



REVISTA PORTUGUESA DE **QUÍMICA**



REV. PORT. QUÍM. - LISBOA

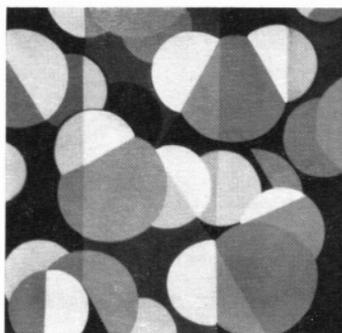
N.º 1

VOL. V - PAG. 1/48 - 1963

índice

A. Herculano de Carvalho	1	EDITORIAL
V. Pereira Crespo	6	PRODUÇÃO DE ISÓTOPOS DE NÍQUEL NO COBRE E DE MAGNÉSIO NO ALUMÍNIO COM PARTÍCULAS DE GRANDE ENERGIA
A. Herculano de Carvalho J. Gonçalves Calado M. Legrand de Moura	15	MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE DE DOSAGE DE L'OXYGÈNE DISSOUS DANS LES EAUX DÉMINÉRALISÉES
A. Tavares da Silva	20	ELIMINAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO ALUMÍNIO NA DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA
<i>Actualidades</i>		
Kurt Jacobsohn	27	PROTEÍNAS A PARTIR DO PETRÓLEO
Carlos A. Lopes Vaz A. Fortunato Baptista	29	UM ESTÁGIO DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS EM FRANÇA
	41	<i>Noticiário e Informações</i>

*Modelos estruturais da molécula de água,
ilustração de Luís Filipe de Abreu*



PRODUÇÃO DE ISÓTOPOS DE NÍQUEL NO COBRE
E DE MAGNÉSIO NO ALUMÍNIO COM PARTÍCULAS DE GRANDE ENERGIA

CRESPO, V. Pereira
Rev. Port. Quím., 5, 6, (1963)

Neste trabalho apresentam-se secções eficazes para a produção de ^{65}Ni e ^{57}Ni no cobre com protões e núcleos de ^4He de grande energia. As determinações foram feitas com protões de 440, 550 e 700 MeV e com núcleos de ^4He de 320, 440, 550 e 700 MeV. São igualmente apresentadas as probabilidades de produção de ^{27}Mg no alumínio, com protões de 680 MeV e partículas α de 500 e 700 MeV.

resumos
résumés
summaries

MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DOSAGEM
DO OXIGÉNIO DISSOLVIDO EM ÁGUAS DESMINERALIZADAS

CARVALHO, A. Herculano de, CALADO, J. Gonçalves,
MOURA, M. Legrand de
Rev. Port. Quím., 5, 15, (1963)

Apresenta-se um método colorimétrico para dosagem do oxigénio dissolvido em águas desmineralizadas, baseado na oxidação do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{HY}]^-$ a $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Y}]^-$ em presença de oxigénio, com valor conveniente de pH. Trata-se de um método de execução mais simples que o de Winkler.

ELIMINAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO ALUMÍNIO NA DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA

SILVA, A. Tavares da
Rev. Port. Quím., 5, 20, (1963)

Estuda-se a acção libertadora do estrôncio sobre o efeito interferente do alumínio na determinação do cálcio por fotometria de chama, procurando a zona de comprimentos de onda mais favorável a esta dosagem.

PRODUCTION D'ISOTOPES DE NICKEL DANS LE
CUIVRE ET DE MAGNESIUM DANS L'ALUMINIUM
AVEC DES PARTICULES À FORTE ENERGIE

CRESPO, V. Pereira
Rev. Port. Quím., 5, 6, (1963)

On présente les sections efficaces pour la production de ^{65}Ni et ^{57}Ni à partir de cuivre avec des protons et des noyaux de ^4He à forte énergie. Les déterminations ont été faites avec des protons de 440, 550 et 700 MeV et avec des noyaux de ^4He de 320, 440, 550 et 700 MeV. On présente aussi les sections efficaces de production de ^{27}Mg à partir de l'aluminium avec des protons de 680 MeV et particules α de 500 et 700 MeV. Nos résultats montrent qu'il n'est pas possible d'étudier par radiation la réaction $^{65}\text{Cu}(\alpha, \alpha \pi^+)^{65}\text{Ni}$ comme on a fait pour la réaction $^{65}\text{Cu}(p, p \pi^+)^{65}\text{Ni}$.

PRODUCTION OF NICKEL ISOTOPES IN COPPER
AND OF MAGNESIUM ISOTOPES IN ALUMINIUM
WITH HIGH ENERGY PARTICLES

CRESPO, V. Pereira
Rev. Port. Quím., 5, 6, (1963)

The cross sections for the production of ^{65}Ni and ^{57}Ni in copper with 440, 550 and 700 MeV protons and with 320, 550 and 700 MeV α particles have been measured and are reported here. Also given, are the cross sections for the production of ^{27}Mg in aluminium with 680 MeV protons and 500 and 700 MeV α particles. It has been found that the excitation function for the production of ^{65}Ni in ^{65}Cu changes drastically, whenever protons are substituted by ^4He nuclei as bombarding particles. The results show that, contrary to the reaction $^{65}\text{Cu}(p, p \pi^+)^{65}\text{Ni}$, the reaction $^{65}\text{Cu}(\alpha, \alpha \pi^+)^{65}\text{Ni}$ can not be studied radiochemically.

METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE DO-
SAGE DE L'OXYGENE DISSOUS DANS LES EAUX
DEMINERALISEES

CARVALHO, A. Herculano de, CALADO, J. Gonçalves,
MOURA, M. Legrand de
Rev. Port. Quím., 5, 15, (1963)

On décrit une méthode colorimétrique de dosage de l'oxygène dissous dans des eaux déminéralisées, ayant comme base l'oxydation, par l'oxygène, à une valeur convenable de pH, du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{HY}]^-$ au complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Y}]^-$.

La méthode est plus simple et d'exécution plus rapide et peut être si précise que celle de Winkler.

COLORIMETRIC METHOD FOR DEMINERALISED
WATER OXIGEN DETERMINATION

CARVALHO, A. Herculano de, CALADO, J. Gonçalves,
MOURA, M. Legrand de
Rev. Port. Quím., 5, 15, (1963)

A colorimetric method for the determination of O_2 in demineralized water is proposed. The new method is based on the oxidation of the complex $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{HY}]^-$ to the red $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Y}]^-$ at a convenient pH, and it is simpler, faster and as accurate as Winkler's.

ELIMINATION DE L'INTERFERENCE DE L'ALU-
MINIUM DANS LA DETERMINATION DE CAL-
CIUM PAR PHOTOMETRIE DE FLAMME

SILVA, A. Tavares da
Rev. Port. Quím., 5, 20, (1963)

On étudie avec un photomètre de flamme Lange l'affaiblissement de l'effet «extincteur» de l'aluminium dans le dosage du calcium par addition du strontium à la solution analysée. La longueur d'onde la plus favorable est déterminée.

ELIMINATION OF ALUMINIUM INTERFERENCE
IN FLAME PHOTOMETRIC CALCIUM DETERMINA-
TION

SILVA, A. Tavares da
Rev. Port. Quím., 5, 20, (1963)

The releasing effect of strontium on the depressive interference of aluminium in the flame photometric determination of calcium is studied; reference is made to the best wave length band for this determination, in particular with a Lange flame photometer.

Editada pela
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C. M. PULIDO

Comissão Redactorial F. CARVALHO BARREIRA

RENATO DA SILVA LEAL

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. INEZ VALENTE SOARES

Delegado em Coimbra V. PEREIRA CRESPO

Delegado no Porto HERNÂNI MAYA

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR

SODA PÓVOA

COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE

SAPEC

SIDERURGIA NACIONAL

INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.

LABORATÓRIO SANITAS, LDA.

NITRATOS DE PORTUGAL

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA

AMONÍACO PORTUGUÊS

COMPANHIA DE PÓLVORAS E MUNIÇÕES DE BARCARENA

FIRESTONE PORTUGUESA

INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

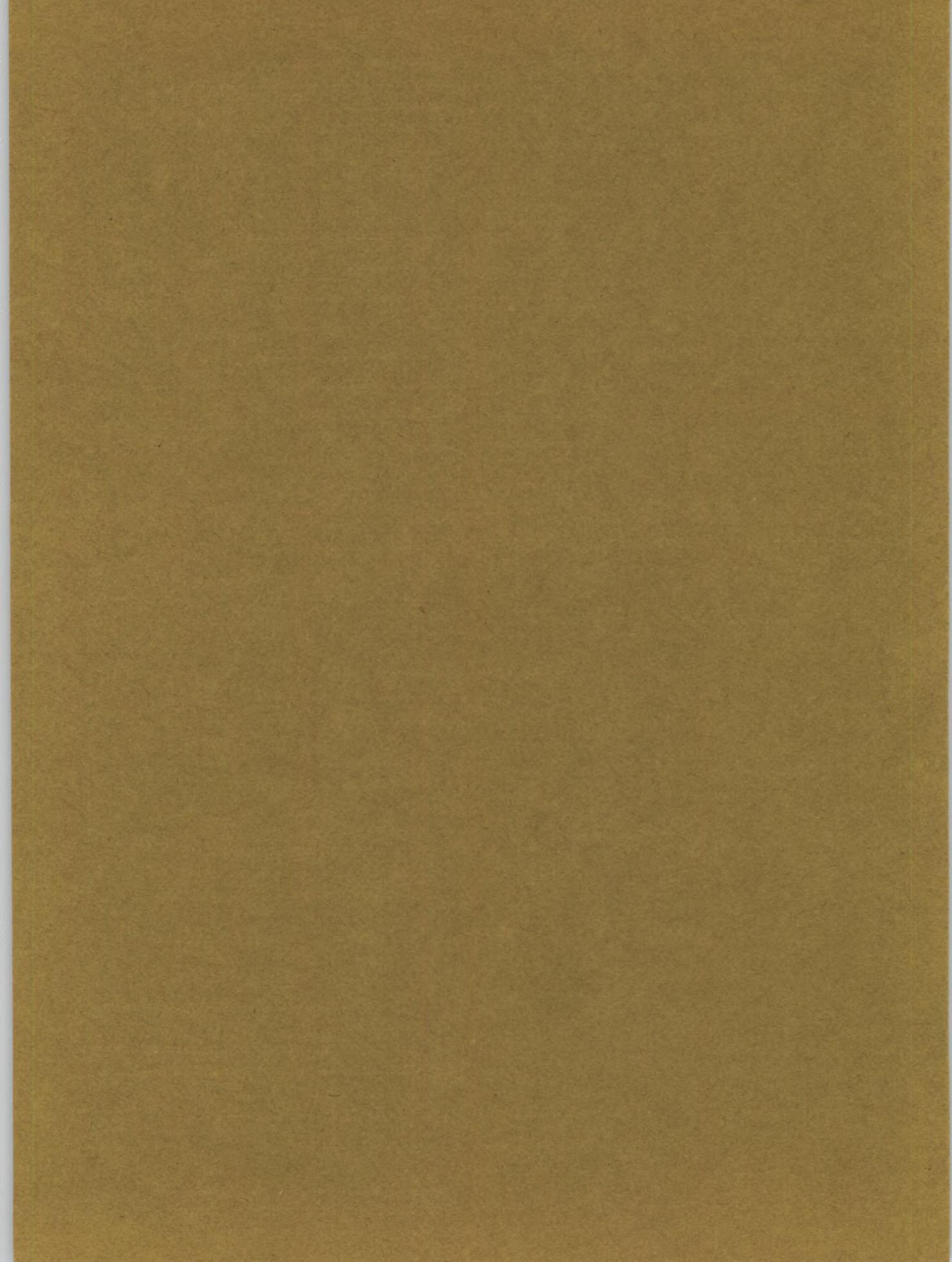
Toda a correspondência deve ser endereçada ao editor :
Eng.º C. M. Pulido — Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

Redacção e administração

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 — Portugal

Gravuras, Composição e Impressão

Bertrand (Irmãos), Lda.



EDITORIAL



Anunciou-se, numa nota de abertura do número de Março de 1958 desta Revista, que se estavam a envidar esforços para tornar regular a publicação do órgão científico da Sociedade Portuguesa de Química e Física, remodelando-o no sentido que fosse julgado aconselhável. Depois disso, publicaram-se onze números com colaboração vária, quase toda ela constituída por artigos com trabalhos originais de químicos portugueses. Persistia, porém, uma das grandes dificuldades para manter a Revista com aspecto gráfico condigno e, sobretudo, para completar a parte científica original com outras secções, como as de crítica de livros, informações científicas e químico-técnicas, artigos de actualização, etc. Essa dificuldade era a limitada verba de que a Sociedade Portuguesa de Química e Física podia dispor para a publicação da sua tradicional Revista no sector da Química.

Porém, há cerca de um ano, o responsável por esta publicação teve conhecimento de uma louvável iniciativa da Ex.^{ma} Administração da Sociedade Anónima Concessionária da Refinação de Petróleos em Portugal (Sacor), a qual estaria disposta a contactar outras empresas portuguesas cuja actividade industrial se processasse no campo da química, propondo-lhes que, com a Sacor, contribuíssem monetariamente para manter uma revista portuguesa de química, com bom nível científico e técnico.

À sugestão de que se tomasse como base desse objectivo a Revista da nossa Sociedade, desde que esta incluísse, como aliás estava na sua inicial feição, não só trabalhos de ciência pura como também de química aplicada, correspondeu amavelmente a Sacor com a sua concordância, em princípio, tomando sobre si o encargo de transmitir a sugestão

às outras empresas, às quais simultâneamente pedia colaboração para a sua tão oportuna iniciativa.

Este apelo foi, até agora, generosamente correspondido por treze das entidades consultadas, cujos nomes vêm em lugar de honra neste primeiro número da nova fase da Revista. Com os louvores que são devidos à esclarecida intervenção da Sacor e à pronta resposta recebida das outras empresas contribuintes, vão os rendidos agradecimentos da Direcção da Sociedade, que assim vê concretizada a sua aspiração de valorizar e ampliar o âmbito da «Revista Portuguesa de Química».

Além de tudo, esta colaboração com a indústria química nacional é um grande incentivo, que vai repercutir-se principalmente no nosso meio científico e técnico.

Simultâneamente cai uma pesada responsabilidade sobre os ombros daqueles que vão ocupar-se da realização de tão útil propósito.

Não há a ilusão de que este primeiro número represente completamente o que se tem em mente, mas não convinha atrasar mais a sua publicação e o tempo era escasso para delinear e executar um plano inteiramente satisfatório. Para além disso, está ainda a outra grande dificuldade com que lutam todas as publicações periódicas portuguesas de índole técnica e científica: a escassez de material condigno, não tanto pelas limitações do nosso meio técnico e científico, mas principalmente pelos dois motivos seguintes, para os quais queremos chamar a atenção dos nossos colegas:

1) A falta de hábito de publicar os resultados dos trabalhos próprios, quer da parte dos investigadores quer, principalmente, da parte dos técnicos da indústria, engenheiros e seus auxiliares. Ora felizmente temos em Portugal, no ramo da química aplicada, distintos especialistas em número apreciável, trabalhando em empresas onde se respira um ar saudável de progresso e cujas instalações fabris e laboratórios se podem pôr a par do que há de bom noutros países. Admite-se que haja certas áreas de actividade desses técnicos que não convenha expor à curiosidade dos outros especialistas. Mas, no estado actual da ciência técnica, essas áreas são cada vez mais restritas e fora delas há muito material de experiência e de estudo que, sem prejuízo, mas, antes, com utilidade para todos, se pode dar à estampa. As próprias empresas têm interesse nisso, pois que,

valorizando o trabalho dos seus técnicos, se valorizam a elas próprias, ao mesmo tempo que são úteis à colectividade. Note-se o número crescente de artigos publicados nas revistas estrangeiras da especialidade, subscritos por engenheiros das mais importantes empresas. Note-se, ainda, como nos congressos dos vários ramos da química industrial são precisamente os laboratórios, os gabinetes de estudo e as fábricas dessas empresas que dão contribuição mais substancial para a actividade que os informa. Esta contribuição, geralmente materializada na apresentação de comunicações de índole científica ou técnica, tem de ser hoje em dia considerada como um dever social e é ao mesmo tempo a melhor credencial das empresas junto das organizações internacionais que agrupam os «oficiais do mesmo ofício».

Não se investiga somente nos laboratórios, pois a investigação, tal como a cultura, é hoje fundamentalmente uma atitude do espírito que preside a todas as actividades, oficiais ou privadas, desinteressadas ou com fins lucrativos, que queiram progredir, isto é, que estejam dispostas a sobreviver no mundo actual da técnica.

Parece pois salutar que se vá arreigando entre nós a ideia de que, para servir bem a indústria em que trabalha, o engenheiro ou o químico que nela se emprega tem de ter, paralelamente à sua actividade puramente profissional, uma actividade de investigador, sempre pronto a tirar partido da sua experiência do dia a dia para aperfeiçoar e desenvolver o sector que lhe é confiado. E o princípio de escrever o que de útil resultar para os outros, dessa sua experiência meditada, dar-lhe-á hábitos de método, precisão e lógica, ao mesmo tempo que valoriza a empresa que ele serve.

Exterior à área dos chamados segredos industriais, cada vez mais restrita e efémera, quanta matéria de real utilidade se perde «a mal da Nação», por falta desse princípio que ainda perdura no nosso meio técnico!

