eaux de pluie. Nous avons appliqué cette méthode d'une manière systématique pendant les dernières années et, compte tenu des chaînes naturelles, la radioactivité entraînée par les pluies de 1958 était due à des nucléides de scission nucléaire.

Parmi les systèmes les plus nuisibles le Ru-Rh-106 a été mis en évidence d'une façon très précise.

### SUMMARY

Radiometric and chemical procedures have been developed for routine analysis of radioactive contamination in rain water. Systematic application of these procedures to rain water collected throughout 1958 has confirmed the presence of radionuclides originated in nuclear explosions. In particular, the system  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  has been well characterized.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BURN, RH. e GLUESKAUF, E. — *Second Inter. Conf. on Peaceful uses of Atomic Energy*, Paper 15P/308 (1958).
- [2] MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. — Genebre, *Second Conf. Inter. on Peaceful Uses of Energy Atomic*, **18**, 563 (1958).
- [3] MARQUES, B. E., GRADE, M. R. e VIANA, C. N. — *XXIV Congresso Luso Espanhol*, Madrid, Nov. 1958.
- [4] MARQUES, B. E., GRADE, M. R. e VIANA, C. N. — *Comunicação ao XXV Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências*, Sevilha, Novembro 1960.
- [5] FEATHER, N. — *Proc. of Cambridge Phil. Soc.*, **34**, 599 (1938).
- [6] CURIE, IRENE — *Les radioelements naturels* (1946).
- [7] STOUT, P. R., JONES, G. B. e DELWICHE, C. C. — *Atom. Energy Com. Report*, TID-7512 (1956).
- [8] BLANC, G. A. — *Phil. Mag.*, **13**, 378 (1907).
- [9] WILKENING, M. H. — *Nucleonics*, **10**, n.º 6, 36 (1952).
- [10] BARREIRA, F. e LARANJEIRA, M. — *Genebre Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, **9**, 756 (1955).
- [11] BARREIRA, F. e MACHADO, J. M. — *Revista da Faculdade de Ciências de Lisboa*, 2.ª série B, vol. VII, 57 (1959).
- [12] CHAMIÉ, C. e GUILLET, M. — *C. R. de l'Academie des Sc. Paris*, **190**, 1187 (1930).
- [13] BONET-MAURY — *Journal de Chimie Physique*, **35**, 263 (1938).
- [14] CHAMIÉ, C. e MARQUES, B. E. — *C. R. de l'Academie Sc. Paris*, **269**, 877 (1939).
- [15] MARQUES, B. E. — *Dissertação de concurso* (1948); *Rev. Port. de Química Pura e Aplicada*, IV série, vol. 33 (1950).
- [16] HEVESY, G. e PANETH, F. — *Z. anorg. chem.*, **82**, 322 (1923).  
KNOX — *Trans. Far. Soc.*, **4**, 30 (1908).  
BRUNER, L. e ZARADZKI, J. — *Z. anorg. Chem.*, **65**, 136 (1910).  
TRUMPLER, G. — *Z. Physik. Chem.*, **99**, 9 (1921).  
NIMS, L. F. e BENNER, W. D. — *J. Phys. Chem.*, **33**, 586 (1929).
- [17] BRITTEN, H. T. S. — *J. Chem. Soc.*, **127**, 2110, 2120, 2148, 2796 e 2956 (1925).
- [18] SADELIN, E. — *Z. anorg. Chem.*, **160**, 133 (1927).
- [19] GROSS, B., AREN, A., MEYER, B., ROSER, F. X., RIBEIROS, S. C. e OLINTE, A. C. — *Genebre, Second Inter. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, vol. **18**, 575, Paper 2267 (1958).  
MOORE, R. L. e BURNS, R. E. — *Genebre, Second Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Paper 15P/1768, vol. **18**, 231.
- [20] KATY, L. e PENFOLD, A. S. — *Rev. Mod. Phys.*, **24**, 28 (1952).
- [21] VICKERY — *Chemistry of lanthanons*, 1953.



## A DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DO ALUMÍNIO (\*)

(Revisão do problema)

MARIA CRISTINA MOREIRA DE ALMEIDA  
CARLOS MOURA PULIDO

*Comissão de Estudos de Energia Nuclear  
Centro de Química (I. S. T.)*

Recebido em 17-1-1961

### RESUMO

Enumeram-se os principais reagentes empregados em colorimetria do alumínio, dando especial atenção ao ácido aurintricarboxílico. Em relação a este último estudam-se as condições de formação da laca em que se baseia a colorimetria e referem-se os métodos gerais de eliminação de interferências.

### 1 — INTRODUÇÃO

Vários reagentes têm sido apresentados para determinação colorimétrica do alumínio. Esta é geralmente baseada na formação de lacas que permitem efectuar a dosagem por medidas de absorção ou de fluorescência e cuja natureza é muitas vezes mal conhecida. São normalmente tomadas como complexos internos de alumínio coloidal ou como resultantes da adsorção de um composto orgânico pelo hidróxido de alumínio coloidal. O pH de formação é sensivelmente o mesmo a que existe o hidróxido de alumínio.

---

(\*) Comunicação apresentada à Sociedade Portuguesa de Química e Física, Núcleo de Lisboa, em 15 de Dezembro de 1960.

## 2 — REAGENTES UTILIZADOS NA COLORIMETRIA DO ALUMÍNIO

Muitos autores têm apresentado reagentes para dosagem colorimétrica do alumínio. No entanto, nenhum desses reagentes é nitidamente superior aos outros, por não ser específico. Para obter resultados reprodutíveis é necessário em todos os casos, além da eliminação dos muitos iões interferentes, um controle bastante cuidado do pH que afecta não só a velocidade e rendimento da reacção mas também a cor do excesso de reagente. Nos casos de formação de lacas a natureza coloidal do produto de reacção torna conveniente o uso de um coloide protector para estabilizar a intensidade da cor que pode, no entanto, variar ainda com o tempo. A formação de lacas tem a seu favor a grande sensibilidade.

Passando-se as reacções normalmente em meio francamente ácido muitos aniões tendem a complexar o alumínio, reduzindo por isso a intensidade da coloração.

De todos os reagentes apresentados até hoje, o aluminon é o mais largamente usado e estudado e dele falaremos adiante com mais pormenor.

Um reagente muito utilizado em colorimetria do alumínio é a oxina também empregada como precipitante deste elemento. O precipitado de oxinato de alumínio pode depois ser dissolvido em benzeno ou clorofórmio e doseado colorimetricamente [1 a 5].

A eriocromiocianina R tem sobre os anteriores a vantagem de ser menos sensível aos iões férrico e fosfato [6 a 9].

O stilbazo é preferido por alguns autores, sobretudo para dosagem de alumínio em aços e ligas ferrosas [10 a 12].

Tanto a alizarina [13 a 15] como vários dos seus derivados têm sido utilizados na colorimetria do alumínio, quer em meio mineral quer em meio orgânico com extracção por solventes. Entre os derivados mais utilizados figuram: alizarina S (ácido alizarinosulfónico) [13, 17, 18], quinalizarina [19 a 21], 2-quinizarinosulfonato de sódio [22], etc.

Alguns autores efectuam a colorimetria do alumínio com ferron ou loretina [23 a 26] só ou associado ao aluminon [27].

O ácido trimetilaurintricarboxílico (denominado alumocreson por semelhança com o alumínio) é apontado como tendo uma sensibilidade superior ao alumínio [28].