A propósito da nossa Revista, faz-se assim um apelo aos nossos colegas para que se esforcem por adquirir esse hábito e pede-se às empresas, especialmente àquelas que nos distinguiram com a sua contribuição, que incitem os seus técnicos a publicar o produto da sua experiência e das suas investigações, desde que recebam, para isso, a autorização das respectivas administrações. Só desta maneira os res-

ponsáveis pela publicação da «Revista Portuguesa de Química» poderão corresponder às responsabilidades que uma parte da indústria química portuguesa, com clarividência e generosidade, lhes pôs sobre os ombros. Nesta esperança, contamos com que os números subsequentes da Revista tendam pouco a pouco para um equilíbrio entre a massa de artigos puramente científicos e os de índole técnica, equilíbrio que, neste primeiro número, não foi possível conseguir.

2) O segundo motivo diz principalmente respeito às Universidades e aos organismos oficiais que tenham no seu âmbito actividades no ramo da química pura ou aplicada.

Cada Faculdade ou Escola, cada Instituto sente-se na obrigação de ter uma publicação periódica própria e até, por vezes, essa obrigação consta da lei. Ninguém discute a legitimidade do facto. Mas, pergunta-se: haverá vantagem em que os professores, os investigadores ou os técnicos publiquem aí os seus trabalhos da especialidade? Ou será preferível que se sirvam, para esta publicação — com reserva de resenhas gerais de actividade — de revistas de cada especialidade e as respectivas separatas sejam depois reunidas em volume com o nome do organismo geral a que respeitam, como fazem os mais esclarecidos centros de investigação mundiais?

O problema tem a maior acuidade num país como o nosso, em que a massa de artigos científicos e técnicos não é muito grande.

A adoptar-se a primeira solução, não parece possível em Portugal manter uma revista periódica, por exemplo, de química, pois as numerosas revistas privadas absorvem largamente mais de 50 % da massa publicável.

O problema é aliás bem conhecido e não nos deteremos na sua apreciação. Notaremos apenas que essa primeira alternativa é simultaneamente a mais dispendiosa e a que pior serve a expansão da cultura portuguesa no ramo das ciências chamadas positivas. Uma revista onde apareçam simultaneamente artigos de matemática, física, química, mineralogia, zoologia, botânica, etc., não poderá conseguir a permuta com a grande maioria das revistas estrangeiras especializadas, isto é, com aquelas que interessam verdadeiramente aos nossos investigadores.

É a segunda solução que parece a mais sensata. E deve fazer-se justiça a algumas entidades oficiais que espontâneamente a adoptaram já, como nos parece ser o caso, por exemplo, do Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

A «Revista Portuguesa de Química» já dirigiu um apelo a alguns organismos de investigação, de criação mais recente, e que naturalmente não têm ainda fixado doutrina a tal propósito, como a Junta de Energia Nuclear e o Instituto Nacional de Investigação Industrial. Pediu-lhes que, pelo que se refere aos trabalhos de Química, dessem preferência à sua publicação na nossa Revista, prontificando-se a estudar em conjunto, para cada caso, um tipo de capa para cada separata e a adoptar outras medidas conducentes à fácil integração dessas separatas em volumes próprios dos organismos em causa.

Estendemos agora aqui o mesmo apelo a todas as entidades de índole análoga, estaduais ou privadas, certos de que prestamos assim um real serviço à química portuguesa e, ao mesmo tempo, tornamos possíveis economias sensíveis nos orçamentos privados desses organismos.

Ainda umas palavras finais, em especial dirigidas às empresas que, pela sua valiosa iniciativa e contribuição, tornaram possível o ressurgimento da nossa Revista. Já tivemos ocasião de dizer que este primeiro número representa apenas o início de uma experiência que, em números subsequentes, se procurará ir aperfeiçoando. Se nos for permitida uma linguagem profissional, diremos que não se trata ainda de um «exame final», mas apenas de uma primeira «prova de frequência». Pedimos, pois, que como tal seja considerado. E pedíamos-lhes ainda — e esta solicitação é extensiva a todos os nossos demais leitores — uma outra contribuição que também nos é indispensável para poder atingir o nosso objectivo: as suas críticas e os seus conselhos.

A. HERCULANO DE CARVALHO

PRODUÇÃO DE ISÓTOPOS DE NÍQUEL NO COBRE E DE MAGNÉSIO NO ALUMÍNIO COM PARTÍCULAS DE GRANDE ENERGIA

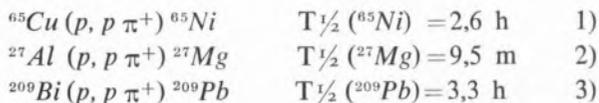
VÍTOR PEREIRA CRESPO

Centro de Estudos de Química Nuclear (I.A.C.)
Faculdade de Ciências
Universidade de Coimbra

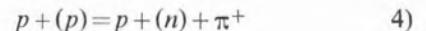
Neste trabalho apresentam-se secções eficazes para a produção de ^{65}Ni e ^{57}Ni no cobre com protões e núcleos de ^4He de grande energia. As determinações foram feitas com protões de 440, 550 e 700 MeV e com núcleos de ^4He de 320, 440, 550 e 700 MeV. São igualmente apresentadas as probabilidades de produção de ^{27}Mg no alumínio, com protões de 680 MeV e partículas α de 500 e 700 MeV.

INTRODUÇÃO

A produção de mesões pode considerar-se como um dos aspectos mais importantes das reacções nucleares induzidas por partículas de grande energia, pois que, sendo facilmente absorvidos pelo próprio núcleo em que foram formados, podem depositar nele uma energia, pelo menos, igual à sua massa. Assim, torna-se possível, por meio da produção e absorção de mesões, obter núcleos fortemente excitados. O estudo da sua produção torna-se, portanto, de importância fundamental para a interpretação dos resultados das reacções nucleares com partículas de grande energia. Este estudo pode fazer-se quer observando os mesões que resultam de uma determinada reacção quer observando qualquer produto dessa reacção cuja existência só pode ser explicada se admitirmos a sua produção. Estão neste último caso os produtos de uma reacção nuclear que, tendo o mesmo número de massa do que os isótopos bombardeados, têm o número atómico inferior em uma unidade. Como exemplos deste tipo de reacções podemos apontar as seguintes:



Nestes processos o que fundamentalmente se passa é uma colisão do protão incidente com um protão do núcleo e a consequente produção de um π^+ , que podemos representar por:



onde o parêntesis indica que o nucleão está, ou permanece, no núcleo bombardeado. Por conseguinte, muito embora, nos seus aspectos fundamentais, a produção de π^+ num núcleo se assemelhe à produção de π^+ num protão livre, é de esperar que, naquele caso, se revista de certas características particulares. Uma delas resulta da exigência de que a reacção se dê à superfície do núcleo, pois que um π^+ produzido no interior deste tem uma pequena probabilidade de o abandonar, dada a grande secção eficaz para a sua absorção. Por outro lado, como o ião π^+ é emitido de preferência na direcção e sentido do feixe, só conseguirá escapar do núcleo se for produzido na sua parte posterior. Além disso, para que se não dêem reacções estranhas, é necessário que o protão incidente atravessasse a maior parte do núcleo sem com ele colidir e que o neutrão produzido fique com uma energia inferior a cerca de 10 MeV. Estas restrições diminuem a probabilidade da reacção ($p, p \pi^+$), o que aumenta a dificuldade do seu estudo.

A colisão entre um protão projectil e um protão do núcleo bombardeado também se distingue de uma colisão entre protões livres pelo que respeita ao limiar para a produção de π^+ . Pelo facto de o protão do núcleo não ser estacionário resulta que o limiar para a produção nele de π^+ é infe-

rior a 290 MeV — limiar para a produção na colisão de prótons livres (1) —, uma vez que alguns dos prótons do núcleo se movem em direcção ao projectil. Portanto, as curvas de excitação para a produção de mesões em núcleos complexos diferem das obtidas com prótons livres. Nos cálculos de Monte Carlo da cascata nuclear é necessário conhecer as características de produção de mesões (2). Importa, portanto, determiná-las.

Neste trabalho apresentamos os resultados do estudo da reacção ($p, p \pi^+$) no cobre e no alumínio. Determinámos as secções eficazes de produção de ^{65}Ni no cobre com prótons de 440,550 e 700 MeV e do ^{27}Mg no alumínio com prótons de 680 MeV.

Com os resultados obtidos para a produção de ^{65}Ni no cobre procurámos estender até 700 MeV a curva de excitação determinada por FUNG e TURKEVICH (limiar — 440 MeV) (3). Por outro lado, BARR havia já estudado aquela reacção no cobre, com prótons de 5,7 GeV (4). Com o conjunto destes resultados pode construir-se a curva de excitação desde o limiar até 5,7 GeV. Já depois de terminado este trabalho foram publicados os resultados das determinações feitas por LAVRUKHINA *et al.* da probabilidade de produção de ^{65}Ni no cobre com prótons de 200-220, 340, 480 e 660 MeV (5). Os resultados obtidos com o alumínio podem, por seu lado, quando comparados com os de BENIOFF (6), estabelecer o aspecto geral da função de excitação para a produção nele de ^{27}Mg com prótons de 0,7 a 6 GeV. Ao mesmo tempo que determinávamos a probabilidade de produção de ^{65}Ni no cobre, medíamos também a secção eficaz de produção do ^{57}Ni .

Um outro problema fundamental em reacções nucleares com partículas de grande energia consiste em saber qual será o comportamento de projecteis complexos, tais como partículas alfa. Os estudos feitos, utilizando como projecteis núcleos de ^4He , não indicam claramente se a partícula α se comporta como um todo ou como um grupo, mais ou menos desconexo, de nucleões (7-10). Procurando contribuir para o esclarecimento deste problema, determinámos a probabilidade de produção de ^{27}Mg no alumínio e de ^{57}Ni e ^{65}Ni no cobre, com partículas α de grande energia. Considerando que o limiar para a produção de mesões na colisão de uma partícula α com um nucleão

é diferente do limiar para a colisão de dois nucleões (1), seria de esperar que as diferenças da forma das funções de excitação, para as reacções com prótons e com partículas α , se pudessem relacionar com o comportamento dos núcleos de ^4He durante a colisão. Essa comparação tornar-se-ia impossível se, tal como aconteceu, a reacção $zA(\alpha, 3pn) z-1A$ se apresentasse com uma secção eficaz apreciável, impossibilitando a observação do processo que leva à produção de mesões.

PARTE EXPERIMENTAL

Irradiações. — O estudo das reacções $zA(\dots) z-1A$, induzidas quer por prótons quer por partículas α de grande energia, foi realizado no Lawrence Radiation Laboratory da Universidade da Califórnia (Berkeley). Irradiámos os alvos no feixe interno dum ciclotrão de 184 polegadas. O sistema utilizado é essencialmente idêntico ao discutido na referência 7. Nessas irradiações o alvo era constituído por uma folha do metal a irradiar, de espessura bem determinada, colocado ao lado de três folhas de alumínio, como se mostra na fig. 1. As folhas tinham uma área de 1,5 cm \times 2 cm. O conjunto, bem apertado, era preso ao suporte como se indica na figura. No acelerador utilizado (um sincociclotrão) a selecção da energia de irradiação faz-se colocando o alvo mais ou menos próximo do seu centro. A partícula, à medida que vai sendo acelerada, vai descrevendo raios maiores até que atinge o alvo na sua parte mais afastada do suporte. Na colisão com o alvo ela perde energia e difunde-se, não prosseguindo, portanto, o seu ciclo de aceleração. Deste facto resulta que o feixe incide principalmente no primeiro milímetro da parte mais externa do alvo. Torna-se portanto necessário que as diferentes folhas se apresentem perfeitamente alinhadas para que sejam igualmente irradiadas. Para o conseguir as folhas eram cortadas com uma lâmina depois de presas ao suporte. A folha de alumínio que servia de monitor tinha uma espessura de 3,4 mg.cm⁻² e era utilizada para medir o fluxo de partículas. Esta folha era colocada entre duas outras folhas de alumínio para evitar que os produtos das reacções originadas no alvo fossem contaminar a folha monitora.

Separações químicas. Montagem e contagem das amostras. — Após a irradiação, os alvos eram solubilizados e os elementos em estudo separados quimicamente. Os processos de separação utilizados são adaptações a cada caso particular dos processos radioquímicos habituais.

Para a separação de um determinado produto radioquímico de uma reacção nuclear é frequente adicionar à solução inicial do alvo uma quantidade determinada da substância a separar, assim como de um grupo de outros elementos. Há que adicionar os elementos inactivos para, por um lado, poder fazer as operações analíticas habituais, uma vez que as concentrações dos isótopos produzidas são inferiores a 10^{-10} mol l^{-1} , e, por outro, determinar o rendimento da separação química. Adiciona-se uma quantidade rigorosamente conhecida do elemento que se pretende separar e determina-se, por qualquer processo de dosagem,

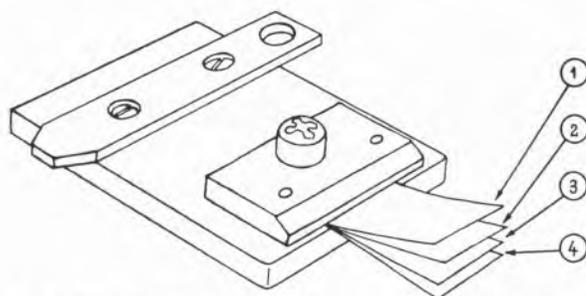


Fig. 1 — Esquema do dispositivo utilizado nas irradiações. A folha 4 é o alvo. As folhas 1, 2 e 3 são de alumínio sendo a folha 2 utilizada como monitora

a quantidade desse elemento que se obtém após o conjunto de processos químicos utilizados para a sua separação e purificação. Deste modo, pode-se determinar a actividade do produto da reacção perdida, desde que se tenha, como sempre se procura fazer, garantida a troca entre as espécies inactiva e radioactiva. Os arrastadores facilitam, além disso, a purificação radioquímica. Os elementos adicionados, diferentes do elemento a separar, utilizam-se, quer para precipitar com eles impurezas, quer para impedir que elas co-precipitem com a actividade desejada, o que resulta da diluição da impureza pela substância inactiva. No processo de purificação é corrente fazer a precipitação do hidróxido de ferro, não só para arrastar os isótopos de ferro produzidos mas também

outros elementos. A adição de arrastadores permite ainda que a actividade a determinar se distribua por uma massa de precipitado de forma a cobrir uniformemente uma área especificada, o que facilita a reprodutibilidade da geometria de contagem. Como a eficiência de contagem é função da espessura da amostra, adiciona-se uma quantidade de arrastador que torne mínima a variação da eficiência de contagem com a espessura. Para as energias das radiações β dos núcleos, contados neste trabalho, são convenientes espessuras de precipitados compreendidas entre 8 e 12 mg.cm^{-2} .

As folhas de cobre, com a espessura de 45 mg.cm^{-2} , eram solubilizadas numa quantidade mínima de ácido azótico concentrado, na presença de 5 mg de níquel e de 1 a 2 mg de paládio e antimónio. Evaporava-se a solução à secura e retomava-se o resíduo em 20 ml de HCl molar. Saturava-se a solução com H_2S , expulsava-se em seguida o ácido sulfídrico e adicionavam-se-lhe duas gotas de uma solução de ferro e crómio contendo cerca de 10 mg de ferro e de crómio por mililitro. Alcalinizava-se a solução com amónia, fervia-se, separava-se o resíduo e, em seguida, acidificava-se com ácido acético para nela se precipitar o níquel com uma solução alcoólica de dimetilglioxima a 1%. Lavava-se duas vezes o precipitado de níquel com 3 ml de água contendo 2 a 3 gotas de ácido acético diluído. Dissolvia-se o precipitado em 10 gotas de HCl concentrado. À solução adicionava-se 2-3 mg de magnésio e de cobalto (sob a forma de cloretos). Juntavam-se depois 12 gotas de solução alcoólica de dimetilglioxima, seguidas de amónia até à reacção alcalina e, depois, ácido acético até ficar ligeiramente ácida. O precipitado obtido era novamente dissolvido em ácido clorídrico, neutralizando-se em seguida a solução de maneira a reprecipitar o níquel. Lavava-se o precipitado, filtrava-se, secava-se a $110-120^\circ C$ e pesava-se.

O alumínio, com a espessura de $13,7 \text{ mg.cm}^{-2}$, por seu lado, era solubilizado na presença de 5 mg de magnésio. Em seguida, a quente, precipitava-se o alumínio sob a forma de hidróxido. Lavava-se o precipitado e adicionava-se o líquido de lavagem à solução separada. Após a adição de tartarato de sódio à solução, juntava-se-lhe 8-hidroxilquinoína, alcalinizando-se, em seguida, com amónia

(pH 9-12). O precipitado era centrifugado, lavado e dissolvido em *HCl* diluído, quente. A esta solução adicionava-se nova quantidade de tartarato de sódio, aquecia-se a 60-80°C e tornava-se a precipitar o quinoleato de magnésio por alcalinização. Lavava-se o precipitado com uma solução diluída de amónia, depois com álcool etílico e filtrava-se. Secava-se a 105-110°C e pesava-se.

Os precipitados eram filtrados num tubo de filtração idêntico ao descrito na Ref. 7. Ficavam assim distribuídos por um círculo de 1,9 cm de diâmetro num papel de filtro com 2,1 cm de diâmetro. Este papel de filtro era fixado a uma placa de alumínio de dimensões apropriadas e com a espessura de 350 mg.cm⁻² e, depois, coberto com pliofilme de espessura aproximadamente igual a 0,5 mg.cm⁻². A amostra era contada por meio de um contador proporcional beta com janela na extremidade, em posição determinada, num suporte de contagens rodeado por um castelo de chumbo. A janela do contador era de *Mylar* coberta de uma camada fina de ouro. O detector, cujos constituintes se mostram na fig. 2, era atravessado por uma corrente de metano.

Os contadores utilizados permaneceram em condições satisfatórias de operação durante o período das experiências, o que era observado:

- a) pela contagem diária de um padrão de urânio e verificação de que o valor obtido permanecia dentro de 0,5 % da média de contagens obtidas naquele contador durante, pelo menos, um mês;
- b) pela observação regular (semanal) do patamar e verificação da sua estabilidade;
- c) pela verificação diária do valor de fundo (geralmente numa contagem nocturna). Este valor mantinha-se próximo de 7,5-8,5 contagens por minuto e nunca excedia 9 cpm.

As amostras eram contadas em intervalos regulares. As contagens faziam-se durante vários períodos do isótopo a observar em intervalos que, de início, não excediam $\frac{1}{4}$ do seu período. Com as determinações obtidas construía-se curvas de decaimento, como as representadas nas figs. 3 e 4. Da mesma maneira era contado o ²⁴Na produzido na folha de alumínio que servia de monitor. A contagem do sódio fazia-se directamente sem efectuar a sua separação química. Deixava-se pri-

meiro que a amostra *arrefecesse* durante 24 horas, para que outros isótopos formados, tais como ¹¹C, ¹⁸F, etc., decaíssem. Passado esse tempo, observava-se uma actividade que decaía com um período de 15 h e era devida ao ²⁴Na. Passados dias poderia ser observada uma pequena actividade devida ao ²²Na que era facilmente subtraída na curva de decaimento. A subtracção desta actividade era aliás problema de menor monta, uma vez que no fim do bombardeamento ela era apenas da ordem de 0,1 % da actividade de ²⁴Na.

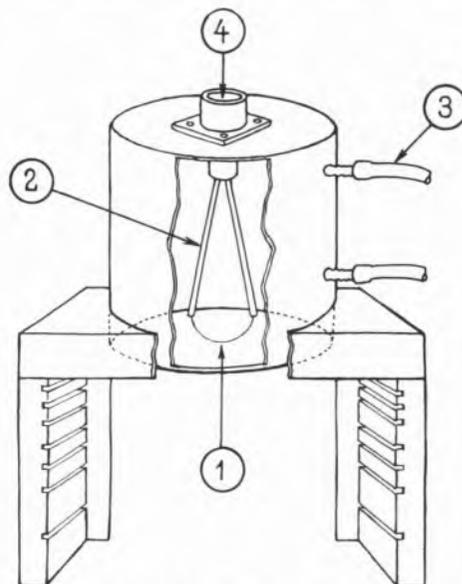


Fig. 2 — Esquema do detector de radiações beta. Um fio de tungsténio com espessura de 0,001" (1) é preso a dois tubos de agulha hipodérmica (2) de maneira a fazer um semicírculo com 1 cm de diâmetro. Liga-se o cabo de alta tensão na posição 4. O gás sai pela posição 3

O número de contagens por minuto a era convertido no número absoluto de desintegrações por minuto DPM_x , segundo a expressão:

$$DPM_x = a / (c e) \quad (5)$$

onde c é o rendimento químico da separação do isótopo x (1) e e a eficiência de contagem. Esta última foi determinada pelo processo indicado por BAYURST e PRESTWOOD (11) (2).

(1) No caso do monitor, c é evidentemente igual a 1.

(2) Como apenas nos interessa calcular o quociente das actividades das espécies a determinar e a actividade do ²⁴Na do monitor, torna-se desnecessário um conhecimento exacto de certas grandezas, como seja a geometria de contagem, uma vez que se contavam as amostras e o padrão nas mesmas condições.

Por extrapolação numérica ou gráfica das curvas de decaimento, é possível conhecer DPM_x^0 — o número de desintegrações no final do bombardeamento ($t=0$) do isótopo x . O quociente do número de desintegrações para $t=0$ do isótopo x e do sódio 24 produzido no monitor, isto é, $DPM_x^0 / DPM^0 {}^{24}Na$, está relacionado com o quociente das secções eficazes para a produção do isótopo x e de ${}^{24}Na$ no monitor, σ_x / σ_{24Na} pela equação seguinte:

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_{24Na}} = \frac{DPM_x^0 n_{Al} [1 - \exp(-\lambda_{24Na} \tau)]}{DPM^0 {}^{24}Na n_T [1 - \exp(-\lambda_x \tau)]} \quad (6)$$

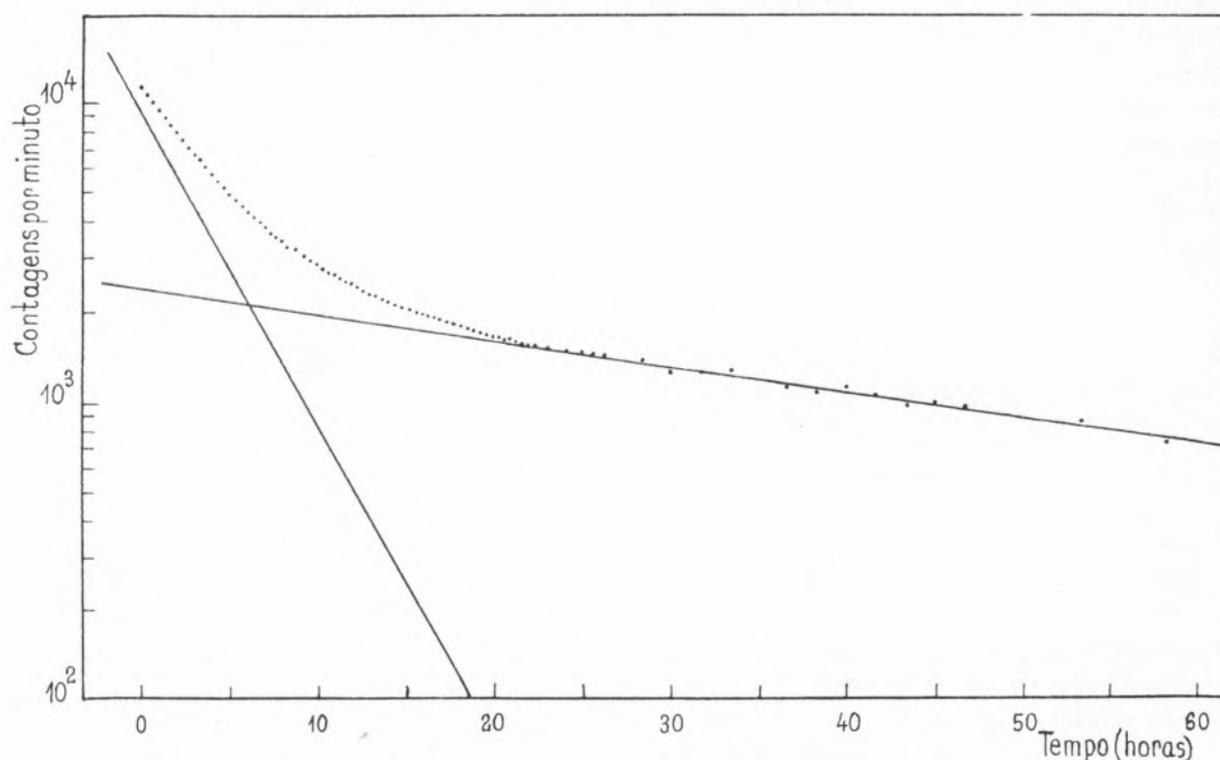


Fig. 3 — Curva de decaimento de uma amostra de níquel

onde n_{Al} e n_T são o número de núcleos por centímetro quadrado, respectivamente, no alumínio e no alvo e λ_{24Na} e λ_x são as constantes radioactivas do ${}^{24}Na$ e do isótopo x e τ o tempo do bombardeamento.

O valor absoluto de ${}^{24}Na$ é conhecido para as reacções induzidas por protões. Tomámos, para todas as energias utilizadas, o valor de 10,7 mb, que é o valor normalmente usado no intervalo de energia considerado. Os resultados de CUMMING

et al. (12) indicam, todavia, que há necessidade de alterar ligeiramente este número. Aguardamos que seja completamente revista a determinação dos valores das secções eficazes do monitor. Logo que isso aconteça, poderão ser recalculados os valores de σ_x . Por outro lado, a secção eficaz para a produção do isótopo de sódio 24 no alumínio, com partículas alfa, não foi estudada para energias de bombardeamento superiores a 340 MeV. Tomámos para secção eficaz da reacção monitora e para todas as energias das partículas alfa utilizadas o valor de 24 mb (valor determinado a 340 MeV (7, 13).

RESULTADOS

Dentre os isótopos de níquel produzidos no bombardeamento do cobre (de composição natural) determinámos as probabilidades de produção do ${}^{65}Ni$ e do ${}^{57}Ni$. Estes são os isótopos que mais facilmente podem ser estudados. Os resultados obtidos nas irradiações com protões de 440,550 e 700 MeV são dados na tabela I. Nessa tabela encontram-se igualmente os resultados das deter-

minações feitas, para essa mesma reacção, por outros autores (3-5).

A secção eficaz do ^{65}Ni foi calculada em relação ao ^{65}Cu , tomando para abundância relativa deste o valor de 0,31 (14).

mostra a variação da secção eficaz com a energia de bombardeamento do protão. Este comportamento é semelhante ao observado na produção de π^+ em protões livres (2, 15). Verifica-se, todavia, que a produção de π^+ no cobre tem lugar para

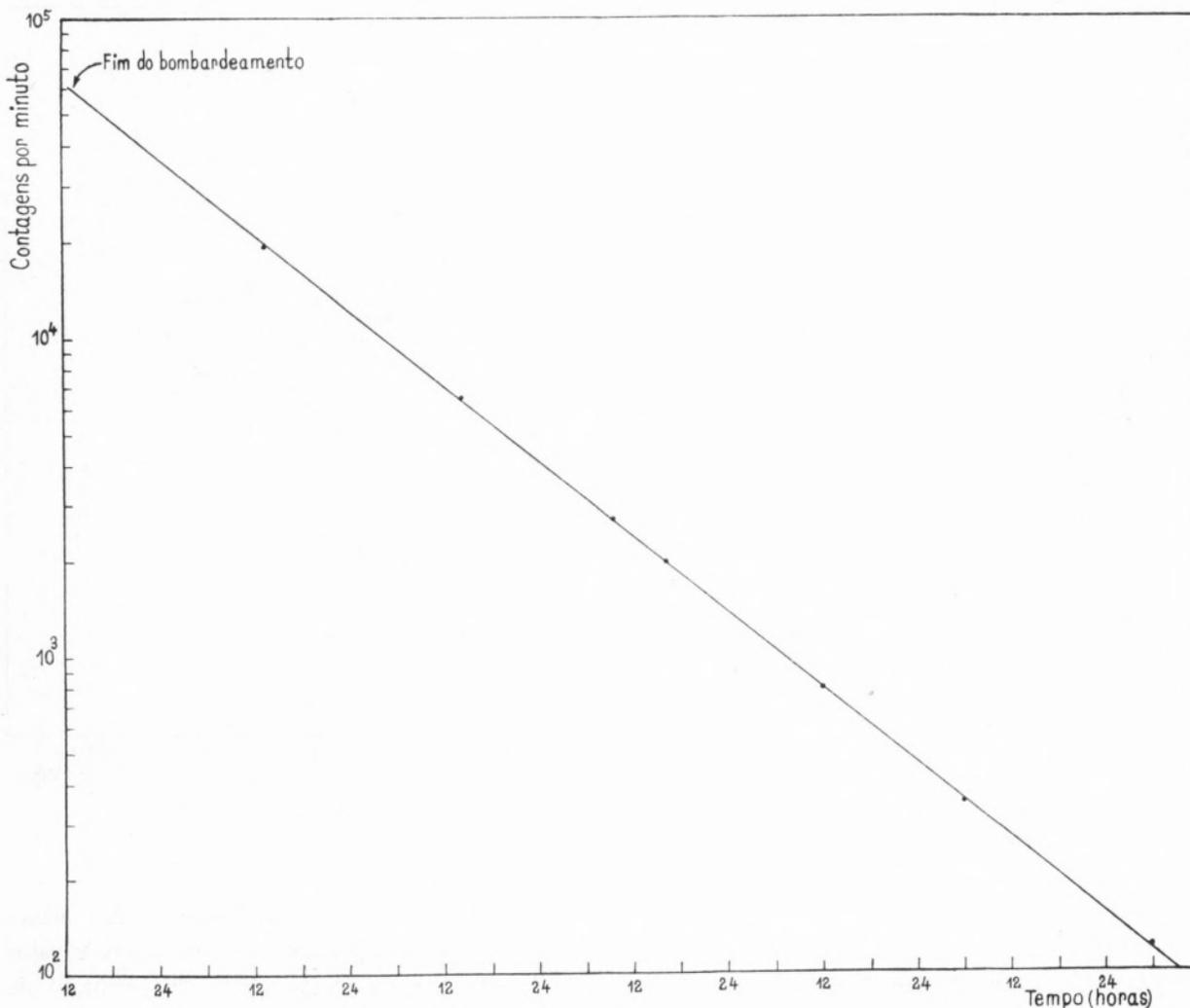


Fig. 4 — Curva de decaímetro do ^{24}Na no monitor

Verifica-se que os valores das secções eficazes para a produção de ^{57}Ni não variam fortemente com a energia de bombardeamento. Pelo contrário, as secções eficazes para a produção do ^{65}Ni , que começam a ser mensuráveis para energias de bombardeamento da ordem de 200 MeV, crescem rapidamente com a energia até cerca de 700 MeV, permanecendo constantes, ou mesmo decrescendo ligeiramente, para energias superiores. Pode observar-se este comportamento na fig. 5, que nos

energias inferiores a 290 MeV e superiores a 145 MeV, como esperávamos (16).

Existe uma pequena discrepância, que não excede o erro experimental, entre os nossos resultados e os de FUNG *et al.* (3) para a energia de bombardeamento de 340 MeV. Esta discrepância pode ser devida quer ao uso de um valor diferente para a secção eficaz do monitor, valor esse não especificado no trabalho de FUNG, quer a correcções diferentes na eficiência de contagem das radiações

^{209}Pb e compará-lo com o valor de 7,7 mb encontrado por VINOGRADOV e col. para a sua produção no chumbo com protões de 480 MeV (18). Bom-

Tabela I

SECÇÕES EFICAZES PARA A PRODUÇÃO DE ISÓTOPOS DE NÍQUEL NO COBRE COM PROTÕES

Energia (MeV)	$\sigma_{^{65}\text{Ni}}$ (mb) ⁽¹⁾	$\sigma_{^{57}\text{Ni}}$ (mb)	Referência
100	0	1,3	(3)
200	0,003	1,9 1,8	»
250	0,015	1,4 1,5	»
300	0,026	1,5 1,3	»
340	0,024		(5)
350	0,050	1,4	(3)
400	0,072	1,4 1,4	»
430	0,081	1,4 1,3	»
440	0,082	1,1	»
440	0,087	1,2	»
440	0,086	1,3	»
440	0,078	1,3	»
440	0,089	1,2	Este trabalho
440	0,104	1,3	Este trabalho
440	0,100		Este trabalho
480	0,12		(5)
550	0,15	1,1	Este trabalho
550	0,16	1,1	Este trabalho
660	0,22		(5)
700	0,22	1,1	Este trabalho
700	0,21	1,1	Este trabalho
700	0,23	0,94	Este trabalho
6000	0,22	0,72	(4)

(1) Os valores de FUNG e TURKOVICH vêm subtraídos de 0,006 mb V. Ref. 3. LAVRUKHINA et al. tomaram para secção eficaz do monitor 10 mb (5).

bardeámos bismuto com protões de 700 MeV. Resolvendo da curva de decaimento dos isótopos de chumbo uma actividade com período aproxi-

Tabela II

SECÇÕES EFICAZES PARA A PRODUÇÃO DE ISÓTOPOS DE NÍQUEL NO COBRE COM NÚCLEOS DE ^4He

Energia (MeV)	$\sigma_{^{65}\text{Ni}}$ (mb)	$\sigma_{^{57}\text{Ni}}$ (mb)
320	1,16 1,02	1,60 1,63
440	1,04 1,11	1,62 1,63
550	1,04 1,04	1,66 1,55
700	0,97 0,98	1,46 1,52

madamente igual a 3 horas e admitindo que toda essa actividade era devida ao ^{209}Pb , resulta, para a secção eficaz desse nuclide, o valor de 10,8 mb. Não existem condições favoráveis para estudo de reacções ($p, p \pi^+$) em alvos pesados. Examinando um dos casos possíveis, INGE-MARIA LADENBAUER e L. WINSBERG estudaram a reacção $^{127}\text{I}(p, p \pi^+)^{127}\text{Te}$, estabelecendo um limite máximo de 3 mb para a sua secção eficaz com protões de energia compreendida entre 0,7 e 6,2 GeV (19). Por seu lado, LAVRUKHINA e col. tentaram, sem sucesso, o estudo das reacções $^{139}\text{La}(p, p \pi^+)^{139}\text{Ba}$ e $^{197}\text{Au}(p, p \pi^+)^{197}\text{Pt}$ (5).