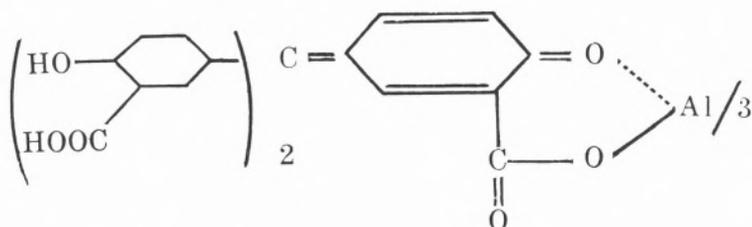
Além destes são ainda utilizados para determinação espectrofotométrica do alumínio quer por medidas colorimétricas quer por medidas turbidimétricas, nefelométricas ou de fluorescência os seguintes reagentes: solocromiocianina [29 e 30], tropeolina [31], o-fenantrolina [32], morina [33 a 36, 54], quercetina [37], arsenazo [38],

pirocatequina [39], hematoxilina [40 a 45], purpurogalina [46], cupferron [47 a 50] e ainda a oxina, já citada, mas agora utilizada em titulação heterométrica controlada por espectrofotometria [51], ou em medidas de fluorescência [52 e 53].

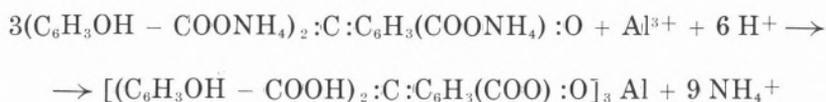
### 3 — COLORIMETRIA PELO ALUMINON

#### 3.1 — Princípio do método

O aluminon (ácido aurintricarboxílico) forma com o alumínio uma laca à qual Feigl atribui a seguinte fórmula:



sendo a equação da reacção:



O desenvolvimento de coloração é mais intenso em meio ligeiramente ácido. Em meio básico a laca é menos estável e tem lugar a precipitação de outros metais.

#### 3.2 — Condições que afectam a formação da laca

##### a) *pH*

Como dissemos, um dos factores principais na formação da laca é o pH do meio; a cor vermelha devida ao complexo interno observa-se tanto em meio fracamente ácido (acético) como em meio alcalino, sendo no entanto a reacção colorimétrica mais sensível em meio ácido.

Indica-se um pH entre 4 e 6, mantido por tampão acético [55 a 58] com um óptimo a 5,4 [59]. A partir de pH 7 nota-se um decréscimo

na intensidade da cor com perda de sensibilidade da reacção. No entanto alguns autores optam por meio básico para diminuir a interferência de certos catiões.

b) *Concentração do reagente corante*

Outro factor importante é a concentração do aluminon durante o desenvolvimento da reacção corada, o que determina a necessidade de adoptar nesse momento um volume constante e dependente da técnica seguida.

c) *Temperatura*

A velocidade da reacção à temperatura ambiente é muito fraca, atingindo-se o equilíbrio só ao fim de várias horas. A uma temperatura entre 90 e 100° obtém-se o equilíbrio ao fim de 15 a 20 minutos, podendo fazer-se apenas um aquecimento durante 5 minutos, seguido de arrefecimento gradual e lento até a temperatura ambiente.

d) *Ação dos coloides protectores da laca*

No intuito de estabilizar a laca podem usar-se amido, goma de acácia, gelatina ou outros coloides. O amido tem o inconveniente de poder inibir o completo desenvolvimento da cor. A goma de acácia não apresenta esse inconveniente [59].

e) *Efeito dos sais presentes*

A formação da laca é também influenciada pela concentração de sais neutros presentes que deve ser controlada dentro de cada técnica.

f) *Composição do reagente corante*

A ordem de adição dos reagentes parece não afectar a formação da laca. Com o intuito de diminuir o erro mecânico da adição dos reagentes, prepara-se em geral um reagente único contendo aluminon, tampão e coloide protector. A sua composição sofre variações durante os primeiros dias e segundo alguns autores perde estabilidade ao fim de cerca de um mês. Para Luke [60] esta última modificação do reagente só se observa quando o aluminon não é suficientemente puro.

A pureza deste é fundamental, chegando alguns autores a não utilizar o aluminon do comércio e a proceder à sua preparação.

Para aumentar a estabilidade do reagente contendo aluminon e tampão Owen e Price [62] modificam um pouco a sua composição, adicionando-lhe álcool isopropílico.

### 3.3 — Condições de medida

Segundo Craft e Makepiece [59] o complexo alumínio-aluminon tem um máximo de absorção entre 520 e 530 m $\mu$ , fazendo-se geralmente a leitura a 525 m $\mu$ . A lei de Beer é seguida apenas para pequenas concentrações de alumínio, podendo no entanto usar-se para além dessa zona uma curva de calibração. A leitura deve sempre ser feita tomando como referência água.

### 3.4 — Interferências

Como já dissemos nenhum dos reagentes até hoje propostos para dosagem do alumínio é específico, estando sujeitos a interferência de grande número de iões, o que obriga a separações prévias o mais completas possível.

Segundo L. P. Hammett [60], nas mesmas condições da laca forma-se um precipitado branco de: ácido silícico e sais de Bi, Pb, Sb, Sn<sup>4+</sup>, Hg<sup>2+</sup> e Ti. Não precipitam: Cd, Zn, Ni, Co e Mn. Alcalino-terrosos dão precipitado vermelho, quando em grande quantidade, mas que é descorado pelo carbonato. Fe<sup>3+</sup> dá precipitado violeta em solução acética que passa a castanho avermelhado pelo OHNH<sub>4</sub>. Excesso de fosfato impede a formação de laca mas com OHNH<sub>4</sub> obtém-se um precipitado com relação PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>/Al suficientemente baixa para tornar o ensaio satisfatório.

Yoe e Hill [16] confirmam o artigo anterior e indicam ainda que: Cr, Ge, In, terras raras, Th, Tl, Zr não precipitam. Be dá uma laca que não se distingue da do Al. Ga também produz uma laca que se dissolve com CO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 2N dando uma solução vermelha.

Reductores como SH<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> destroem a cor.

O estudo mais pormenorizado das interferências deve-se a C. L. Luke [61]. Segundo este autor na dosagem colorimétrica do alumínio pelo aluminon não interferem, se a medida for feita a 515 m $\mu$ : Ge, As, Sb, Mo, Hg<sup>2+</sup>, Ta<sup>3+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Cd, Zn, Ni, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn, Mg, Si, W, Ta, Nb, Y, In, U<sup>6+</sup>, Ga, Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, La, Sm, Nd, Pr, B, P, Ba, Sr e Ca, em quantidades até 100  $\mu$ g. Pb, Bi, Sn e Ag interferem por produzir turvação. Co, em quantidades da ordem de 100  $\mu$ g produz também

coloração castanha com o ácido tioglicólico que por vezes se utiliza para complexar o ferro.

Produzem laca vermelha com aluminon: Be (a densidade óptica equivalente a 100  $\mu\text{g}$  de Be é semelhante à produzida por 75  $\mu\text{g}$  de Al), Sc (100  $\mu\text{g}$  de Sc equivalentes a 10  $\mu\text{g}$  de Al), Cr (VI ou III), V (V ou IV), Cu (II ou I), Ti, Zr, Hf e Th (100  $\mu\text{g}$  de qualquer destes e também de Co produz um erro correspondente a 5  $\mu\text{g}$  de Al).

Não há método ideal para separação de todos os elementos interferentes. A sua eliminação completa tem de ser feita por combinação de operações várias. Muitos autores sugerem a separação por electrólise com cátodo de mercúrio. C. L. Luke [61] faz seguir esta electrólise de duas extracções, uma com clorofórmio e cupferron, outra com clorofórmio e oxina. Na electrólise com cátodo de mercúrio eliminam-se as interferências de: Pb, Bi, Ag, Sn, Co, Cr (VI e III), Cu (II e I). A extracção com cupferron e clorofórmio separa: Ti, Zr, Fe (III) e parcialmente: V, Hf e Th. Uma segunda extracção com oxina e clorofórmio separa o Al de: Be, Sc, Pb, Cr (VI e III) e Y. O U acompanha sempre o Al mas não interfere na dosagem.