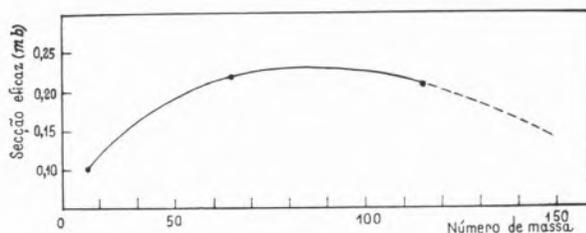


Fig. 6 — Variação da secção eficaz para a reacção $Z A (p, p \pi^+) Z - 1 A$ com a massa do alvo

A fig. 6 mostra a variação da secção eficaz com a massa do alvo para a reacção $z A (p, p \pi^+) z - 1 A$ com protões de 6 GeV. Pode considerar-se razoável o tipo de variação encontrado, pois que, apesar de a zona do núcleo onde se pode dar esta reacção aumentar com a massa e, portanto, com o volume do núcleo, há, pelo contrário, uma diminuição da probabilidade de o protão incidente atingir essa zona sem ter sofrido, pelo menos, uma colisão. Há ainda a considerar, por outro lado, que a probabilidade de absorção dos π^+ produzidos aumenta com a massa do alvo devido a um aumento da barreira potencial (20).

Tabela III

SECÇÕES EFICAZES PARA A PRODUÇÃO DE ^{27}Mg NO ALUMÍNIO COM PARTÍCULAS DE GRANDE ENERGIA

Energia (MeV)	Partícula incidente	$\sigma_{^{27}\text{Mg}}$ (mb)
680	p	0,15 0,16 0,14
500	α	0,31 0,32
700	α	0,46 0,51

BIBLIOGRAFIA

1. Marshak, R. E., «Meson Physics» McGraw-Hill Book Co., New York, 1952, p. 74.
2. Metropolis, N., Bivins, R., Storm, M., Miller, J. M., Friedlander, G. e Turkevich, A., *Phys. Rev.*, 110, 204 (1958).
3. Fung, Si-Chang e Turkevich, A., *Phys. Rev.*, 95, 176 (1954).
4. Barr, D. W., «Nuclear Reactions of Copper Induced by 5.7-Bev Protons» (Thesis), Univ. California Radiation Lab. Rep. UCRL-3793 (May 1957).
5. Lavrukhina, A. K., Grechishcheva, I. M. e Khotin, B. A., *Sov. J. Atomic Energy*, 6, 79 (1960).
6. Benioff, P. A., *Phys. Rev.*, 119, 324 (1960).
7. Crespo, V. P., «Reações Nucleares com Partículas de Grande Energia. Produção de Sódio-24 e Magnésio-28» (Tese), Coimbra (1962).
8. Korteling, R. G., «High-Energy Nuclear Reactions of Niobium with Incident Protons and Helium Ions» (Thesis), Univ. California Radiation Lab. Rep. UCRL-10461 (September 1962).
9. Kurchatov, B. V., Mekhedov, V. N., Borisova, N. I., Kuznetzova, M. Ya., Kurchatova, L. N. e Chistyakov, L. V., «Conf. Acad. Sci USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy», Consultants Bureau, New York, July 1955, p. 111 (Trad.).
10. Crespo, V. P., «Produção de ^{24}Na em ^{27}Al com prótons e núcleos de Hélio» (a publicar).
11. Bayhursi, B. P. e Preswood, R. J., *Nucleonics*, 17, 82 (1959).
12. Cumming, J. B., Hudis, J., Poskanzer, A. M. e Kaufman, S., *Phys. Rev.*, 128, 2392 (1962).
13. Crandall, W. E., Millburn, G. P., Pyle, R. V. e Birnbaum, W., *Phys. Rev.*, 101, 329 (1956).
14. «Nucl. Data Sheets» compilação de K. Way et al., Print. & Publish. Off., Nat. Acad. Sci - Nat. Res. Council, Washington 25, DC.
15. Shapiro, «Proc. VI Annu. Rochester Conf.», April 1956, p. IV-31.
16. Ref. 1, p. 110.
17. Nethaway, D. R. e Winsberg, L., *Phys. Rev.*, 119, 1375 (1960).
18. Vinogradov, A. P., Alimarin, I. P., Baranov, V. I., Lavrukhina, A. K., Baranova, T. V. e Pavlotskaya, F. I., Ref. 9, p. 85.
19. Ladenbauer, I. e Winsberg, L., *Phys. Rev.*, 119, 1368 (1960).
20. Bethe, H. A. e de Hoffmann, F., «Mesons and Fields», Evanston, Row, Peterson & Co. 1955.

SUMMARY

The cross sections for the production of ^{65}Ni and ^{37}Ni in copper with 440, 550 and 700 MeV protons and with 320, 550 and 700 MeV α particles have been measured and are reported here. Also given, are the cross sections for the production of ^{27}Mg in aluminium with 680 MeV protons and 500 and 700 MeV α particles. It has been found that the excitation function for the production of ^{65}Ni in ^{65}Cu changes drastically, whenever protons are substituted by ^4He nuclei as bombarding particles. The results show that, contrary to the reaction $^{65}\text{Cu}(p, p\pi^+)^{65}\text{Ni}$, the reaction $^{65}\text{Cu}(\alpha, \alpha\pi^+)^{65}\text{Ni}$ can not be studied radiochemically.

METHODE COLORIMETRIQUE DE DOSAGE DE L'OXYGENE DISSOUS DANS LES EAUX DEMINERALISEES

A. HERCULANO DE CARVALHO
J. GONÇALVES CALADO
M. LEGRAND DE MOURA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I.A.C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

On décrit une méthode colorimétrique de dosage de l'oxygène dissous dans des eaux déminéralisées, ayant comme base l'oxydation, par l'oxygène, à une valeur convenable de pH , du complexe $[Mn^{II}HY]^-$ au complexe $[Mn^{III}Y]^-$.

La méthode est plus simple et d'exécution plus rapide et peut être si précise que celle de Winkler.

1 — INTRODUCTION

1,1 — Au cours d'un travail avec d'autres objectifs, nous avons été amenés à préparer deux sels complexes de Mn^{II} avec EDTA en ayant aussi le manganèse comme cation, dont l'isolement à l'état cristallisé suffisamment pur est facile et que nous avons identifiés avec ceux récemment décrits dans la littérature: un sel protoné, $Mn[MnHY(H_2O)]_2 \cdot 8 H_2O$ (1), et l'autre neutre, $Mn[MnY] \cdot 9 H_2O$ (2). Pour cette préparation, on peut faire réagir directement l'acide étileno-diamine-tétracétique, $H_4 Y$, avec un sel de Mn^{II} , voire même un sel insoluble, comme $MnCO_3$.

1,2 — On connaissait déjà le fait qu'en milieu oxydant fort (présence de PbO_2 , H_2O_2 , emploi de Mn^{IV} ou Mn^{VII}), on obtient, dans des conditions semblables, un complexe rouge de Mn^{III} , très instable. R. PRIBIL (3) a été le premier à signaler ce fait et en a profité pour des bâtis analytiques. Son isolement a été fait, l'année dernière, par des auteurs japonais (4) et le travail tchécoslovaque cité (2) indique comme formule de ce composé $Mn[MnY]_2 \cdot 10 H_2O$.

1,3 — Pendant l'étude que nous avons faite du sel protoné de Mn^{II} , en le titulant, sous contrôle po-

tentiométrique, avec des solutions titrées de $NaOH$, nous avons remarqué que la solution, presque incolore au début, prenait une teinte rouge que s'intensifiait avec la montée du pH , en atteignant un maximum vers $pH=4$, s'atténuant ensuite et disparaissant pour donner lieu à une couleur jaunâtre ($pH>5$). Pour une alcalinité encore plus haute on a une précipitation d'oxydes hydratés. L'examen du spectre d'absorption de la solution rouge nous a confirmé la présence du complexe de Mn^{III} (fig. 1).

1,4 — L'explication plausible pour cette réaction d'oxydation pendant la montée du pH de la solution est la présence d'oxygène dissous dans l'eau. Cela se passe d'ailleurs avec Mn^{+2} (non complexé) pour des valeurs un peu plus élevées du pH et constitue alors la base de la méthode classique de Winkler du dosage de O_2 dans les eaux. D'autre part, le complexe «rouge» se forme toujours dans la première phase de la préparation du complexe de Mn^{II} (si le pH ne reste pas trop bas) et même l'opération chelatométrique de dosage du manganèse divalent doit se faire en évitant l'oxydation du cation, par exemple, en ajoutant de l'acide ascorbique, comme le conseille Flaschka (5). Dans notre cas, on n'observait presque pas l'apparition de la teinte rouge, si on employait une eau distillée privée d'oxygène (par ébullition et barbotage avec de l'azote pur), et en faisant la titration neutrimétrique en atmosphère d'azote.

1,5 — On peut donc espérer de trouver, sur cette base, une technique colorimétrique de dosage de l'oxygène dissous dans les eaux et c'est l'étude

d'une telle méthode qui constitue l'objet de notre communication. Dans l'état actuel, le domaine de son application est restreint aux eaux industrielles déjà *déminéralisées*, avant ou après le dégazage pour éliminer O_2 .

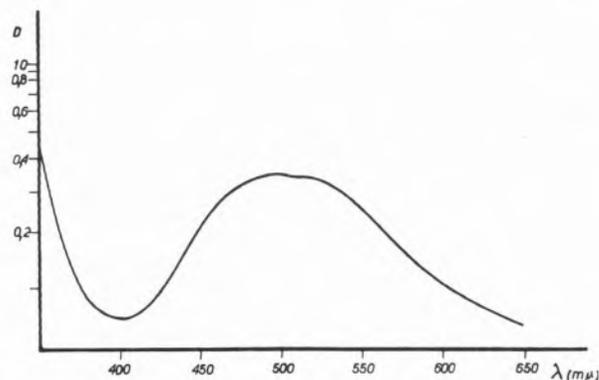
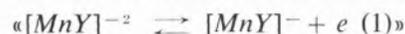


Fig 1 — Spectre d'absorption du complexe $[MnY]^-$

Malgré cette limitation, il nous semble que la méthode conserve une réelle utilité dans la pratique industrielle, son exécution étant d'ailleurs plus simple et plus rapide que celle de la méthode de Winkler.

2 — PARTICULARITES DE L'OXIDATION



Étant donné le caractère «d'application» de cette note, nous nous bornerons à énoncer les points fondamentaux, dont les commentaires, appuyés sur un travail expérimental déjà long, seront publiés ailleurs.

2,1 — Le complexe de EDTA et Mn^{III} est très instable, la réaction (1) se déplaçant vers la gauche, rapidement à chaud ou si la valeur du pH s'abaisse. Simultanément il y a oxydation du EDTA (ou de ses anions). On peut cependant conférer une stabilité suffisante au complexe rouge⁽¹⁾ en maintenant l'acidité réelle dans la zone $pH=3,7$ à 4,3, en opérant à froid et en ajoutant un excès de Mn^{+2} . Ce dernier fait, constaté par nous, a été expliqué, récemment, par R. E. HAMM et K. SCHROEDER (6).

2,2 — Un point défavorable à la sensibilité de la méthode est la «non-stechéométrie» de l'oxydation de $[MnY]^{-2}$ par O_2 : la quantité de $[MnY]^-$ qui

en résulte est toujours inférieure à celle qui correspondrait à l'oxygène présent. La titulation de la solution «rouge» par Fe^{+2} met en évidence ce fait.

À ce propos, nous avons des raisons pour croire que l'oxydation du complexe se fait en deux phases, dont la première, obligatoire, serait une action sur le cation Mn^{+2} qui donnerait des oxydes de Mn^{IV} ⁽²⁾. Ces oxydes seraient les responsables directs de l'oxydation du complexe $[MnY]^{-2}$ à $[MnY]^{-1}$, mais cette action n'est pas exclusive, puisqu'il y a toujours oxydation d'une certaine quantité d'EDTA (ou de ses anions), qui est ainsi détruit comme «ligand».

Nous avons vérifié nous mêmes cette destruction et l'avons vu citée par YOSHINO *et col.* (4). D'autre part, on connaît l'action oxydante destructive de

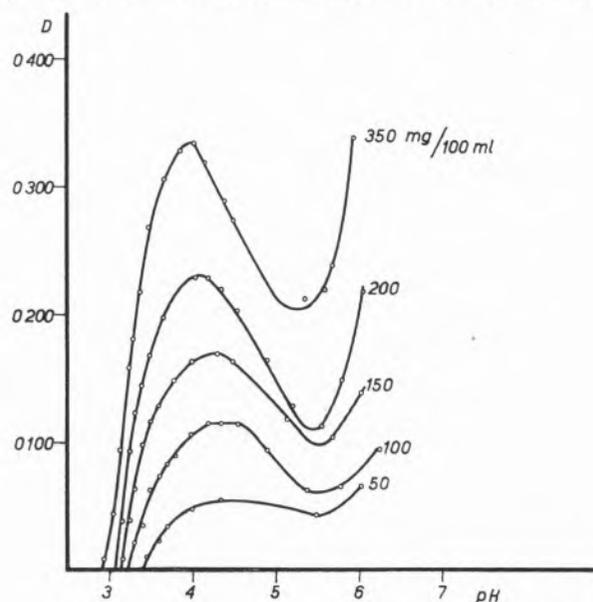


Fig. 2 — Influence du pH et de la concentration du complexe $[MnY]^-$ sur la densité optique

MnO_4^- sur l'EDTA, et l'on profite du fait que cette action s'exerce, de préférence, sur ce ligand libre, devenant beaucoup moins sensible dès qu'il s'agit du complexonate métallique (7). L'explication citée, de HAMM et SCHROEDER (6), repose précisément sur ce fait.

(1) PRIBIL le classifie de «complexe rubi» et les auteurs anglais de «wine-red».

(2) On ne discute pas la vraie nature des composés ainsi formés, identiques d'ailleurs à ceux qui résultent, par exemple, de la réaction $MnO_4^- + Mn^{+2}$

2,3— Non obstant ce manque de stœchiométrie, on peut se placer dans des conditions telles que la méthode conduise à des résultats précis, c'est-à-dire, en des conditions où l'on ait une intensité colorante fonction seule de la masse présente d'oxygène, au moins au dedans d'une zone de concentration de ce gaz qui correspond aux réalités pratiques.

3 — ETUDE DE LA METHODE

3,1 — ETALONS — On a pris comme base une eau déminéralisée, E . Un certain volume de cette eau a été soumis à l'ébullition prolongée et, puis, refroidi par barbotage avec de l'azote privé d'oxygène, eau E_0 . Un autre volume de E a été saturé d'oxygène, par barbotage avec ce gaz pur, dans

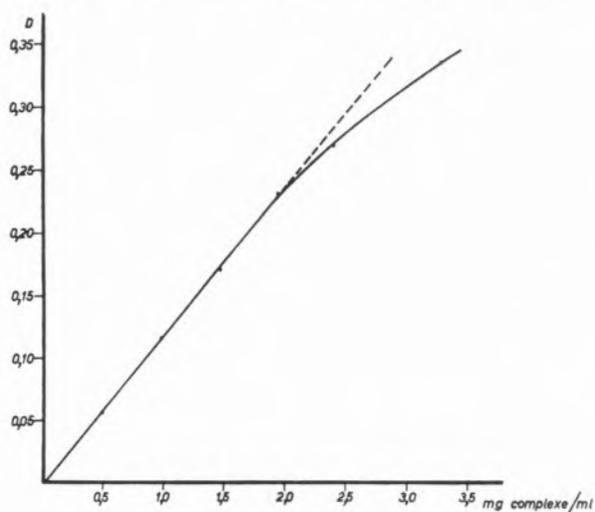


Fig. 3 — Influence de la concentration du complexe $[MnHY]$ — sur la densité optique

un ballon refroidi extérieurement à une température voisine de $0^{\circ}C$, eau E_s .

Les termes de l'échelle étalon ont été fabriqués par simple mélange de volumes variables de E_0 et E_s . Chaque terme était toujours représenté par trois échantillons 1, 2, 3, préparés consécutivement, le n° 2 servant à la pratique de la méthode à étudier et les n° 1 et 3 au dosage par le Winkler classique: on prenait comme teneur en oxygène du n° 2 la moyenne de Winkler en 1 et 3. Ces deux résultats étaient presque toujours très proches ($\pm 0,1$ mg O_2/l).

Comme récipients, nous avons employé des flacons cylindriques, d'une capacité de 100 ml, avec

bouchon en verre rodé. Le flacon n° 2 de chaque terme de l'échelle contenait auparavant le réactif (complexe cristallisé, ou mélange solide de Na_2H_2Y avec un sel de manganèse en des proportions convenables) et chacun des trois flacons était muni

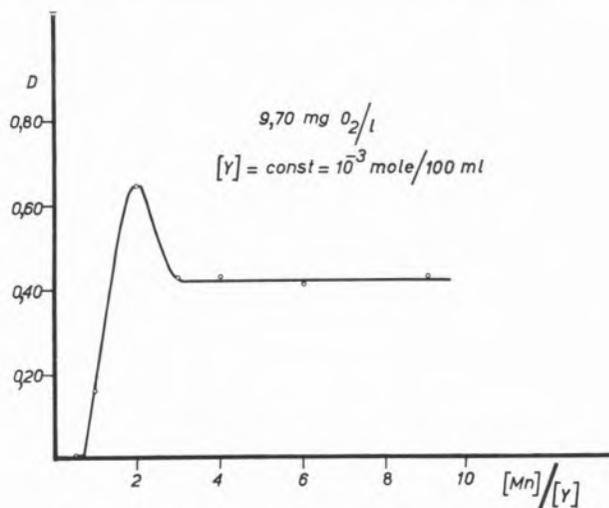


Fig. 4 — Influence de l'excès de manganèse sur le développement de la couleur

d'une petite baguette pour agitation électro-magnétique avec gaine en plastique: cela permettait une agitation efficace, en mettant les flacons sur les dispositifs connus pour ce bût.

La dissolution du complexe $Mn[MnHY]_2$ étant très lente, on a préféré, à la fin, sa production en place, à partir de Na_2H_2Y et d'un sel de manganèse (nitrate ou sulfate), ce qui permet aussi de travailler avec un excès convenable de ce cation (voir 2,1).

Dans ces conditions, pour pratiquer la méthode, il suffit, après la dissolution des réactifs mentionnés, de déboucher une seule fois le flacon et d'y ajouter un volume convenable de $NaOH$ titrée. On bouche et l'on met l'agitateur en marche. Le trouble, causé par les oxydes de couleur brune, disparaît et fait place à la couleur rouge du complexe de Mn^{III} .

Après quelques minutes, on verse le contenu du flacon dans la cuve du colorimètre (filtre vert) ou, si l'on dispose d'un spectrophotomètre convenable, on lit la densité optique pour $\lambda = 490$ m μ (eau pure: 0).

Comme notre appareil (Beckman B) n'emploie que des cuves de 10 mm de parcours optique, ce qui donne une sensibilité insuffisante pour notre

cas, nous nous sommes servis d'un photocolorimètre de Lange, avec cuves de 35 mm.

Pour les déterminations par le Winkler, nous avons suivi la technique courante, en profitant seulement de l'avantage de notre dispositif d'agitation.

3,2 — FACTEURS ETUDIÉS:

3,2,1 — *pH « optimum »*. Il a été fixé au cours des titrations avec NaOH (fig. 2). Comme il s'agit d'eau déminéralisée, une fois fixées les quantités convenables de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ et du sel de manganèse (en tenant compte de la nature du sel employé) on peut avoir comme constante la quantité de OHNa qu'on doit ajouter pour arriver à la valeur voulue du *pH*.

3,2,2 — *Quantité de complexe* (quantité de EDTA) (figs. 2 et 3). La sensibilité augmente avec la teneur en EDTA.

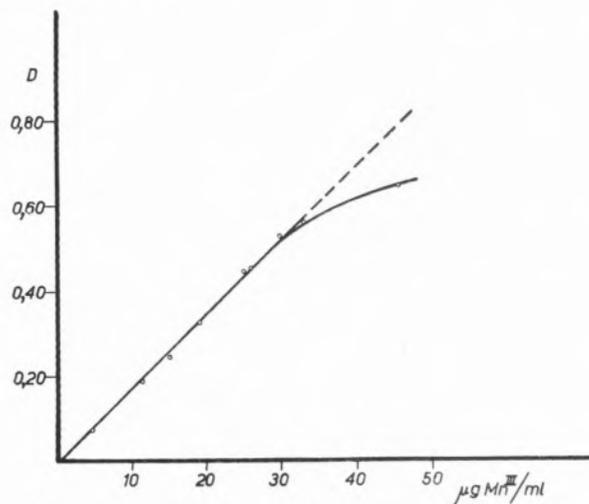


Fig. 5 — Validité de la loi de Beer par rapport à la concentration du complexe rouge $[\text{MnY}]$ —

3,2,3 — *Excès de Mn^{+2}* (fig. 4) — À partir d'une certaine valeur de $\frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{Y}]}$, on obtient une bonne reproductibilité des résultats. Nous nous sommes fixés à la valeur 4 pour ce rapport.

3,2,4 — *Stabilité du complexe rouge* — Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de changement sensible de la valeur de la densité optique, au moins pendant 20 min. après le développement de la couleur.

On doit cependant éviter l'incidence directe de la lumière.

3,2,5 — *Loi de Beer* (figs. 5, 6 et 7) — Nous nous référons à des résultats obtenus avec la technique

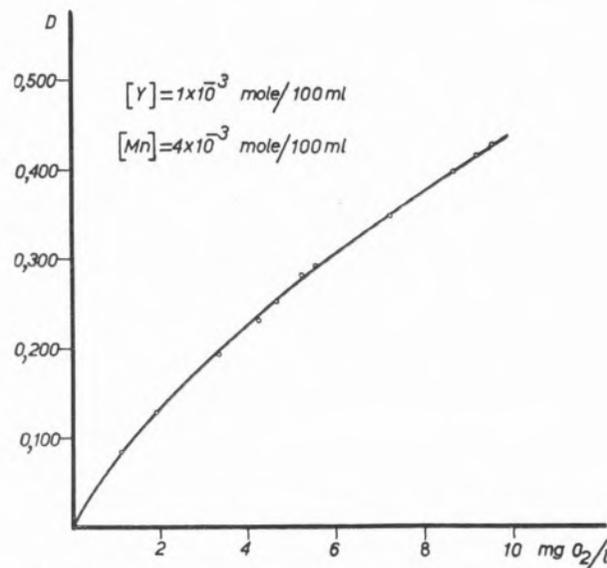


Fig. 6 — Corrélation entre la densité optique, D, et la teneur en oxygène dissous — courbe d'étalonnage

décrite plus loin (4,2), pratiquée sur des étalons préparés comme nous avons indiqué en 3,1.

La fig. 5 montre que la loi de Beer est rigoureusement obéie, dans la zone utile, quand on prend comme variable la teneur en Mn^{III} (dosée par titration avec Fe^{+2}). Si on met en abscisses la concentration d'oxygène, on n'obtient pas une droite dans la première partie de cette région (fig. 6), mais on retrouvera la loi linéaire si l'on prend pour ordonnées, non la densité optique D, mais le rapport $\frac{D}{1-D}$ (fig. 7).

3,2,6 — *Influence de la température* — Elle est négligeable, au moins entre $16,5^\circ$ - $26,5^\circ$ (variation de D: 0,455 à 0,462, moyenne de 4 essais: 0,458).

3,2,7 — *Interférences* — Tous les cations qui donnent des complexes suffisamment stables avec EDTA interfèrent. Nous avons essayé, sans succès, plusieurs séquestrants, ayant en vue surtout la suppression de l'effet gênant de Ca^{+2} et Mg^{+2} . Bien que nos résultats, sous ce point de vue, ne

puissent être considérés comme définitifs, nous limitons l'application de la méthode au cas des eaux déminéralisées.

4 — TECHNIQUE DE LA METHODE

4.1 — REACTIFS:

- a) Complexe III, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (P. M. = 372,25) p. a. Merck ou qualité équivalente;
 b) solution 2 M de $Mn(NO_3)_2$ p. a. ou $b_1)$ $MnSO_4 \cdot H_2O$ p. a. solide;
 c) solution de $NaOH$. 1N.

4.2 — On peut employer des Erlenmeyer ou des flacons cylindriques avec bouchons en verre rodé, de 100 ml de capacité.

Chaque flacon (ou ballon) doit contenir une petite baguette-agitateur engagée en plastique; en plus, on ajoute 1 milimole de a) (375-380 mg) et 2,0 ml de b) ou 680 mg de b_1).

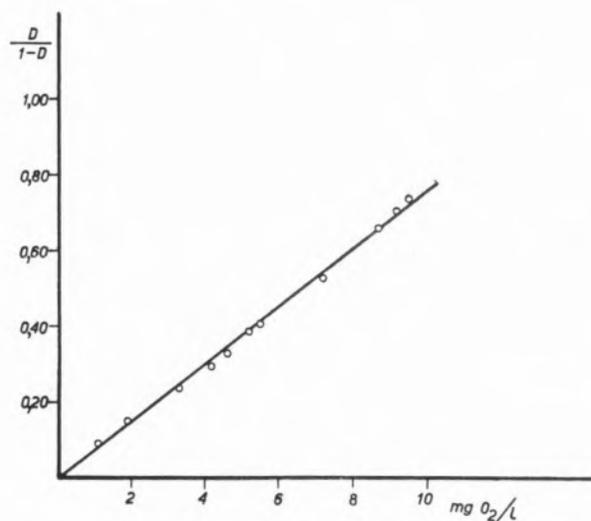


Fig. 7 — Corrélation entre le rapport $\frac{D}{1-D}$ et la teneur en oxygène dissous dans l'eau, en mg/l

Pour une grande série d'analyses on pourrait faire usage de petites pastilles avec le mélange des deux réactifs.

4.3 — On emploie pour les mesures optiques n'importe quel spectrophotomètre ou un photocolorimètre avec des cuves ayant un «trajet» suffisant pour avoir la sensibilité voulue.

Comme nous l'avons mentionné, nous avons employé un photocolorimètre de Lange, avec cuves de 35 mm de trajet optique.

4.4 — Avec les récipients préparés comme on indique en 4.2, on les remplit totalement avec l'eau à analyser et on les met sur la boîte du moteur de l'agitateur électro-magnétique, en continuant l'agitation jusqu'à la dissolution complète des réactifs. On débouche ensuite et on ajoute, avec une pipette dont le bec doit s'enfoncer 2-3 cm en dessous de la bouche du flacon, 1,80 ml de soude normale, c).

On rebouche, en évitant toute rentrée d'air et on recommence l'agitation, en l'arrêtant dès que le liquide devienne parfaitement limpide, avec la couleur rouge caractéristique.

4.5 — Verser le liquide dans la cellule optique et lire la densité optique pour $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ (ou avec un filtre vert), le point de référence étant de l'eau distillée.

La teneur d'oxygène se calcule d'après la courbe d'étalonnage (3,1) en tenant compte du volume exact de la prise d'eau (capacité du flacon, moins 1.8 ml).

BIBLIOGRAPHIE

1. Hoard, J. L., Pedersen, B., Richards, S. et Silverton, J. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3533, (1961).
2. Skramovsky, S. et Podlahová, J., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 1374 (1962).
3. Pribil, R., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **14**, 626 (1949).
4. Yoshino, Y., Tsunoda, Y. et Ouchi, A., *J. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1194 (1961).
5. Flaschka, H., «EDTA Titrations» Pergamon Press, London, 1959, p. 77.
6. Hamm, R. E. et Schroeder, K., «Proc. 7 ICC»., Stockholm, 1962, p. 247.
7. Beck, M. T., *Chemist Analyst*, **50**, 14 (1961).

SUMMARY

A colorimetric method for the determination of O_2 in demineralized water is proposed. The new method is based on the oxidation of the complex $[Mn^{II}HY]^-$ to the red $[Mn^{III}Y]^-$ at a convenient pH, and it is simpler, faster and as accurate as Winkler's.

ELIMINAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO ALUMÍNIO NA DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA

A. TAVARES DA SILVA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I.A.C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

Estuda-se a acção libertadora do estrôncio sobre o efeito interferente do alumínio na determinação do cálcio por fotometria de chama, procurando a zona de comprimentos de onda mais favorável a esta dosagem.

1 — INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a fotometria de chama tem-se tornado uma técnica de análise largamente empregada, em virtude de ser um método rápido e simples, e os constantes aperfeiçoamentos da aparelhagem a terem tornado aplicável a um número crescente de elementos.

DEAN (7, 8), em recentes publicações, analisou os trabalhos realizados neste campo. Muitos dos resultados obtidos são, contudo, contraditórios no que respeita aos diferentes efeitos de interferência e condições de trabalho óptimas. Isto resulta, em parte, de variarem as condições experimentais e de muitos efeitos de interferência não terem sido ainda completamente investigados.

Estes efeitos podem dividir-se em:

- a) efeitos devidos a emissões de fundo;
- b) interferência directa, isto é, sobreposição de riscas de diferentes elementos;
- c) interferências espectrais, que incluem o efeito interferente de um catião ou anião sobre a radiação do elemento a analisar.

O processo de determinação de um dado elemento num certo tipo de fotómetro de chama pode não ser directamente aplicável a um de outro tipo, mesmo que o princípio do instrumento seja o mesmo.

Na interpretação dos resultados da literatura é importante considerar o tipo de instrumento usado, pois os resultados obtidos com um aparelho de filtros podem não coincidir com os de um aparelho de prisma ou de rede. Para cada aparelho há que determinar as condições óptimas de trabalho e todos os efeitos de interferência, em particular a emissão de fundo.

A determinação do sódio, potássio e cálcio é a aplicação mais corrente da fotometria de chama, sendo, no entanto, o cálcio o mais difícil de determinar destes elementos, por sofrer grande número de interferências de outros catiões e aniões. Estes efeitos de interferência na determinação do cálcio por fotometria de chama já foram bastante estudados. A concordância entre os diversos investigadores nem sempre é boa, provavelmente devido a diferentes condições experimentais.

Uma das técnicas que se tem usado para eliminar o efeito interferente dos aniões é a conhecida por adição em excesso (6). Ela dá bons resultados para concentrações moderadas de cálcio, e desde que a concentração deste elemento seja inferior à do interferente. Contudo, para concentrações muito baixas de cálcio esta técnica elimina virtualmente a emissão do cálcio.

As outras técnicas usadas para a determinação fotométrica do cálcio envolvem usualmente qualquer das seguintes operações:

- separação do cálcio dos elementos interferentes;
- adição de uma solução saturada de um tampão de radiação para minimizar os efeitos interferentes dos diversos iões;

— comparação da solução desconhecida com um padrão que incorpore alguns ou todos os interferentes presentes nessa solução.

HAVRE (12) determinou o cálcio em extractos vegetais precipitando-o pelo oxalato, dissolvendo o precipitado em ácido clorídrico e analisando a solução no fotómetro de chama.

BAKER (5) examinou a influência de diferentes aniões sobre a emissão do cálcio, concluindo que o fosfato, perclorato e sulfato eram os mais importantes.

YOFÈ e FINKELSTEIN (26) estudaram a interferência depressiva do fosfato e do sulfato sobre o cálcio, restabelecendo completamente a sua emissão pela adição de quantidades apropriadas de lantânio ou ferro.

Os iões bicarbonato também enfraquecem bastante a emissão do cálcio, o que tem, sobretudo, importância na análise de águas minerais (24).

ADAMS (2) eliminou inteiramente os aniões interferentes com uma coluna permutadora de iões.

ALKEMADE (4) estudou o efeito depressivo do fósforo na emissão do cálcio e concluiu que este efeito se podia reduzir fazendo as medições num ponto alto da chama, onde a dissociação é quase completa, e utilizando uma chama de alta temperatura, ou um atomizador que desse uma dispersão fina.

SERVIGNE e GUÉRIN DE MONTGAREUIL (19) estudaram a interferência do alumínio, do ferro e do crómio na emissão do cálcio. Outros investigadores (11, 21) concluíram igualmente que o ferro, o alumínio e o fosfato interferem, mas podem ser precipitados com hexametilenatetramina-cloreto férrico (11), oxiclureto de zircónio (21), ou solução de acetato de amónio (25). Este último precipitante apenas remove o alumínio e o ferro, sendo o efeito do fosfato tamponizado pela adição de fosfato à amostra e ao padrão.

WEST e COOKE (23) concluíram que o EDTA era um bom agente libertador para a determinação do cálcio ou do magnésio na presença de fosfato ou sulfato.

MITCHELL e ROBERTSON (16) determinaram que a intensidade da emissão do cálcio diminuía em presença do alumínio. Este efeito foi explicado como sendo devido à formação na solução de um composto dificilmente volatilizável destes metais

— $CaAl_2O_4$ (3, 9) — e pode ser utilizado, em alguns casos, para a determinação do próprio elemento perturbador (19). No entanto, a causa exacta da acção inibidora do alumínio não está determinada com segurança, e têm-se feito várias hipóteses acerca da natureza destes efeitos depressivos na determinação do cálcio por fotometria de chama (4, 15, 16, 18).

Devido à sua semelhança com o cálcio, o estrôncio também sofre o efeito depressivo do alumínio (16, 19). Isto permite a determinação do cálcio (ou do estrôncio) em presença do alumínio, desde que esteja presente um grande excesso de estrôncio (ou de cálcio) (16).

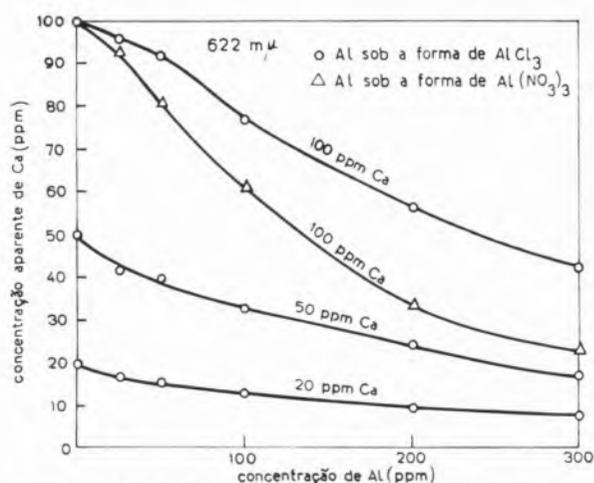


Fig. 1 — Acção interferente do alumínio sobre o cálcio

MOSHER *et al.* (17) concluíram que o cloreto de magnésio tendia a tamponizar a depressão da emissão do cálcio ocasionada pelo alumínio.

KRAMER (14) determinou o cálcio em fosfatos, carbonatos e rochas silicatadas, eliminando quase inteiramente as interferências pela adição de um grande excesso de magnésio.

O efeito inibidor do alumínio sobre o cálcio foi usado por SPECTOR (20) para eliminar a interferência do cálcio na determinação do potássio por fotometria de chama.

ABRESCH e DOBNER (1) estudaram o efeito de 25 compostos utilizados como tampões de radiação na determinação do cálcio e do magnésio, e concluíram que a maior parte era inútil, sendo, no entanto, o melhor o cloreto de estrôncio.