G. E. Moore e K. A. Krauss [63] separam grande parte dos iões interferentes por meio de permutadores de iões. A resina aniónica DOWEX 1 em forma cloreto e em meio de ClH 9 M adsorve quase todos os iões interferentes enquanto o alumínio não é adsorvido. K. A. Krauss [64] indica as afinidades relativas de vários iões em relação a esta resina e no meio referido. O chumbo, não completamente eliminado pelo permutador, pode ser separado passando o efluente da primeira coluna através de uma segunda, mas agora em meio ClH 2 M. Entre os iões contidos no efluente, interferem ainda: terras raras trivalentes,  $\text{Mn}^{2+}$ , V (IV), Cr (III), Ni (II), Ti (III e IV), Be (II) e Th (IV). A interferência do Ni (II) pode ser eliminada por meio de complexação deste elemento com piridina que o mascara eficazmente em presença de aluminon.

A. D. Horton e P. F. Thomason [65] efectuam também a separação de interferências por meio de permutadores de iões.

Muitos autores eliminam a interferência do ferro por meio de ácido tioglicólico que reduz  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e complexa este.

Segundo R. C. Kroner et al. [66] foi proposta recentemente à American Water Works Association e por esta adoptada para publicação na 11.<sup>a</sup> edição de métodos normalizados, uma nova técnica de dosagem de alumínio pelo aluminon que representa um notável aperfeiçoamento em relação aos métodos até agora usados.

## R É S U M É

Sont indiqués les principaux réactifs employés dans le dosage colorimétrique de l'aluminium, surtout l'acide aurine tricarboxylique. On étudie les conditions de formation du composé colloïdal et l'élimination des ions gênants.

## S U M M A R Y

The reagents mainly used in colorimetric aluminium determination are listed, with special reference to aurintricarboxylic acid. The use of this dye is studied together with the general methods for elimination of interfering cations and anions.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] GENTRY, C. H. R. e SHERRINGTON, L. G. — *Analyst*, **71**, 432 (1946).  
 [2] WIBERLEY, S. E. e BASSETT, L. G. — *Anal. Chem.*, **21**, 609 (1949).  
 [3] HYNEK, R. J. e WRANGELL, L. J. — *Anal. Chem.*, **28**, 1520 (1958).  
 [4] KAKITA, Y. e YOKOYAMA YU — «Science Reports», *Research Inst.*, Tohoku Univ., Ser. A, **8**, 332 (1956).  
 [5] NISHIDA, H. — *Japan Analyst*, **4**, 39 (1955).  
 [6] EEGRIWE, E. — *Z. Anal. Chem.*, **76**, 438 (1929).  
 [7] THRUN, W. E. — *Anal. Chem.*, **20**, 1117 (1948).  
 [8] STEELE, M. C. e ENGLAND, L. J. — *Anal. Chim. Acta*, **16**, 148 (1956).  
 [9] HILL, U. T. — *Anal. Chem.*, **31**, 429 (1959).  
 [10] KOUZNETSOV, V. I., KARANOVITCH, G. G. e DRAPKINA, D. A. — *Zavodskaya Lab.*, **16**, 787 (1950).  
 [11] JEAN, M. — *Anal. Chim. Acta*, **10**, 526 (1954).  
 [12] FAINBERG, S. Y. e BLYAKHMAN, A. A. — *Analiz Rud Tsvetnykh Metal i Produkta ikh Pererabotki*, **12**, 119 (1956).  
 [13] ATACK, F. W. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **34**, 936 (1915).  
 [14] ZHAROV'KII, F. G. — *Nauk. Zapiski, Kii. Derzhav. Univ. im. T. G. Shevchenka 16, n.º 15, Zbirnik Khim. Fak.*, **8**, 147 (1957).  
 [15] BABKO, A. K. e NAZARCHUK, T. N. — *Zhur. Anal. Khim.*, **9**, 96 (1954).  
 [16] YOE, J. H. e HILL, W. L. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2395 (1927).  
 [17] OELSHLÄGER, W. — *Z. Anal. Chem.*, **154**, 321 (1957).  
 [18] JACKSON, W. A. — *J. Agr. Food Chem.*, **7**, 628 (1959).  
 [19] KOLTHOFF, I. M. — *Chem. Weekblad*, **24**, 447 (1927).  
 [20] HAHAN, F. L. — *Mikrochemie*, **11**, 33 (1932).  
 [21] BURRIEL, F. e TACCHEO, S. B. — *Anal. Chim. Acta*, **14**, 553 (1956).  
 [22] OWENS, E. G. e YOE, J. H. — *Anal. Chem.*, **31**, 384 (1959).  
 [23] DAVENPORT Jr., W. H. — *Anal. Chem.*, **21**, 710 (1949).  
 [24] LANGMYHR, F. J. e SAETHER, B. — *Zement-Kalk-Gips*, **9**, 429 (1956).  
 [25] SHUGART, P. L. — *Rock Products*, **57**, n.º 10, 92 (1954).  
 [26] BRIL, J. — *Mikrochim. Acta*, 212 (1958).  
 [27] GREEN, H. — *Metallurgia*, **57**, 157 (1958).  
 [28] KUL'BERG, L. M. e MOLOT, L. A. — *Ukrainian. Khim. Zhur.*, **21**, 256 (1955).  
 [29] POLLAK, F. F. e PELLOWE, F. — *Metallurgia*, **41**, 281 (1950).  
 [30] SCHOLES, R. P. H. e SMITH, D. V. — *Analyst*, **83**, 615 (1958).  
 [31] MAL'TSEV, V. F. — *Byull. Nauch - Tekh. Inform., Vsesoyuz. Nauch. Issledovatel. Trubuyt'Mest*, **3**, 108 (1957).  
 [32] ROSOTTE, R. — *Chim. Anal.*, **38**, 250 (1956).  
 [33] EEGRIWE, E. — *Z. angew. Chemie*, **76**, 438 (1929).  
 [34] TOUGARINOFF, B. — *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, **50**, 148 (1930).  
 [35] OKAC, A. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **10**, 177 (1938).  
 [36] SZABO, Z. G. e BECK, M. T. — *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **4**, 211 (1954).  
 [37] DAVYDOV, A. L. e DEVEKKI, U. S. — *Zavodskaya Lab.*, **10**, 134 (1941).

- [38] KUZNETSOV, V. I. e GOLUBTSOVA, R. B. — *Zavodskaya Lab.*, **22**, 161 (1956).
- [39] *Anal. Chem. Div. annual progress report* — Dec. 31, 1957, ORNL 2453 (1958).
- [40] HATFIELD, W. D. — *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 233 (1924).
- [41] GINSBERG, G. — *Angew. Chem.*, **51**, 663 (1938).
- [42] MELOCHE, V. W. et al. — *Ind. Eng. Chem.*, An. Ed., **12**, 715 (1940).
- [43] TARTAKOVSKY, V. Y. — *Zavodskaya Lab.*, **9**, 971 (1940).
- [44] HOUGHTON, G. U. — *Analyst*, **68**, 208 (1943).
- [45] GUERRESCHI, L. e RAMITA, R. — *Ricerca Scient.*, **27**, 3361 (1957).
- [46] RAMANN, D. V. e GUBA SIRCAS, S. S. — *J. Proc. Inst. Chemists (India)*, **28**, 238 (1956).
- [47] BROUCKERE, L. e BELCKE, E. — *Bul. Soc. Chim. Belg.*, **36**, 288 (1927).
- [48] MEUNIER, P. — *Compt. rend.*, **199**, 1250 (1934).
- [49] ROCQUET, P. — *Rev. Met.*, **40**, 276 (1943).
- [50] OSTERTAG, H. e CAPIELLE, Y. — *Compt. rend.*, **246**, 1550 (1943).
- [51] BOBTELSKY, M. e WELWORT, Y. — *Anal. Chim. Acta*, **10**, 151 (1954).
- [52] TULLO, J. W. et al. — *Analyst*, **74**, 296 (1949).
- [53] GOON, E. et al. — *Anal. Chem.*, **25**, 608 (1953).
- [54] WHITE, C. E. e LOWE, C. S. — *Ind. Eng. Chem.*, An. Ed., **12**, 229 (1940).
- [55] OHEN, A. L., GEE, E. A. e McLENDON, V. — *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 60 (1926).
- [56] ROLLER, P. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2437 (1933).
- [57] THRUN, W. E. — *J. Phys. Chem.*, **33**, 977 (1929).
- [58] WINTER, O. B., THRUN, W. E. e BIOD, O. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2721 (1929).
- [59] CRAFT, C. H. e MAKEPIECE, G. R. — *Ind. Eng. Chem.*, An. Ed., **17**, 206 (1945).
- [60] HAMMETT, L. P. e SOTTERY, C. T. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 142 (1925).
- [61] LUKE, C. L. — *Anal. Chem.*, **24**, 1120 (1952).
- [62] OWEN, A. G. e PRICE, W. J. — *Analyst*, **85**, 221 (1960).
- [63] MOORE, G. E. e KRAUS, K. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5792 (1950).
- [64] KRAUS, K. A. e NELSON, F. — *First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, August 1955, P/837 (USA).
- [65] HORTON, A. D. e THOMASON, P. F. — *Anal. Chem.*, **28**, 1326 (1956).
- [66] KRONER, R. C., BALLINGER, D. G. e KRAMER, H. P. — *J. Am. Water Works Assoc.*, **52**, 117 (1960).



## PROGRESSOS RECENTES DOS MÉTODOS DE MIGRAÇÃO DIFERENCIAL APLICADOS À QUÍMICA INORGÂNICA (\*)

R. GUEDES DE CARVALHO

*Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*

Porto - Portugal

O conjunto de processos que podem ser agrupados sob a designação genérica de «migração diferencial», constitui actualmente a mais poderosa e versátil técnica de separação de que se dispõe em química. O desenvolvimento vertiginoso a que temos assistido nestes últimos anos deste ramo da química, cujos primórdios se situam a cerca de 60 anos, mas cujo começo real se pode fixar a uns escassos 30 anos, pode avaliar-se pela citação de alguns dos mais notáveis sucessos obtidos por esta técnica.

Parece haver concordância em fixarem-se os trabalhos do botânico russo Tswett, dos quais o primeiro foi publicado em 1903, como o início da cromatografia. Aquele autor efectuou a separação de vários pigmentos e mesmo de substâncias incolores, por filtração através de colunas contendo adsorventes, seguida de eluição com solventes puros.

Inexplicavelmente estes trabalhos não foram continuados e, somente em 1931, quando Kuhn e Edgar Lederer efectuaram separações em macro-escala de carotenos e xantofila por meio de colunas de alumina e carbonato de cálcio, se pode dizer que começou realmente a cromatografia, pois então se assiste a um rápido e extenso desenvolvimento desta técnica no campo da química orgânica (Karrer, Zechmeister, etc.).

Quanto à electroforese, não falando nos trabalhos de Lodge (1886) e de outros, destinados a medir a velocidade dos iões em geleias ou em soluções, cita-se um primeiro trabalho de Kendall, em 1923, que conségue separar pares de terras raras e outros metais em geleias de

---

(\*) Conferência proferida no Núcleo de Coimbra da Sociedade Portuguesa de Química e Física em 26 de Novembro de 1958.

agar-agar, pela aplicação de uma corrente eléctrica. No entanto, só em 1925 é que Tiselius, na continuação de trabalhos de Svedberg e outros, estabelece a electroforese como técnica analítica.

Se atentarmos a que nestes escassos 30 anos se conseguiu, pela aplicação destas técnicas, a separação dos amino-ácidos e das terras raras, a separação de ácidos gordos até 26 átomos de carbono, a separação dos elementos transuranianos, a separação dos iões do mesmo elemento em estados de valência diferente, etc.; que estas técnicas abrangem toda a gama das quantidades tratadas, desde a sub-micro à escala industrial; que dois prémios Nobel, Tiselius e Martin, se notabilizaram pelos seus trabalhos neste ramo da química; que o número de trabalhos empregando esta técnica cresce vertiginosamente, conforme se pode concluir das estatísticas do Chemical Abstracts; que no início do corrente ano uma revista foi criada (*Journal of Chromatography*) para se dedicar somente a estes ramos; então não será de estranhar, mesmo para os não iniciados, a afirmação com que iniciei a presente palestra.

As técnicas de migração diferencial podem dividir-se em dois grandes grupos: *cromatografia* e *electroforese*.

Na primeira, a migração é provocada pela deslocação de um líquido ou gás, enquanto na segunda é a corrente eléctrica que provoca a movimentação das substâncias.

A cromatografia é habitualmente dividida em três grandes grupos, a saber: *cromatografia de adsorção*, *cromatografia de permuta iónica* e *cromatografia de partição*, cada um dos quais pode ainda ser subdividido.

A electroforese pode ser combinada com a cromatografia, dando assim origem à *electrocromatografia*.

A aplicação dos métodos de migração diferencial à química inorgânica é ainda mais recente, pois o grande interesse inicial foi a resolução de misturas orgânicas para as quais não havia outros métodos que resultassem. Só nos últimos 20, ou melhor dizendo, 15 anos, se tem verificado a aplicação intensiva destes métodos a problemas analíticos e industriais no ramo da química mineral.

É meu objectivo nesta palestra focar alguns dos mais notáveis e interessantes resultados obtidos neste campo.

### *Cromatografia de adsorção*

Esta técnica que é, cronologicamente, a primeira, consiste em fazer passar a mistura a separar através de uma coluna contendo uma substância adsorvente, efectuando em seguida uma eluição com um

determinado solvente, o que vai provocar a separação dos componentes da mistura ao longo da coluna.

Existe uma grande variedade de técnicas experimentais que, evidentemente, não vou descrever.

O adsorvente mais largamente utilizado é, tal como em química orgânica, a *alumina*, embora o  $CO_2Ca$  e o  $OMg$ , bem como outros, tenham sido também experimentados.

O mecanismo da separação de catiões e aniões parece ser diferente do da separação de substâncias orgânicas. Socconi, que em 1949 apresentou uma revisão das diversas hipóteses possíveis para a explicação, admite que se passem fenómenos de precipitação fraccionada, de hidrólise, de complexão, de permuta iónica ( $Al^{+3} - H^+$ ) e, evidentemente, também fenómenos de adsorção iónica e adsorção molecular.

Os trabalhos mais recentes de cromatografia em coluna de alumina mostram que os investigadores se interessam mais em conhecer o mecanismo da operação do que nas separações propriamente ditas, o que aliás está dentro da linha geral de desenvolvimento de qualquer técnica científica em que, à euforia inicial da exploração desordenada das possibilidades, se seguem os estudos de base que hão-de permitir mais tarde um avanço mais racional. A importância da acção tampante da alumina na precipitação ao longo da coluna, a aplicação da lei de acção de massa ao equilíbrio de adsorção, o estudo da cinética de adsorção, etc., são algumas das muitas linhas de investigação que tendem para o esclarecimento do mecanismo cromatográfico.

A separação de catiões tem sido tratada por muitos autores que apresentam listas de sequência que são função do eluente, dos aniões presentes, da diluição, etc. A dependência de tantos factores tem dificultado enormemente uma sistematização dos resultados obtidos. Separações consideradas clássicas, tais como U-Th, Ta-Nb, Ba-Sr, foram resolvidas por esta técnica.

A separação de complexos catiónicos de cobalto bem como de diti-zonatos de vários elementos foi conseguida e a ordem de eluição estabelecida.

A separação de matérias radioactivas resultantes da cisão nuclear que na USA foi quase exclusivamente tratada por métodos de permuta iónica, foi na Alemanha resolvida, em muitos casos, por cromatografia em alumina, pois se verificou que o comportamento das quantidades sub-micro era idêntico ao das macro quantidades. Assim se separaram Th B (Pb) de Th C (Bi) sem um arrastador, o que até então não se conseguia. Também uma boa separação do Ba do Ra foi obtida.

A separação de aniões foi conseguida após pré-tratamento da alumina com  $NO_3H$ , supondo-se que o mecanismo seja uma permuta iónica.