DINNIN (9) apresentou métodos para eliminar os efeitos depressivos do sulfato, fosfato e alumínio,

na emissão do cálcio, pela adição de cátions libertadores; o Sr^{+2} , La^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} e Y^{+3} restabeleceram completamente a emissão do cálcio, enquanto o Mg^{+2} , Be^{+2} , Ba^{+2} e Sc^{+3} a restabeleceram apenas em parte. Com base no equilíbrio

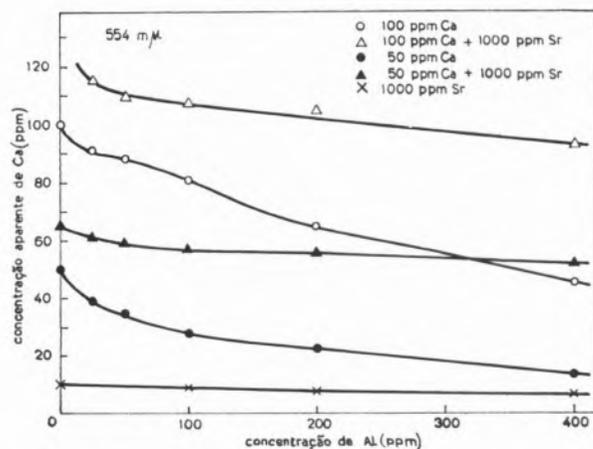


Fig. 2 — Interferência do alumínio ($AlCl_3$) sobre o cálcio. Acção libertadora e emissão de fundo do estrôncio

químico existente nas gotas que se vaporizam na chama, explicou o mecanismo da acção interferente e libertadora, pela formação preferencial de certos compostos na chama.

Para eliminar a interferência do alumínio VAJNSTEIN e LEBEDEV (22) complexaram-no com acetilacetona e oxiquinoleína, impedindo assim o enfraquecimento da emissão do cálcio.

HEENEY *et al.* (13) eliminaram a interferência do fosfato na determinação do cálcio, pela adição de glicerol.

No presente trabalho estuda-se a interferência do alumínio sobre a emissão do cálcio, e a acção libertadora do estrôncio, com a ajuda de um fotómetro de chama Lange modelo 5, e determina-se qual o filtro que selecciona a zona de comprimentos de onda em que o efeito tampão do estrôncio permite uma melhor determinação do cálcio.

2 — REAGENTES

2.1 — SOLUÇÕES DE RESERVA

Preparam-se soluções de reserva de cloreto de cálcio e de cloreto de estrôncio. Preparou-se ainda uma solução de reserva de alumínio, por dissolução do metal puro em ácido clorídrico diluído.

2.2 — SOLUÇÕES PADRÃO

Prepararam-se padrões contendo concentrações de Ca variáveis entre 10 e 150 ppm, por diluição da solução de reserva.

3 — TÉCNICA OPERATÓRIA

3.1 — CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Com o ponteiro do galvanómetro no zero e o gás aberto, acende-se a chama. Regula-se a pressão do gás e ajusta-se a do ar em 0,6 atm. Deixa-se assim o instrumento durante algum tempo, coloca-se o filtro adequado e vaporiza-se água destilada. Ajusta-se mecânicamente o galvanómetro no zero.

O padrão de concentração mais elevada é, em seguida, vaporizado e o galvanómetro ajustado electricamente ao valor máximo da leitura.

Lava-se o atomizador com água destilada e vaporizam-se os padrões por ordem decrescente de concentração. Traça-se a curva de trabalho representando gráficamente as leituras do galvanómetro em função das concentrações.

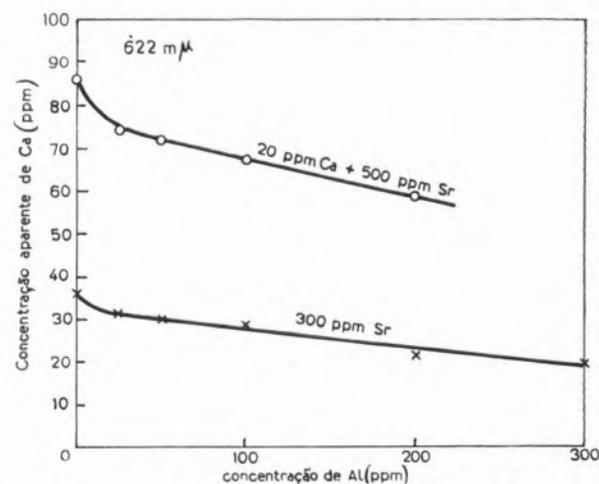


Fig. 3 — Acção libertadora de 500 ppm de Sr na interferência do Al ($AlCl_3$) sobre 20 ppm de Ca. Emissão de fundo de 300 ppm de Sr

Em trabalhos de rotina torna-se necessário refazer esta curva, sempre que se verifiquem desvios superiores a $\pm 1\%$.

As curvas de calibração são lineares para pequenas concentrações.

3,2 — PROCESSO ANALÍTICO

Num balão de 50 ml juntam-se uma fracção da amostra que contenha 0,5 a 2,5 mg de cálcio e volumes das soluções de Sr e Al de modo que,

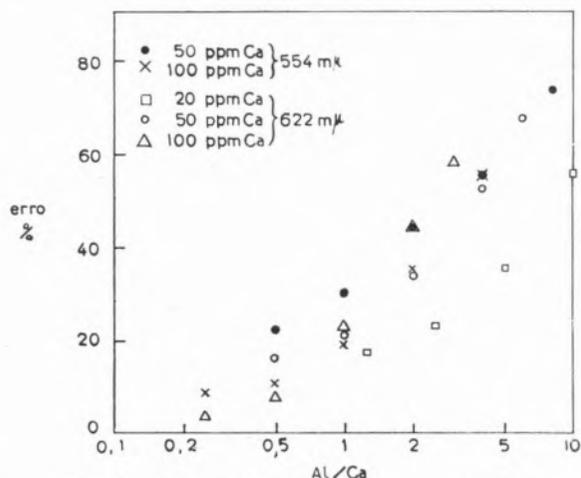


Fig. 4 — Erro introduzido pela presença do alumínio (AlCl₃) na determinação do cálcio

por diluição, as concentrações finais destes elementos sejam 1000 ppm e 400 ppm, respectivamente.

Depois de traçada a curva padrão usando o filtro de 554 mμ, determina-se a resposta do instrumento para a solução desconhecida. A concentração de cálcio nesta amostra tamponizada é determinada por comparação com a curva de calibração. Para achar a concentração de cálcio na solução inicial corrige-se este valor por um cálculo simples.

Em trabalhos muito precisos pode usar-se um padrão com uma concentração aproximadamente igual à da amostra, para verificar a curva de calibração nesse ponto.

4 — RESULTADOS

Estudou-se o efeito interferente do alumínio sobre o cálcio utilizando filtros de 622 mμ e 554 mμ (figs. 1 e 2). O alumínio foi adicionado, sob as formas de cloreto e de nitrato, a soluções de concentração variável de cálcio. As leituras do galvanômetro foram transformadas em concentrações aparentes de cálcio, ou sejam, concentrações de cálcio que correspondem à mesma intensidade de

chama que a lida no fotômetro. Foi calculada ainda a percentagem do erro introduzido pelo ião interferente. Os resultados apresentam-se nos quadros I, II e III.

Estudou-se a seguir o efeito libertador do estrôncio utilizando ainda os filtros de 622 mμ e 554 mμ, e adicionando este catião sob a forma de cloreto. Assim, usando o filtro de 554 mμ, procedeu-se à leitura da concentração aparente de cálcio em soluções com quantidades variáveis de alumínio — sob a forma de AlCl₃ — e contendo 50 ppm de Ca, 100 ppm de Ca e 1000 ppm de Sr. Fez-se igual leitura em soluções contendo apenas 1000 ppm de Sr e diversas concentrações de alumínio. Os resultados apresentam-se no quadro IV e na fig. 2.

Quadro I

INTERFERÊNCIA DO Al⁽¹⁾ SOBRE O Ca (FILTRO DE 622 mμ)

Al (ppm)	20 ppm Ca		50 ppm Ca		100 ppm Ca	
	Ca apar. (ppm)	Erro (%)	Ca apar. (ppm)	Erro (%)	Ca apar. (ppm)	Erro (%)
25	16,5	17,5	42	16	96	4
50	15,5	22,5	39,5	21	92	8
100	13	35	33	34	77	23
200	9	55	24	52	56	44
300	7,5	62,5	16,5	67	42	58

(¹) Sob a forma de AlCl₃.

Quadro II

INTERFERÊNCIA DO Al⁽¹⁾ SOBRE O Ca (FILTRO DE 554 mμ)

Al (ppm)	50 ppm Ca		100 ppm Ca	
	Ca apar. (ppm)	Erro (%)	Ca apar. (ppm)	Erro (%)
25	39	22	91	5
50	35	30	89	11
100	28	44	81	19
200	22,5	55	65	35
400	13,5	73	45	55

(¹) Sob a forma de AlCl₃.

O efeito libertador do estrôncio é mais pronunciado na solução que apenas contém 50 ppm de *Ca*, o que está de acordo com a conclusão de BURRIEL-MARTÍ (6) de que a acção inibidora do alumínio se faz sentir principalmente sobre o alcalino-terroso presente em maior quantidade. Verifica-se ainda que, neste caso, e quando estão presentes 1000 ppm de *Sr* e 400 ppm de *Al*, a emissão corresponde praticamente à concentração real de cálcio.

Utilizando o filtro de 622 m μ leram-se as concentrações aparentes de cálcio de soluções contendo 20 ppm de *Ca*, 500 ppm de *Sr* e quantidades variáveis de alumínio, e de soluções contendo 300 ppm de *Sr* e também diversas concentrações de alumínio. Os resultados apresentam-se no quadro v e na fig. 3.

5 — DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados anteriores mostram-nos que a utilização do filtro de 622 m μ não permite obter um efeito tampão bastante apreciável devido a duas razões: o filtro não é suficientemente selectivo para a radiação do cálcio (grande emissão de fundo do estrôncio), e o estrôncio sofre, como acontece com o cálcio, o efeito depressivo do alumínio. Se, por outro lado, para a determinação do cálcio em presença do alumínio, fizermos as leituras com o filtro de 554 m μ , e adicionarmos às amostras um tampão de radiação, de modo que as concentrações finais de *Sr* e *Al* sejam, respectivamente, 1000 ppm e 400 ppm, vê-se que pequenas variações do elemento inibidor — o alumínio — nas amostras não têm grande influência sobre a emissão destas.

Como o efeito tampão do estrôncio diminui à medida que aumenta a concentração de cálcio, os limites máximos das concentrações de *Ca* e *Al* que podem existir em cada amostra dependem do erro admissível na determinação do cálcio e da possibilidade que o analista tenha de sacrificar o rigor das determinações à necessidade de fazer diluições e ajustes de concentração. O erro será, no entanto, bastante pequeno se, para aquele tampão, a concentração de cálcio não ultrapassar 50 ppm e a do alumínio for da mesma ordem de grandeza. Isto conduz a um limite máximo para

a relação *Ca/Sr*, que coincide com o utilizado por FISHER e KROPP (10) para a determinação do cálcio, sem separação prévia, em diversos materiais.

Quadro III

INTERFERÊNCIA DO *Al* (¹) SOBRE O *Ca* (FILTRO DE 622 m μ)

<i>Al</i> (ppm)	100 ppm <i>Ca</i>	
	<i>Ca</i> apar. (ppm)	Erro (%)
25	93	7
50	81	19
100	61	39
200	33	67
300	23	77

(¹) Sob a forma de *Al* (*NO*₃)₃.

Estas conclusões mostram-nos como tem importância o poder selector dos filtros e a zona de comprimentos de onda em que se trabalha, na eliminação das interferências directas. Neste caso isso tem particular importância, pois, como o estrôncio é adicionado para se obter um efeito libertador e ele sofre também a acção depressiva do alumínio, o efeito desejado é demasiado fraco com o filtro de 622 m μ , cuja utilização tornaria, além disto, mais crítico o ajustamento da concentração final de estrôncio.

Com o filtro de 554 m μ a emissão de fundo originada pelo estrôncio causa muito menor interferência, obtendo-se um bom efeito tampão. Por isso, a concentração final de estrôncio necessita ser ajustada com muito menor rigor, podendo mesmo haver inicialmente na amostra uma certa quantidade deste elemento, cujo limite máximo dependerá do erro admissível.

Se na solução existir apenas o alumínio como interferente do cálcio, conhecida a concentração inicial aparente de cálcio, e depois de determinada a concentração real de cálcio, é possível achar a concentração de alumínio na solução inicial (amostra), com a ajuda de uma família de curvas semelhantes às da fig. 1 (19). Neste caso tem importância a natureza do anião presente, pois, por exemplo, o *Al* (*NO*₃)₃ causa maior depressão no cálcio do que o *AlCl*₃ (quadro III, fig. 1.).

Mesmo que haja outros interferentes do cálcio além do alumínio, poderá haver ainda a possibilidade de determinar o alumínio pelo processo anterior, desde que as quantidades desses interferentes sejam tais que permitam essa determinação sem grande erro.

Na fig. 4 está representada a percentagem do erro introduzido na determinação directa do cálcio em presença do alumínio, em função da razão das concentrações Al/Ca . Poder-se-ia supor que todos os pontos caíssem sobre uma mesma recta, se houvesse sempre a mesma relação entre o número de átomos de alumínio presentes e o número de átomos de cálcio inibidos. Tal não se verifica, o que pode ser devido a erros experimentais, a emissões de fundo originadas pela própria chama ou pelo alumínio, ou a alterações desconhecidas no processo de excitação, resultantes, por exemplo, de

Quadro IV

EFEITO LIBERTADOR DO Sr NA INTERFERÊNCIA DO $Al^{(1)}$ SOBRE O Ca (FILTRO DE 554 $m\mu$)

Al (ppm)	Concentração aparente de Ca (ppm)		
	1000 ppm Sr	50 ppm Ca + 1000 ppm Sr	100 ppm Ca + 1000 ppm Sr
0	10	65	—
25	—	61	115
50	—	59	109
100	9	57	107
200	8	56	104
400	6,5	52	92

⁽¹⁾ Sob a forma de $AlCl_3$

variações na concentração das amostras. Por isso não é possível tirar uma conclusão definitiva a este respeito.

É natural supor que o uso de um aparelho de prisma e fenda permitisse melhores resultados, pois aumentar-se-iam o poder selector e a exactidão das medições. Há a acrescentar ainda que o fotómetro por nós usado não apresentava uma boa sensibilidade para o cálcio, especialmente com o filtro de 554 $m\mu$. Além disso a sua reprodutibilidade era fraca, tendo sido necessário refazer muitas vezes as curvas de calibração.

Quadro V

EFEITO LIBERTADOR DO Sr NA INTERFERÊNCIA DO $Al^{(1)}$ SOBRE O Ca (FILTRO DE 622 $m\mu$)

Al (ppm)	Conc. aparente de Ca (ppm)	
	300 ppm Sr	20 ppm Ca + 500 ppm Sr
0	36	86
25	31	74
50	30	72
100	28,5	67
200	21,5	59
300	19,5	—

⁽¹⁾ Sob a forma de $AlCl_3$

O método descrito é um exemplo de como é possível aplicar a fotometria de chama à determinação de catiões que sofram determinadas interferências. Para cada caso será necessário estudar os métodos de as eliminar, ou as condições em que o seu efeito é desprezável para a análise. Nesse estudo tem grande importância a natureza do sistema instrumental que se vai empregar.

AGRADECIMENTOS

É com o maior reconhecimento que agradecemos ao Ex.^{mo} Sr. Prof. A. Herculano de Carvalho as facilidades concedidas para a realização deste trabalho, e ao Ex.^{mo} Sr. Eng.^o Carlos Pulido o seu constante interesse e as úteis discussões durante este estudo.

BIBLIOGRAFIA

1. Abresch, K. e Dobner, W., *Arch. Eisenhüttenw.*, **29**, 25 (1958).
2. Adams, F. e Rouse, R. D., *Soil Sci.*, **83**, 305 (1957).
3. Alkemade, C. T. J. e Voorhuis, M. H., *Z. anal. Chem.*, **158**, 401 (1957).
4. Alkemade, C. T. J. e Jeuken, M. E. J., *Z. anal. Chem.*, **163**, 91 (1958).
5. Baker, G. L. e Johnson, L. H., *Anal. Chem.*, **26**, 465 (1954).
6. Burriel-Martí, F. e Ramirez-Muñoz, J., «Flame Photometry» Elsevier, Amsterdam (1957).

7. Dean, J. A., «Flame Photometry», McGraw-Hill, New York (1960).
8. Dean, J. A., *Analyst*, **85**, 621 (1960).
9. Dinnin, J. I., *Anal. Chem.*, **32**, 1475 (1960).
10. Fischer, J. e Kropp, R., *Z. anal. Chem.*, **179**, 1 (1961).
11. Gettkandi, G., *Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk.*, **74**, 135 (1956).
12. Havre, G. N., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 557 (1961).
13. Heeney, H. B., Ward, G. M. e Willson, A. F., *Analyst*, **87**, 49 (1962).
14. Kramer, H., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 521 (1957).
15. Margoshes, M. e Vallee, B. L., *Anal. Chem.*, **28**, 180 (1956).
16. Mitchell, R. L. e Robertson, I. M., *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 269 (1936).
17. Mosher, R. E., Bird, E. J. e Boyle, A. J., *Anal. Chem.*, **22**, 715 (1950).
18. Schuhknecht, W. e Schinkel, H., *Z. anal. Chem.*, **162**, 266 (1958).
19. Servigne, M. e Guérin de Montgareuil, M., *Chim. Anal.*, **36**, 115 (1954).
20. Spector, I., *Anal. Chem.*, **27**, 1452 (1955).
21. Spindler, S. e Wolf, E. L., *Landwirtsch. Forsch.*, **9**, 179 (1956).
22. Vajnstein, E. E. e Lfbedev, V. I., *Chim. Anal.*, **43**, 398 (1961).
23. West, A. C. e Cooke, W. D., *Anal. Chem.*, **32**, 1471 (1960).
24. West, P. W., Folse, P. e Montgomery, D., *Anal. Chem.*, **22**, 667 (1950).
25. Wesierhoff, H., *Landwirtsch. Forsch.*, **7**, 128 (1954).
26. Yfoè, J. e Fiakelstein, R., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 166 (1958).