Algumas tentativas existem de aplicação quantitativa, relacionando o comprimento da zona com a concentração. As dificuldades de reprodutibilidade da coluna não permitem grande precisão nestes métodos, que não têm assim tido grande expansão.

Tem-se feito uso de papel impregnado com alumina, o qual se prepara por uma imersão numa solução de aluminato seguida de outra numa solução de bicarbonato e de uma lavagem com água. Com raras exceções, as sequências observadas em coluna são as mesmas com o papel impregnado, sendo evidente a vantagem do emprego deste quando se trabalha com escala micro ou semi-micro.

Além da alumina têm sido utilizados outros adsorventes inorgânicos, ou mesmo misturas de adsorventes. Assim certos silicatos naturais ( *bentonite, montmorillonite* ) foram usados para separar o Cu do Co por eluição aquosa. A difícil separação Zr-Hf foi conseguida numa coluna de *gel de sílica* e eluição com metanol dos cloretos daqueles metais, método este que deu origem a um processo industrial. O  $SO_4Ca$ ,  $SO_4Ag_2$ ,  $SZn$ , etc., têm sido sugeridos para determinadas separações.

Uma separação de gases inertes ( $H_2$ , CO, He, Ne, A) foi recentemente conseguida por Janak, usando colunas de  $SiO_2$  (ou carvão vegetal activado) e  $CO_2$  como eluente.

Quanto aos adsorventes orgânicos que também têm sido grandemente utilizados, nada se conhece do mecanismo da separação, mas dado que esses adsorventes têm nítidas propriedades de formação de quelatos, é natural que o factor dominante seja a formação de quelatos entre os iões e o adsorvente.

A *8-hidroxiquinolina*, misturada com sílica como suporte, tem sido bastante usada, tendo-se estabelecido as sequências para vários eluentes e tentado alguns métodos quantitativos. Também colunas de *ácido violúrico* para a separação de metais nobres de soluções (por redução sobre a superfície do carvão), têm sido usadas entre muitas outras.

O uso de papel impregnado com o adsorvente orgânico tem-se desenvolvido imenso nestes últimos anos, nas tentativas de aplicação à análise quantitativa, pois que, enquanto com as colunas não é possível obter resultados reprodutíveis, com o papel impregnado já é possível conseguir reproduções muito satisfatórias.

### *Cromatografia de permuta iónica*

Neste tipo de cromatografia a retenção das substâncias é feita por permuta iónica, seguindo-se uma eluição com electrólitos adequados. Os permutadores iónicos sendo permeáveis, actuam inteiramente e

não apenas à superfície como sucede nos adsorventes, permitindo assim tratamentos mais rápidos de maiores volumes e, conseqüentemente, tendo aplicações industriais.

Tratando-se de uma técnica que só é aplicável a substâncias ionizadas, as suas aplicações são fundamentalmente à química mineral.

O seu grande desenvolvimento inicia-se nos anos de 40, quando os investigadores atômicos americanos têm que resolver problemas complicados da separação dos elementos provenientes da cisão nuclear, na escala de traçadores e, por vezes, em tempos muito limitados. É assim que em 1947 são publicados os trabalhos de Spedding e colaboradores acerca da separação das terras raras, os quais são a base dos actuais métodos de obtenção industrial.

Os permutadores iónicos utilizados são determinadas resinas sintéticas que apresentam a propriedade da permuta catiónica ou aniónica, tendo sido a primeira produzida por Holmes, em 1935, e existindo actualmente dezenas de tipos comerciais. Lederer introduziu uma técnica nova neste tipo de cromatografia pela uso de papéis impregnados de resina permutadora, para o que as tiras de papel são embebidas com uma suspensão aquosa da resina e, em seguida, secas. Verificou que o comportamento cromatográfico é o mesmo de uma coluna de permutador mas apresenta facilidades de manipulação no caso de microquantidades.

Recentes trabalhos de Kraus e colaboradores, publicados a partir de 1956 e expostos na recente Conferência de Genebra, mostram as propriedades de permuta iónica de certos compostos insolúveis de zircónio, como o fosfato, volframato ou molibdato, cu de titânio, como o hidróxido, conseguindo efectuar excelentes separações dos alcalinos e dos alcalino terrosos. Prevê Kraus que com o desenvolvimento desta técnica seja possível em breve fabricarem-se permutadores «por medida» (taylor made) para cada separação desejada.

As largas centenas de trabalhos publicados acerca da aplicação de permutadores iónicos a problemas de separação pode dizer-se que abrange actualmente todo o quadro da classificação periódica.

Os alcalinos conseguem separar-se totalmente do Li ao Cs, o mesmo sucedendo aos alcalino terrosos. Nestes são de salientar a separação Ba-Ra e a Ca-Mg com aplicações à análise dos minérios radíferos e das dolomites.

Ainda também de salientar o recente método indiano de separação de Be de Al por permuta iónica que permite encurtar cerca de dois dias a fastidiosa separação daqueles elementos que inevitavelmente ocorre na análise dos minérios de berílio.

A separação dos lantanídeos já citada, foi possível com o uso de complexos (cítricos ou lácticos) para assim aumentar as diferenças das constantes de equilíbrio com as resinas permutadoras.

Separação de Zr-Hf, Ta-Nb-Pa, Th ou U de outros elementos, são usadas hoje correntemente, bem como muitas outras de elementos das séries de transição.

Por exemplo, a separação de Fe de outros elementos como Al, Cr, etc., foi feita por Kraus e Moore usando um permutador aniônico e ácido clorídrico 9 M como eluente, ficando retido o ferro sob a forma de  $\text{Cl}_4\text{Fe}^-$  e passando os elementos que se encontram na forma catiónica ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ , etc.). Kraus prosseguiu as suas investigações determinando o comportamento de muitos elementos em soluções clorídricas de concentrações diversas, determinando assim o carácter catiónico ou aniônico de cada complexo e a possibilidade de inúmeras separações. O mesmo autor ainda discute a excelente correlação existente entre os comportamentos de permuta aniônica e de extracção por solventes, correlação essa que seria de esperar, pois ambos dependem da forma iónica dos complexos. Uma mais estreita correlação é ainda estabelecida com o comportamento cromatográfico em papel, como veremos adiante.

Também numerosas separações de aniões são executadas presentemente por cromatografia de permuta aniônica: os halóides (do  $\text{F}^-$  ao  $\text{I}^-$ ), o  $\text{ReO}_4^-$  -  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{-3}$  -  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{-4}$ , os fosfatos condensados (orto, piro, tri-, tetrameta-, e trimeta-fosfatos), etc.

Destacaremos por fim, dada a sua grande importância e actualidade, a separação dos actinídeos que é quase exclusivamente feita por cromatografia de permuta iónica, dada a rapidez do método e a facilidade em seguir o curso da eluição pela medida de radioactividade das fracções eluídas, quer por um processo descontínuo, quer por um processo contínuo. São de Seaborg as seguintes palavras proferidas numa conferência no passado mês de Setembro, em Genebra: «A analogia entre o comportamento de permuta iónica dos lantanídeos e dos actinídeos correspondentes, foi a chave para a descoberta da maioria dos elementos transurânicos. Os primeiros isótopos obtidos eram em quantidades muito diminutas e podiam ter vidas muito curtas. Além disso os elementos transplutónicos têm uma semelhança química muito grande. A cromatografia por permuta iónica, em contraste com a maioria dos métodos convencionais de separação química, possui a necessária selectividade e rapidez para efectuar a identificação química destes elementos». E ainda o mesmo cientista, ao fazer previsões sobre novos elementos, afirma: «Parece provável que a identificação química do elemento 103 e de isótopos do elemento 102 com períodos relativamente longos seja feita por métodos de permuta iónica, método que tem a necessária selectividade e rapidez».

Contudo as resinas permutadoras são alteradas pelas radiações ionisantes, perdendo a sua capacidade de permuta, conforme vários autores têm verificado, na separação de combustíveis nucleares recen-

temente irradiados. A explicação do fenómeno ainda não foi encontrada, mas parece ser devida a uma excitação dos sistemas de electrões valência, que levaria à ruptura das ligações dos átomos.

É precisamente por este facto que os trabalhos de Kraus e colaboradores de que atrás falámos, têm tanta importância em radioquímica, pois nos permutadores inorgânicos não se verifica a alteração mencionada.

### *Cromatografia de partição*

Este ramo dos métodos de migração diferencial, que é talvez o mais importante da actualidade, foi iniciado por Martin e Synge, em 1941, com a cromatografia em colunas de sílica gel. É ainda Martin (com Gordon e Consden) que, em 1944, introduz a cromatografia em papel, e também o mesmo autor que, com James, desenvolve, em 1952, a cromatografia gás-líquido.

A cromatografia de partição não é mais do que um refinamento do método de extracção líquido-líquido em que se usa uma coluna de um material capás de fixar a solução das substâncias a separar e se faz passar através da coluna um solvente (ou mistura de solventes) imiscível com a água. À solução aquosa chama-se *fase estacionária*, ao eluente chama-se *fase móvel*, e à eluição chama-se, por vezes, *desenvolvimento*. A fase estacionária é geralmente constituída por água ou solventes hidroxilados polares, enquanto a fase móvel é, habitualmente, formada por solventes não polares, embora, por vezes, na chamada cromatografia de *fase invertida* que se usa para a separação dos lipídeos, seja o inverso.

A teoria da cromatografia de partição que foi desenvolvida por Martin, considera esta análoga a uma destilação fraccionada com refluxo total. Calcula-se assim que uma coluna cromatográfica de sílica gel de poucos centímetros de altura, é equivalente a uma coluna de destilação com algumas centenas de pratos teóricos.

Os materiais mais usualmente empregados como suportes da fase estacionária são: o gel de sílica, o kieselguhr, o amido e a celulose. Esta última pode ser usada em pó como enchimento de colunas, ou em folhas de papel na chamada *cromatografia em papel*.

Quanto à *cromatografia gás-líquido*, que é a mais moderna técnica da cromatografia de partição, pode dizer-se que operou já, não obstante os seus escassos seis anos de existência, a mais espantosa revolução nos meios de controle industrial, pois permite efectuar em tempos incrivelmente pequenos, separações e, depois, mesmo doseamentos, em misturas gasosas as mais complexas.

Foram James e Martin que, verificando que a principal limitação da separação na cromatografia de partição era a velocidade de difusão

nas duas fases líquidas das moléculas a serem separadas, imaginaram substituir a fase móvel por um gás permanente, o que aumenta enormemente a difusão e, portanto, a rapidez e as possibilidades de separação.

Até ao presente momento, e que seja do meu conhecimento, não existem aplicações desta técnica à química inorgânica, excluindo, evidentemente, a separação de substâncias gasosas permanentes. É porém natural que dentro em breve essas aplicações surjam, pois, segundo comunicações recentes, já se aplica esta técnica a substâncias cujo ponto de ebulição não exceda 500° C.

Dedicarei agora um pouco mais de atenção à cromatografia em papel, por ser aquela que mais tem sido estudada e, portanto, mais resultados tem fornecido.

O *mecanismo* da separação neste tipo de cromatografia ainda não foi explicado. Existem algumas hipóteses em que parece provado existir, além de uma partição entre as duas fases, também uma adsorção pelo papel, bem como uma permuta iônica com os grupos carboxílicos livres da celulose. O mecanismo é muito complexo, mas só o seu conhecimento poderá fornecer explicações completas para alguns fenômenos observados mas até agora inexplicáveis.

Os *solventes* (fases móveis) usados primitivamente, eram imiscíveis na água, tendo-se mais tarde começado a usar, também, os solventes miscíveis. Quando uma molécula pode existir numa forma não ionizada e numa ionizada, o  $R_F$  da primeira é geralmente mais elevado do que o da segunda, pois aquela forma é mais solúvel no solvente não polar.

A adição de um ácido ao solvente faz geralmente subir o  $R_F$ , pois aumenta a solubilidade do solvente na água. No caso dos iões metálicos há por vezes variações bruscas de  $R_F$  devido à formação de complexos.

Em certos casos observa-se a formação de *cometas* ou *caudas*, isto é, a mancha cromatografada em lugar da sua habitual forma circular ou ovóide, apresenta uma cauda mais ou menos longa. Com produtos orgânicos trata-se geralmente de produtos de ionização que, por terem  $R_F$  mais baixos vão ficando retidos no papel. A adição de um pouco de ácido evita habitualmente esta anomalia. Em química inorgânica as causas podem ser outras: hidrólise como no caso do Sb, do Zr, etc.; redução como no caso do Au e Ir; precipitação parcial como no caso da Ag, Pb, W; existência simultânea de várias espécies iônicas, como no caso do Cr, Rh, etc. Os remédios serão, respectivamente, a adição de ácidos, de oxidantes, de complexantes.

Por vezes as manchas devidas aos diferentes complexos, ou às diversas formas ionizadas, chegam a separar-se e temos o chamado fenômeno das *manchas múltiplas*, que tem imensa importância no estudo dos complexos inorgânicos.

Em cromatografia inorgânica os solventes podem dividir-se em três grupos:

- 1 — Solventes contendo ácidos fortes. Estes solventes fornecem valores constantes de  $R_F$  mesmo com traçadores radioactivos, tendo-se demonstrado que com estes solventes não há permuta iónica com o papel.
- 2 — Solventes contendo ácidos fracos e agentes complexantes, ou bases fracas. Nestes solventes são possíveis permutas iónicas com o papel e os traçadores têm muitas vezes comportamento diferente das macro quantidades.
- 3 — Separação em condições de não equilíbrio tais como em atmosferas saturadas com outro solvente.

Uma vez que as separações de iões inorgânicos são baseadas em diferenças de complexação e, ou, diferenças de polaridade (Lederer, Pollard, etc.), a adição de agentes complexantes ao solvente, tais como 8-hidroxiquinolina, tiocianato, etc., ou o uso de solventes complexantes como as  $\beta$ -dicetonas, é muito usado para permitir separações de iões que, quando não complexados, não tinham uma  $\Delta R_F$  que permitisse a separação.

A *temperatura* tem uma enorme influência nos valores dos  $R_F$  e na velocidade da operação. Uma comunicação apresentada por cientistas da Armour & Co. na reunião de Setembro deste ano da Sociedade de Química Americana, em Chicago, diz que usando a cromatografia horizontal em papel, em tanque fechado e a 60° C, se efectua em 2 horas a separação de aminoácidos que, pelos métodos cromatográficos clássicos, demoraria 2 a 3 dias.

Os *papéis* empregados podem ser muito variados, devendo-se ter em conta a espessura, a rapidez de desenvolvimento e a pureza exigida. As casas fabricantes produzem, hoje em dia, papéis especialmente destinados às técnicas cromatográficas, com a indicação das características.

Também é frequente o uso de papéis impregnados de sais (CINa, etc.), para conseguir separações diferentes.

As *técnicas* usadas não vou descrevê-las em detalhe, mas farei a sua enumeração:

- desenvolvimento ascendente (em uma ou duas direcções)
- » descendente (discontínuo ou contínuo)
- » múltiplo (ascendente ou descendente)
- » com gradiente de solvente
- » radial (simples ou com centrifugação).

Esta última técnica, que é muito recente, permite reduzir de 20 vezes o tempo normal de separação, usando uma velocidade entre 300 a 1 000 r. p. m.

A *deteccção* das manchas é feita por pulverização ou imersão num revelador apropriado. Em cromatografia inorgânica, ao contrário do que sucede na análise qualitativa, procuram-se como reveladores, reagentes pouco selectivos. Interessam aqueles que dão produtos corados com o maior número possível de iões, pois assim com um só revelador se consegue localizar um maior número de manchas.

A caracterização de cada uma é fornecida pelo valor do seu  $R_F$  e não pela cor produzida.

Assim o gás sulfídrico ou o  $S(NH_4)_2$  são excelentes reveladores. Também alguns compostos orgânicos como a 8-hidroxiquinolina em solução amoniacal, a alizarina em solução amoniacal, o ácido rubeânico, etc., são muito usados.