SUMMARY

The releasing effect of strontium on the depressive interference of aluminium in the flame photometric determination of calcium is studied; reference is made to the best wave length band for this determination, in particular with a Lange flame photometer.

ACTUALIDADES

PROTEÍNAS A PARTIR DO PETRÓLEO

Abastecer as populações dos países «subdesenvolvidos» com alimentos contendo proteínas, em quantidade e qualidade convenientes, é um dos problemas principais da actualidade. Vivem estes povos, muitas vezes, à custa de vegetais, pobres em proteínas e deficientes em aminoácidos essenciais, como, por exemplo, a lisina, que o organismo do animal superior não pode produzir.

Acontece que em muitos países «secos», sem recursos para a criação de gado bovino, suíno ou de galináceos, abunda o petróleo, hoje já produzido por vezes em excesso. Criou-se assim a moderna indústria da Petroquímica, que considera o petróleo não como combustível, mas como matéria-prima de possibilidades ilimitadas. Era assim lógica, embora arrojada, a iniciativa de criar uma indústria biopetroquímica, produtora de proteínas, que aproveitasse as fracções de petróleo com interesse actual limitado. Com efeito, as cadeias longas não ramificadas dos alcanos, que destilam entre 200° e 400°C, apresentam uma certa tendência para a cristalização, incompatível com as aplicações tradicionais que requerem fluidez da matéria-prima.

Ora estas «parafinas» servem agora para meios de cultura da produção semicomercial de proteínas e mesmo de vitaminas B. No sul da França, em Lavéra, microrganismos, sobretudo leveduras, são cultivados por certa companhia de petróleo e por iniciativa de Alfred Champagnat, em meios contendo, ao lado das parafinas do petróleo em rama, azoto sob a forma de adubos, oxigénio do ar e outros compostos metabólicos indispensáveis à vida, entre os quais os oligoelementos necessários. Ignoramos os processos industriais que sepa-

ram os petróleos desparafinados do «concentrado» de leveduras com constituição em princípios imediatos bastante parecida à habitual:

Quadro I

COMPOSIÇÃO DO CONCENTRADO PROTEÍNO-VITAMÍNICO

	(g/100 g)
Humidade	7,03
Matéria seca	92,97
Azoto total	6,92
Proteínas	43,6
Lípidos	18,5
Glúcidos	21,9
Cinzas	4,43
Cálcio	0,211
Fósforo	1,250
Potássio	0,500
Sódio	0,060

Quanto aos aminoácidos constituintes do concentrado proteico obtido, é significativo o quadro a seguir, que permite a comparação da farinha de trigo com a carne de vaca.

Destaca-se do referido quadro a alta concentração do concentrado em aminoácidos essenciais, principalmente valina, treonina e lisina, em relação à farinha de trigo, registando-se ainda carência em cistina e metionina, fornecidas todavia pelas proteínas vegetais.

Por outro lado, o concentrado distingue-se ainda pela sua riqueza em *vitaminas*, classificadas como pertencendo ao complexo B hidrossolúvel. O qua-

Quadro II

COMPOSIÇÃO DAS PROTEÍNAS DE DIVERSOS ALIMENTOS NO EXTRACTO SECO

Ácidos aminados indispensáveis (g/100 g proteínas)	Farinha de trigo	Carne de vaca	Concentrado de levedura
Leucina	7,0	8,0	7,0
Isoleucina	4,2	6,0	3,05
Valina	4,1	5,5	8,40
Treonina	2,7	5,7	9,10
Metionina	1,5	3,2	1,20
Cristina	1,9	1,2	0,10
Lisina	1,9	10,0	11,60
Arginina	4,2	7,7	8,0
Histidina	2,2	3,3	8,10
Fenilalanina	5,5	5,0	7,90
Triptofana	0,8	1,4	1,17
Proteínas % do extracto seco	13,2	59,4	43,6

dro a seguir não deixa de ilustrar esta afirmação, sobretudo no que diz respeito à riboflavina, que intervém nos fenómenos da respiração metabólica. Procedeu-se ainda à fabricação de produtos da hidrólise (autolisados) das leveduras biopetroquí-

micas, obtendo-se produtos de paladar já semelhante ao da carne animal. De modo geral, todavia, pensa-se em misturar a levedura às forragens do gado e de outros animais domésticos, na proporção adequada.

De qualquer maneira, os engenheiros de Lavéra calculam poder obter a partir das fracções parafínicas inúteis (gasóleo), que destilam entre 350° e 400°C, 3,5 milhões de toneladas de concentrado de levedura, o que seria suficiente para saciar a fome proteica da Terra. O preço desta «carne petroquímica» seria quinze a trinta vezes inferior ao da carne animal, e isto em parte porque a velocidade da produção industrial das leveduras seria 2 500 vezes superior à da biossintética nos vegetais de que se alimenta o gado.

Ficamos assim convencidos de que o talento humano poderá competir com o progresso rápido da população mundial, sobretudo se nos lembrarmos de outros estudos interessantes sobre a fotosíntese maciça de glúcidos (hidratos de carbono), obrigando algas seleccionadas a fabricá-los mediante luz artificial de dia e de noite.

KURT JACOBSON

Quadro III

VITAMINAS HIDROSSOLÚVEIS

Vitaminas	Tiamina B ₁	Riboflavina B ₂	Ácido nicotínico PP	Ácido pantoténico	Piridoxina B ₆	Cobalamina B ₁₂
Função metabólica	Metabolismo dos glúcidos	Desidrogenações	Transferência de H ₂	Acetilação ; síntese dos ácidos gordos	Transaminação	Síntese púrica
Ração diária em adultos (mg)	2	3	15	3	2	0,01
Teores nos alimentos (mg/kg):						
Carne de vaca	1-3	2	40-100	7-21	1-4	
Fígado de vaca	5-10	16	75-275	30-60	5	8
Leite	0,3-0,7	1-3	1-5	1-4	1-3	
Cereais	0,5-7	1-1,5	10-30	5-20	3-6	
Bagaço de oleaginosas	7-14	3-10	10-250	12-50		
Levedura seca	2-20	30-60	200-500	30-200	40-50	
«Concentrado» proteino-vitâmico	3-16	75	180-200	150-192	23	0,11

UM ESTÁGIO DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS EM FRANÇA

Dá-se relevo aos aspectos fundamentais dum estágio recentemente feito em França e foca-se a importância desses estágios e dos cursos de revisão e actualização, na formação dos engenheiros com experiência industrial. Faz-se referência à evolução da indústria química francesa no último decénio e acentua-se a importância do ensino e da investigação científica, como apoios indispensáveis das realizações industriais modernas.

1 — INTRODUÇÃO

Ao conceber estruturas fabris cada vez mais complexas e menos sujeitas à participação humana na sua exploração, o Homem impõe a si mesmo um desafio a que não pode furtar-se — o de elevar cada vez mais o grau de formação dos técnicos que terão de viver nessas indústrias.

É um ponto fundamental que tem sido frequentemente debatido e que não pretendemos analisar na sua extensão, mas apenas aproveitar a oportunidade para realçar dois aspectos com mais interesse para o desenvolvimento de técnicos com formação criada do que propriamente para a formação de novos técnicos.

Queremo-nos referir, além dos cursos de revisão, às visitas de estudo.

Poderá parecer discutível o interesse fundamental das visitas a instalações fabris como elemento de formação técnica, e espíritos pouco informados poderão não reconhecer nessas visitas outro interesse além de um aspecto turístico. Na verdade, quem visita, pelas primeiras vezes, instalações industriais onde se processam produtos fluidos ficará com uma imagem que não ultrapassará grandemente a de um conjunto complexo de tubagens e estruturas, salpicadas de onde a onde por aparelhos de aspecto exterior incaracterístico, fechados em si mesmo para esconderem a anatomia e fisiologia das suas entranhas. A impressão será totalmente diferente para quem se familiarizou já

com o projecto ou exploração das instalações, que saberá encontrar, mesmo numa visita rápida, os aspectos fundamentais que lhe interessam, alijando os elementos comuns e conhecidos, e essa tarefa de análise, é bom frisá-lo, será tanto mais fácil e produtiva quanto melhor for o guia que acompanha a visita. Para além do conhecimento dos fenómenos físicos e químicos e da sua interligação no processo de fabrico, terá o técnico de indústrias químicas de procurar um outro conjunto de conhecimentos de índole diferente — os que se referem ao *equipamento* em que esses fenómenos se processam, na sua configuração geral e dimensões relativas. Quanto mais rica e ordenada for a colecção de imagens que estabelecer no espírito como resultado da observação, análise e experiência directa, mais fácil e segura se torna a expressão das qualidades de bom senso e intuição, que no campo das técnicas constituem o complemento indispensável das limitações da estrutura científica.

Para quem vive as instalações fabris, as visitas permitem, além de descobrir os elementos aparentemente fechados e de observar as soluções encontradas por outras equipas de técnicos em pequenos pormenores que são frequentemente fundamentais, um outro interesse de carácter subjectivo: é que o contacto das instalações com os homens que as sabem sentir cria nestes uma imaginação desperta e uma confiança firme, desafiando-os a uma participação activa na sua vida e no seu aperfeiçoamento.

2 — PRIMEIRA PARTE DO ESTÁGIO

2.1 — ORGANIZAÇÃO

O Governo Francês organizou recentemente, através da A. S. T. E. F. ⁽¹⁾, um estágio sobre indústrias químicas, no qual participaram 21 engenheiros estrangeiros e que incluiu, além dum curso

⁽¹⁾ A «A.S.T.E.F.», «Association pour l'Organisation des Stages dans l'Industrie Française» foi fundada por sociedades industriais sob a égide do Ministère des Affaires Étrangères e do Ministère des Finances et des Affaires Économiques e tem por missão desenvolver a política de cooperação técnica do Governo, essencialmente através da organização de estágios em França, por determinação dos serviços governamentais ou de entidades particulares de França e do estrangeiro.

teórico de revisão e actualização de conhecimentos de base, o contacto e a visita das unidades de indústria química mais representativas de França. Portugal fez-se representar nesse estágio por dois engenheiros químicos: um da SACOR e outro da SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA. Os restantes países representados foram: Espanha (com 4 engenheiros), Grécia (com 3), Polónia (com 3), México (com 5), Argentina (com 2) e Peru (com 1).

Não foi objectivo do estágio promover qualquer especialização e foi em face das dificuldades encontradas junto dos industriais franceses para receberem técnicos estrangeiros em estágios de especialização que a A. S. T. E. F. resolveu organizar um estágio de grupo, em que se procurou apresentar um panorama da posição actual e evolução das ciências químicas e das tecnologias da química industrial, tendo como pano de fundo a indústria química francesa.

O Governo Francês, ao organizar, por intermédio da A. S. T. E. F., estágios de cooperação técnica para países industrialmente menos evoluídos, procura firmar relações com empresas francesas que futuramente possam interferir como fornecedoras ou colaboradoras nesses países, ao mesmo tempo que executa uma expansão da cultura francesa. O estágio a que assistimos durou três meses e compreendeu três fases:

- lições essencialmente teóricas (com um complemento de trabalhos laboratoriais) no Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen (INSCIR) por professores do Instituto e das Faculdades de Ciências de Rouen e de Caen e alguns engenheiros das empresas da região;
- série de palestras em Paris por engenheiros de várias empresas sobre diversos assuntos de química industrial e tecnologia;
- visitas às instalações fabris e centros de investigação de várias regiões de França.

A maioria destas visitas foi organizada pela Union des Industries Chimiques.

2.2 — CURSOS EM ROUEN, NO INSCIR

O INSCIR, que foi recentemente instalado nos arredores de Rouen, é hoje uma das grandes escolas

de engenharia química de França. Sucessor do antigo Instituto Émile Blondel, de Rouen, a escola que presentemente funciona em Mont St. Aignan apresenta, para quem toma contacto com ela, as seguintes características fundamentais:

- um vasto conjunto de laboratórios de química e física com instalações e equipamento modernos;
- uma boa equipa de professores, na sua maioria jovens, que ocupam grande parte do tempo em investigações;
- a circunstância de na mesma escola funcionarem dois cursos distintos — um para formação de engenheiros químicos e outro para técnicos de química industrial de grau médio (*techniciens*).

O curso dado em Rouen compreendeu as seguintes lições:

— Engenharia química	15
— Química mineral e teoria da ligação química	6
— Análise química	10
— Física da matéria	7
— Raios X e estrutura dos metais.....	5
— Sínteses orgânicas	2
— Química macromolecular	7
— Fibras sintéticas	1
— Tratamento das fracções de petróleo pelo hidrogénio	1
— Matérias corantes e produtos intermediários da indústria petroquímica e carboquímica	5
— Detergentes	3
— Análise económica	15
— Estatística	4
— Trabalhos práticos de laboratório	8

Todas as lições foram preparadas especialmente para o estágio, havendo a assinalar essencialmente o seguinte:

- a) o grande cuidado e bom nível pedagógico de todos os professores na apresentação das lições;
- b) a forma atraente de apresentação das lições de Economia em que foi dada uma boa síntese da

indústria química francesa, fazendo-se realçar a metodologia da análise que facilita o entendimento de estudos semelhantes;

- c) a maneira sucinta como, em número limitado de lições, se apresentou uma introdução actualizada à química das macromoléculas, focando especialmente os seguintes temas: estudo das estruturas macromoleculares por difracção dos raios X e por espectroscopia, ressonância magnética nuclear e suas aplicações; catálise estereoespecífica;

formulárias de diversas grandezas sem dimensões (número de Prandtl, número de Nusselt, etc.); foi também apresentada toda a teoria da semelhança em engenharia química, que permite extrapolar os resultados laboratoriais e pilotos para o dimensionamento industrial; o Instituto de Rouen estava no momento a ultimar a montagem do laboratório de engenharia química, todo equipado com material de vidro *Pirex*, e que é considerado dos mais bem equipados para o estudo de operações de trans-

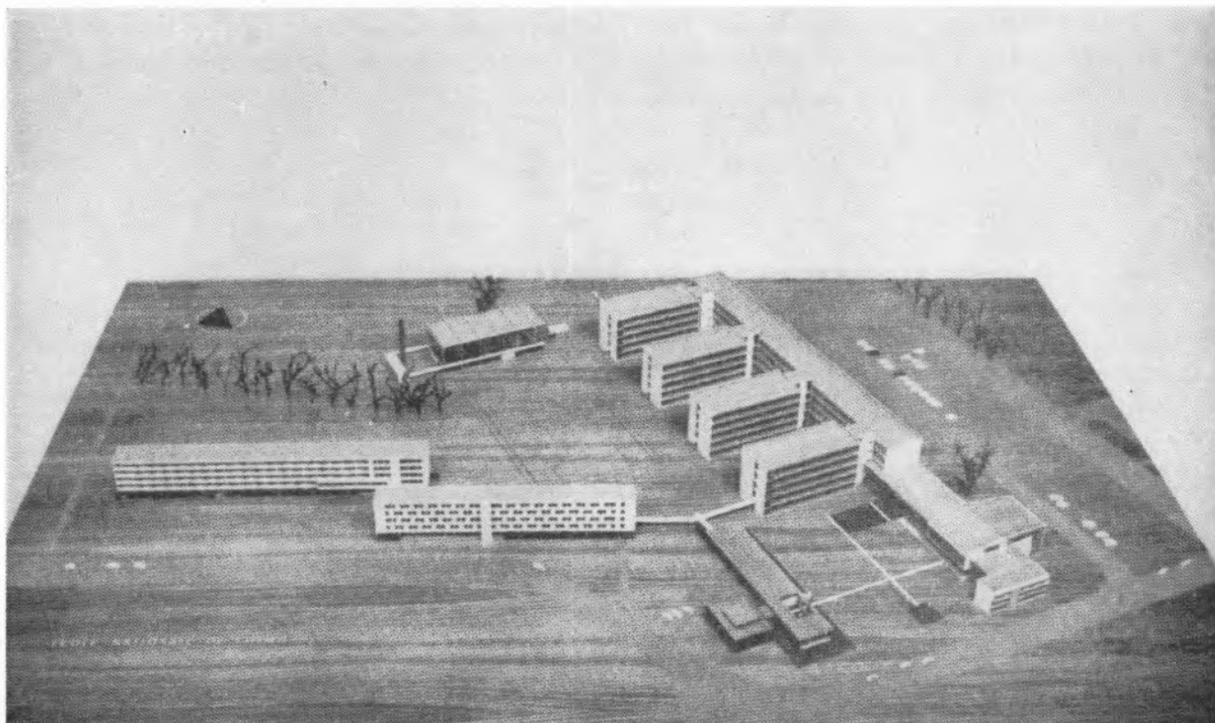


Fig. 1 — Maqueta do Instituto Nacional Superior de Química — Rouen

- d) a descrição, com sentido eminentemente prático, dos princípios e técnicas de análise espectroscópica, polarográfica e cromatográfica;
- e) o programa do curso de engenharia química, embora essencialmente teórico, foi apresentado com bastante coerência; a orientação que foi dada foi a que é hoje considerada de maior actualidade — apresentar as operações unitárias num corpo de teoria que engloba simultaneamente os fenómenos de transferência de massa, calor e quantidade de movimento, sistematizando as analogias com as utilizações

ferência de massa; o estudo da engenharia química está mais orientado no sentido de formar investigadores do que engenheiros de gabinete de estudos, em concordância com as actividades dominantes dos engenheiros químicos em França, onde a investigação absorve a maioria dos engenheiros saídos das escolas;

- f) as lições sobre teoria da ligação química chamaram-nos a atenção para a posição actual do problema, tendo sido particularmente abordado o campo dos complexos, com a apresentação da teoria do campo de ligantes.