Finalmente, variações de condutibilidade ao longo do papel e variações da corrente quando o cromatograma é passado através de um circuito de alta frequência, foram recentemente propostos como métodos de *deteccção*.

As *determinações quantitativas* são efectuadas após a eluição da mancha cromatografada e pelos meios habituais da análise, ou directamente sobre o papel, quer por comparação óptica (visual ou instrumental), quer por comparação de áreas, quer ainda por técnicas de traçadores radioactivos. Também o uso da fluorescência e da absorção no ultra-violeta e no infra-vermelho têm sido recomendados.

*Separações* de iões têm sido intensivamente estudadas, de tal forma que será difícil encontrar hoje qualquer problema clássico de separação em química mineral que não tenha sido já abordado por métodos cromatográficos.

Esquemas gerais de separação analítica de iões têm aparecido, dos quais destacaremos o primeiro de Pollard et al. (1951) e o mais recente (1957) de Elbeih.

Dentro de cada grupo analítico dezenas de métodos de separação têm sido apresentados, destacando-se especialmente os alcalinos e os alcalino-terrosos.

Díficeis separações têm sido conseguidas como as dos seis elementos da família da platina, e resultados parciais têm sido obtidos, por Lederer, na separação de terras raras.

Os aniões, embora menos estudados, também já se separam quase todos por via cromatográfica.

Um problema de imenso interesse que a cromatografia conseguiu resolver foi o da separação dos diferentes estados de valência de um elemento, quando estáveis no mesmo meio. Assim se separa Tl (I) de Tl (III), U (IV)-U (VI), Fe (II)-Fe (III), Hg (I)-Hg (II), Cr (III)-

-Cr (VI), etc. Num meu trabalho recente, parece terem-se obtido três estados de valência para o *Mo* e para o *Re*.

Uma outra aplicação recente e que continua em estudo de ampliação no National Research Laboratory, de Teddington, é o emprego dos métodos de cromatografia em papel na análise de amostras de 0,5 a 2 gramas de solo para separar e determinar rapidamente em dezenas de ensaios, quantidades da ordem dos decimiligramas e, desta forma, permitir, economicamente, a análise das centenas ou milhares de amostras necessárias a este tipo de prospecção. Métodos para Ni, Co, Cu, Pb, U, Ta, Nb, etc., já se encontram estudados.

Das aplicações a macro-quantidades, em que se usam colunas de celulose em pó, interessa focar, pela actualidade, a separação do tório e do urânio dos seus minérios por mais complexos que estes sejam, e, principalmente, o isolamento e a separação do tântalo e do nióbio, único método verdadeiramente satisfatório para a análise destes elementos.

Ainda uma aplicação muito importante da cromatografia em papel tem sido a separação e purificação dos radioelementos quer naturais quer artificiais.

Faz-se a separação de Ra-Ba, Po-Ra (D)-Ra (E), Th-Pa, etc. O francio foi separado por cromatografia bem como o promécio. Muitos traçadores radioactivos têm sido isolados cromatograficamente, devendo-se ter em vista, contudo, aquilo que atrás foi dito relativamente aos tipos de solventes.

O estudo dos complexos tem recebido substancial auxílio das técnicas cromatográficas. Lederer e colaboradores têm tentado relacionar os dados cromatográficos existentes e outros por eles obtidos, com a estabilidade dos complexos nos diferentes meios. O estudo é difícil porque tratando-se habitualmente de solventes complexos e não sendo conhecido o mecanismo cromatográfico, as ilações a tirar não são fáceis.

Lederer deu um grande passo neste caminho ao aplicar à cromatografia inorgânica o novo valor  $R_M$ , que tinha sido proposto em 1950 para a cromatografia orgânica. O seu grande valor neste campo é o da previsão da localização das manchas pois se demonstrou que o  $R_M$  é constituído por valores aditivos representando os grupos existentes na molécula e função de uma constante para cada solvente, papel, etc. Este valor está relacionado com o  $R_F$  da seguinte forma:

$$R_M = \log \left( \frac{1}{R_F} - 1 \right)$$

e é proporcional à energia livre da passagem de uma molécula de uma fase a outra num sistema de dois solventes não miscíveis. É assim

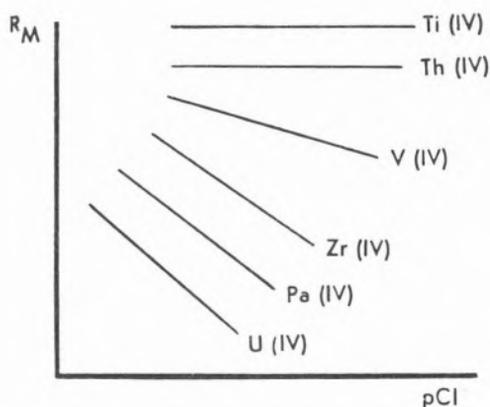
fornecida uma relação entre  $R_F$  e o coeficiente de partição (ou constante de distribuição).

Num trabalho publicado em Março deste ano, Lederer deduz, para um sistema acetona-ClH-OH<sub>2</sub> onde estudou um certo número de iões, a seguinte expressão:

$$-pK = R_M + 2 \times pCl^- + k$$

em que  $K$  é a constante de instabilidade do complexo  $MCl_x^{y\pm}$  e  $k$  é uma constante do sistema cromatográfico

Representando num gráfico os valores de  $R_M$  em função dos de  $pCl^-$  para cada ião, encontram-se rectas que terão uma dada inclinação para cada valor de  $x$ .



Vê-se que o número  $x$  é o mesmo para  $U$ ,  $Pa$  e  $Zr$ , enquanto que com  $V$  (IV) é maior. Com iões como  $Ti$  (IV) e  $Th$  (IV) parece não haver mudanças na complexação pois o seu  $R_F$  se mantém constante.

Desta forma é possível comparar, qualitativamente, os complexos de vários elementos, não sendo contudo ainda possível quaisquer determinações quantitativas da constante de instabilidade.

Ainda como aplicação de interesse neste sector é a separação dos compostos isómeros cis-trans. No interessante trabalho jugoslavo de Janjic, saído no último número da *Analitica Chimica Acta* (Novembro), conclui-se que os compostos cis têm sempre  $R_F$  mais elevados do que os trans, e são apresentadas excelentes separações em complexos de  $Co$ ,  $Cr$  e  $Pt$ .

É interessante a correlação de resultados apresentada no n.º 2 do *Journal of Chromatography*, de Março de 1958, entre as curvas obtidas por Kraus na cromatografia de permuta iónica e as obtidas pelo autor na cromatografia em papel usando solventes em que a acidez se faz variar gradualmente. A semelhança das curvas para um grande número de iões é flagrante e está intimamente ligada com a natureza da carga dos iões.

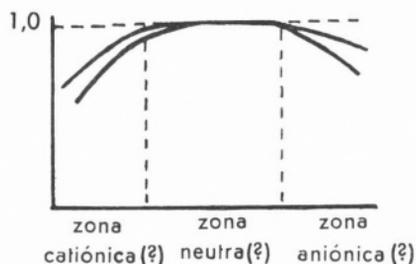
As curvas por mim obtidas por cromatografia em papel usando como eluente o butanol + ClH, apresentam formas diversas. Assim os alcalinos e alcalino-terrosos, que em meio clorídrico são catiónicos, apresentam a forma seguinte:



Já por exemplo o *Cu*, o *Au*, e o *Ti* mostram um tipo de curva que indica o aparecimento de uma espécie aniônica que depois parece manter-se independentemente da concentração em ClH:



Caso semelhante se observa com o *Zn*, *Cd* e *Bi*:

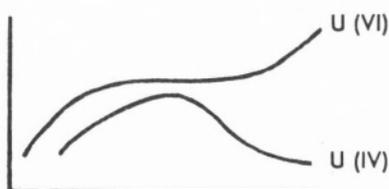


Muito característica a passagem do *Ga* e do *Ge* de catiónicos a aniônicos:



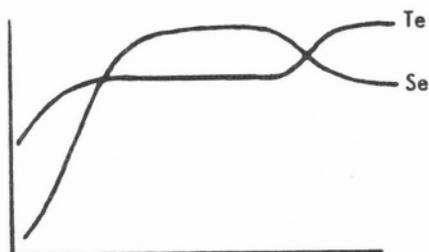
Com o urânio temos duas curvas bem diferentes para as valências (IV) e (VI).

Parece haver uma inflexão que indica a formação de um complexo aniônico.

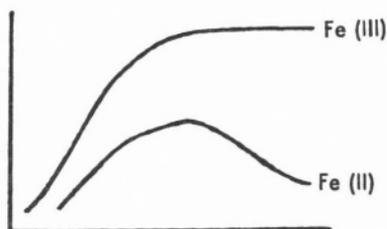


O *Co* e o *Te* apresentam curvas muito semelhantes à do *U* (VI), embora em níveis diferentes.

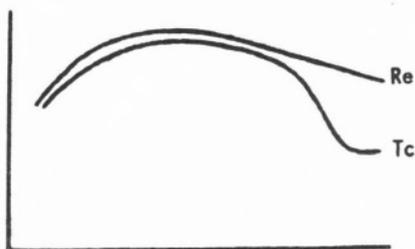
O caso do *Se* e *Te* é muito interessante pois há por duas vezes uma inversão de valores:



As curvas do *Fe* (III) e *Fe* (II) são também curiosas, pois se obtém uma boa separação das duas valências:



Finalmente o caso do *Re* e do *Tc* que permitiu encontrar um processo de separação:



### *Electroforese*

Nesta técnica é a corrente eléctrica que provoca a deslocação dos iões e as diferenças de cargas e de mobilidades destes são as causas fundamentais das diferenças de migração que são a base das separações obtidas.

As substâncias são colocadas numa geleia impregnada de um electrólito, ou, mais vulgarmente, colocadas numa banda de papel embebida num electrólito.

As aplicações à química mineral desta técnica, que tão fecunda se tem mostrado em química orgânica, são ainda recentes e, portanto, em pequeno número.

A natureza dos trabalhos publicados neste campo, fragmentados e sem sistematizações, mostra bem que estamos no início de uma época. Alguns trabalhos de M. Lederer acerca dos complexos clorados dos elementos dos 1.º e 2.º grupos analíticos, o estudo do comportamento destes mesmos elementos em electrólitos diversos, que está presente-mente a ser conduzido por investigadores japoneses, e ainda os trabalhos de M. Lederer relativos à separação de alguns pares de terras raras e ao comportamento de um grande número de aniões usando carbonato de amônio como electrólito, são as mais recentes tentativas de sistematização.

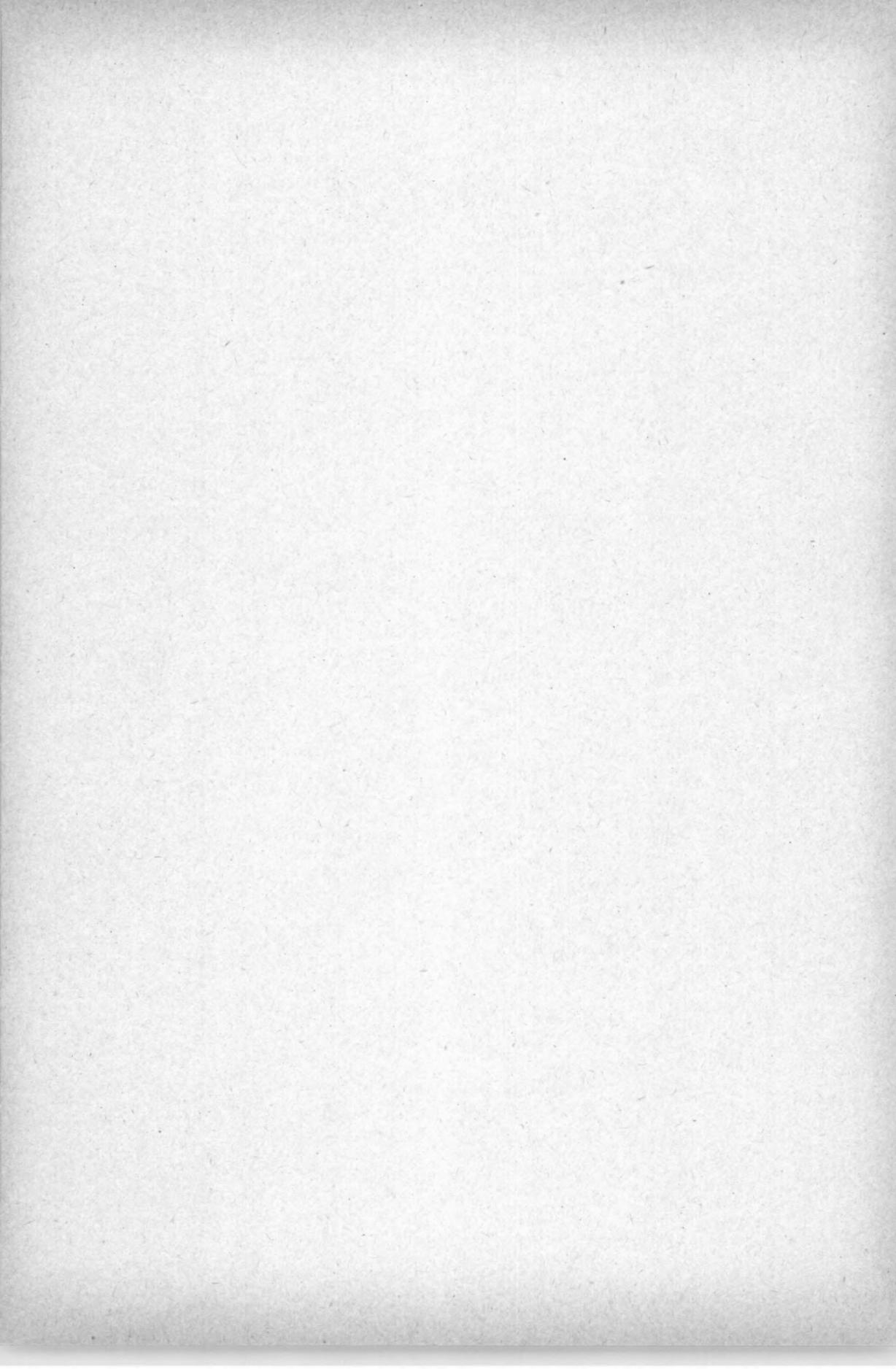
Isoladamente aparecem trabalhos que tratam de casos particulares mas estudados com mais detalhe como a separação do tântalo do nióbio feita por Gillis et al. em 1956, a do rénio do tecnécio feita pelo autor, etc.

A rapidez das separações conseguidas torna esta técnica excelente na separação de isótopos radioactivos de períodos curtos, campo onde tem conseguido interessantes aplicações conforme se pode ler no artigo de Chemla, publicado no n.º 1 do Journal of Chromatography, de Janeiro de 1958.

As indicações da natureza das cargas dos complexos que a electroforese fornece, serve frequentemente para prever ou interpretar o comportamento cromatográfico dos mesmos complexos, e inversamente, donde a reconhecida utilidade de conduzir paralelamente ensaios pelas duas técnicas em trabalhos de investigação.

Finalmente, das inovações técnicas recentes com interesse para a química mineral, são de salientar a de Pucar (1957), com a qual se podem fazer electroforeses em electrólitos fortes (até ClH, 6 M) o que é de grande utilidade para o estudo dos complexos em meios ácidos concentrados, e a de Taube que, num trabalho apresentado na Conferência de Genebra de Setembro passado, cita resultados obtidos em electrólitos constituídos por solventes orgânicos misturados com ácidos minerais, o que abre possibilidade de estudo dos complexos naqueles meios.





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