2.3 — CONTACTOS EM PARIS COM ENGENHEIROS DE VÁRIAS EMPRESAS

A segunda parte do estágio foi preparada com o objectivo de se estabelecer contacto com algumas empresas ligadas à fabricação e construção de instalações químicas, tendo sido apresentadas, por técnicos dessas empresas, 17 palestras sobre temas específicos de tecnologia e química industrial.

Contactaram-se as seguintes entidades: Union des Industries Chimiques; Établissements Kuhlmann; Institut de Recherche Appliquée (IRCHA); Française des Matières Colorantes; Heurtey; Krebs; Rhône-Poulenc; Pechiney-St. Gobain; Institut Français du Pétrole; Les Usines de Melle; Speichim; L'Air Liquide; Technip; Analac; Soc. Trefimé-

taux; Chambre Syndicale des Producteurs d'Aciers Fins et Spéciaux; Centro de Estudos Nucleares de Saclay.

Os temas apresentados foram variados, sendo de destacar especialmente o pormenor prático na descrição de alguns processos que a experiência dos conferencistas permitia acentuar e a apresentação de algumas questões de organização que dificilmente se encontram tratadas na literatura.

As conferências que se incluíram nesta parte do estágio foram as seguintes:

- Organização profissional e estrutura da indústria química francesa.
- Aspectos recentes da indústria química francesa.

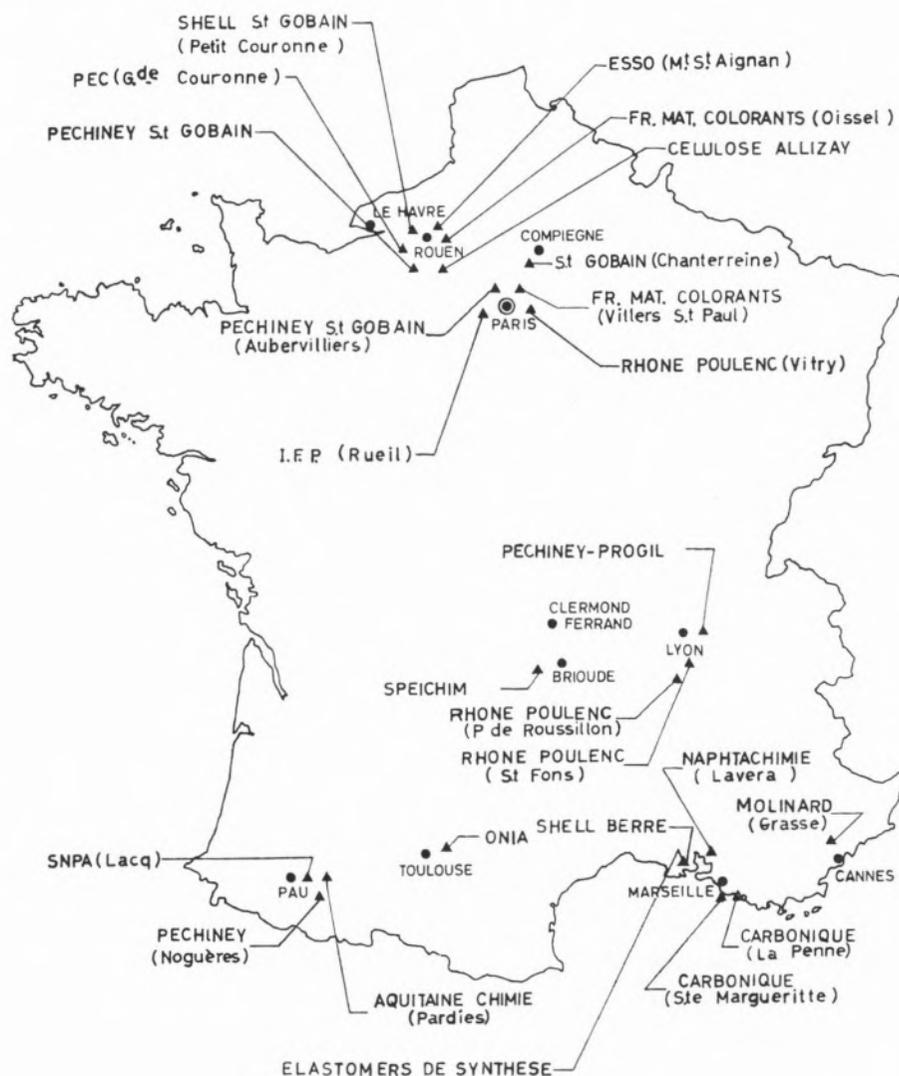


Fig. 2 — Distribuição das instalações visitadas

- A investigação por contrato.
- *Engineering*.
- *Engineering* das instalações de electrólise.
- *Engineering* das instalações de ácido sulfúrico.
- *Engineering* das instalações petrolíferas.
- Análise dos processos de polimerização do cloreto de vinilo.
- Descrição e análise dos processos de fabrico do aldeído acético.
- Instalações de tratamento e separação de hidrocarbonetos aromáticos.
- Instalações de fraccionamento a baixa temperatura.
- Fabrico de ácido fosfórico por via húmida.
- Fabrico do sulfato de amónio a partir do gesso.
- Aços especiais.
- Actividades da divisão *chimie-raffinage* do I. F. P.: organização, métodos de trabalho e trabalhos actuais.
- Problemas da investigação no campo farmacêutico e fitofarmacêutico.
- Calculadores analógicos.

2.4 — VISITAS A INSTALAÇÕES FABRIS E CENTROS DE INVESTIGAÇÃO

Durante o estágio fizeram-se no total 26 visitas a instalações fabris e centros de investigação e ensaios, em várias regiões de França.

As visitas incidiram especialmente sobre a indústria petroquímica, tendo sido incluídos, além deste, os seguintes domínios: adubos, refinação de petróleos, gás natural, corantes, vidro, celulose, metalurgia do alumínio, perfumes, farmácia e ensaios processuais de equipamento.

No quadro 1 e fig. 2 são indicadas todas as visitas efectuadas.

As visitas foram, dum modo geral, bem organizadas e bastante proveitosas, tendo as mais importantes sido apresentadas com uma palestra prévia focando os pontos fundamentais, o que melhorou bastante o seu rendimento.

Não tem interesse pormenorizar aqui todas as visitas efectuadas. Julgamos, no entanto, que, ao escolhermos uma empresa e um complexo regional para serem apresentados em mais pormenor, se possa realçar o interesse das visitas e os caminhos por que segue a indústria química francesa.

2.4.1. — O complexo industrial de Lacq

Um dos maiores empreendimentos franceses dos últimos anos é sem dúvida o desenvolvimento que resultou da exploração do gás de Lacq.

Tratando-se de reservas que, para as condições actuais de produção — 20 milhões de metros cúbicos por dia — se esgotarão em 30 anos, soube a França estabelecer já uma valorização desse gás como fonte de energia e de preparação de produtos químicos e, neste campo, mantém um plano de investigação activa no sentido de procurar valorizações crescentes, em particular no domínio dos compostos tiorgânicos.

Instalações da S. N. P. A.

O gás de Lacq, que é extraído de uma profundidade de 4 000 m, onde se mantém uma pressão de 670 kg/cm² e uma temperatura de 140°C, possui um teor de H₂S de 15 % e um total de gases ácidos (H₂S + CO₂) de 25 %. Resolvidas as primeiras dificuldades que impediram durante algum tempo a extracção, pela escolha dos materiais metálicos mais adequados à forte agressividade do gás, houve necessidade de estudar o esquema de tratamento mais recomendável às características específicas do jazigo, profundamente diferente de todos os outros conhecidos. O esquema de tratamento compreende fundamentalmente as seguintes operações:

- *expansão* do gás a 100 kg/cm², com obtenção e separação de 3 fases: fase gasosa, fase líquida de hidrocarbonetos e água;
- a fase gasosa é *tratada pela dietanolamina* para eliminação do H₂S e CO₂, seguindo, após um tratamento suplementar pela soda cáustica, para as instalações de desgasolinagem;
- para a *desgasolinagem*, isto é, a separação dos gases húmidos, são utilizados os dois processos clássicos: absorção com óleo e separação por refrigeração;
- os dois tipos de operações de desgasolinagem são associados a um sistema de *fraccionamento dos gases*, obtendo-se assim os seguintes produtos: gás (essencialmente constituído por metano), etano, propano, butano e gasolina;

Quadro 1

VISITAS EFECTUADAS

Instalações	Localização	Actividades principais visitadas
1 — INSTALAÇÕES FABRIS		
Refinaria Shell-St. Gobain	Petit-Couronne	Lubrificantes; <i>platforming</i> ; instalação de detergentes <i>teepol</i> ; visita geral da Refinaria.
Pechiney-St. Gobain	Grand-Quevilly	Ácido azótico; ácido fosfórico; nitrato de amónio; adubos complexos granulados.
Française de Matières Colorantes	Oissel	Corantes azóicos; produtos intermediários diversos.
P. E. C.	Grand-Couronne	Gás de síntese, amoníaco e adubos azotados.
Celulose d'Alizay	Alizay	Todas as operações de preparação de pasta (lixiviação pelo bissulfito de cálcio) e papel.
Glacerie de Chantereine (St. Gobain)	Chantereine	Fabrico de chapa de vidro.
Française de Matières Colorantes	Villers-St. Paul	Electrólise do <i>Na Cl</i> ; fabrico de anidrido maleico (proc. Scient. Design); sínteses farmacêuticas; corantes.
Soc. Nat. Petr. d'Aquitaine (S. N. P. A.)	Lacq	Produção e tratamento de gás natural; prod. de enxofre; núcleo petroquímico com base no etileno, aromáticos e enxofre.
Aquitaine Chimie	Pardies	Núcleo petroquímico com base no acetileno obtido por oxidação do metano de Lacq — aldeído acético, butanol, cloreto de vinilo, metanol, amoníaco.
Azolacq	Pardies	Ácido azótico, ureia e amonitrato, com base no NH_3 e CO_2 da Aquit. Chimie.
Usine d'Aluminium de Pechiney	Noguères	Metalurgia do alumínio.
Office Nat. Ind. de l'Azote (ONIA)	Toulouse	Gás de síntese; amoníaco; ácido azótico; ácido sulfúrico; nitratos; sulfatos; ureia; gelo seco.
Naphtachimie	Lavéra	<i>Steam cracking</i> da gasolina para a prod. de olefinas; núcleo de prod. com base no etileno (óxido de etileno, glicóis, éteres glicólicos, etanolaminas, polietileno) e no propileno (álcool isopropílico, óxido propileno, polipropileno glicol).
Compagnie Française des Produits Chimiques Shell	Berre	<i>Cracking</i> de parafinas para obtenção da gama de olefinas de C_3 a C_{18} ; solventes oxigenados a partir das olefinas (álcool isopropílico, acetona, metilisobutil cetona, álcool butílico); alquilfenóis para detergentes; resinas epikote; fosdrina.
Elastomères Ce Synthese	Berre	Produção de butadieno-estireno.
Mero et Moyveau	Grasse	Perfumes naturais, licores de frutos.
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc	Péage de Roussillon	Instal. de cumeno, fenol e hidrogénio.
Carbonique de France	St. Margueritte	Produção e liquefacção de CO_2 .
Carbonique de France	La Penne	Prod. e liquef. de CO_2 ; prod. gelo seco.
2 — CENTROS DE INVESTIGAÇÃO E ENSAIO		
Esso Standard	Mont St. Aignan	Ensaio físico-químicos diversos (fluorescência r. X, espectrofotometria, cromatografia, espectrografia de massa, etc.) emulsões betuminosas; plásticos e elastómeros; ensaios de motores; detergentes; resinas.
Pechiney St. Gobain	Aubervilliers	Aplic. de plásticos; <i>latex</i> para papéis; colas e tintas; polimerização (macromoléculas); ensaios físico-químicos.
Centre Nicolas-Grillet (Rhône-Poulenc)	Vitry s/Seine	Química analítica e ensaios físico-químicos; ensaios de especialidades farmacêuticas; ensaios de produtos fitossanitários.
Institut Français du Pétrole	Rueil-Malmaison	Divisão <i>chimie-raffinage</i> (lab. de cinética, polimerização, físico-química, instalações-piloto).
Centre de Recherches de Carrières (Rhône-Poulenc)	Saint-Fons	Investigação analítica; ensaios físico-químicos; centro de documentação.
Centre de Recherches Antiparasitaires (Pechiney-Progil)	Saint-Rambert	Laboratórios e campos de ensaio de produtos fitossanitários.
Laboratório de ensaios da Speichim	Brioude	Oficinas metalomecânicas; colunas-piloto; ensaios dinâmicos de pratos de colunas.

- os gases ácidos provenientes da instalação de dessulfuração são na grande maioria enviados a várias *unidades Claus*, para a sua transformação em *enxofre*;
- uma parte do gás sulfídrico é transformada em *compostos orgânicos de enxofre*, produzindo-se, já em escala industrial, a tioureia, o metilmercaptano, a metionina e o dodecilmercaptano;
- no campo da química de hidrocarbonetos, constituem já uma realidade as seguintes instalações, que fazem parte dum vasto plano em expansão:

- condensado obtido apresenta a particularidade de ser fortemente aromático);
- *hidrodesalquilação do tolueno* (processo *Hydeal*) para aumento da produção de benzeno;
- *produção do estireno* por alquilação do benzeno com o etileno;
- polimerização do estireno para a produção de *poliestireno*;
- produção de *ciclohexano* por hidrogenação do benzeno.



Fig. 3 — Vista parcial do complexo de Lacq

- produção de *etileno* por pirólise do etano, na presença de vapor de água;
- polimerização do etileno para obtenção de *polietileno*;
- extracção de *aromáticos* (benzeno, tolueno e xilenos) — processo *Udex* — da gasolina obtida no tratamento do gás (o

No aspecto quantitativo, os seguintes números traduzem bem a importância do complexo da S. N. P. A. em Lacq:

- produção de enxofre, 1 400 000 t/ano;
- produção de gás comercial (metano), 4 750 milhões de m³/ano;
- produção de gasolina, 260 000 t/ano;

- produção de propano, 54 000 t/ano;
- produção de butano, 70 000 t/ano;
- produção de etileno, 25 000 t/ano;
- produção de benzeno, 70 000 t/ano;
- produção de poliestireno, 12 000 t/ano;
- produção de ciclohexano, 20 000 t/ano.

Merecem ainda ser referidos alguns aspectos fundamentais da visita às instalações da S. N. P. A.:

- o sistema de *transmissão, contrôle e segurança* dos 33 poços em exploração: os parâmetros fundamentais de cada poço (pressão no espaço anular em torno do tubo central, pressão na cabeça do tubo, posição da válvula automática da instalação de superfície) são transmitidos por rádio — os impulsos de pressão são transformados primeiro em ondas hertzianas e depois em sinais eléctricos — a uma sala de *contrôle* onde se mantém constantemente um operador; cada poço dispõe de um aparelho receptor-transmissor e os valores anormais dos parâmetros são assinalados ao operador da sala de *contrôle*, que pode actuar por dois meios — ou comunicar, também por rádio, com a equipa volante de inspecção dos poços, que se desloca num carro munido dum posto, ou, em emergências mais agudas, fechar o poço por telecomando de ondas de rádio;
- o laboratório de investigação junto às instalações (existe um outro laboratório em Pau para as actividades geológicas e de perfuração), no qual trabalham 50 engenheiros;
- a grandiosidade do parque de armazenagem e instalação de movimentação do enxofre, que constitui uma das produções mais importantes quer à escala nacional quer internacional;
- o gás comercial produzido (metano) é hoje distribuído, num total de 13,3 milhões de m³/dia, não só no sudoeste da França, mas também por uma vasta rede de gasodutos que alcança Paris, Lyon e Nantes; nesse esquema de distribuição foi encontrada uma solução económica para a reserva volante, necessária em qualquer sistema de distribuição, criando-se uma caverna subterrânea em Lussagnet, a 60 km de Lacq, com uma capacidade de 600 milhões de metros cúbicos, envolvida num terreno de estrutura adequada a este tipo de armazenagem.

O complexo petroquímico em Pardies, da Aquitaine Chimie e Azolacq

Nas imediações de Lacq vieram instalar-se e associar-se as principais empresas químicas de França para darem uma utilização mais valiosa ao metano produzido na S. N. P. A.

O complexo químico que formaram, além de aproveitar uma experiência francesa polivalente, funciona segundo uma estrutura de trabalho original em que há, por parte da Aquitaine Chimie, uma unificação de serviços administrativos e de fornecimentos de agentes de produção e das matérias-primas de primeira fabricação, mas onde a supervisão técnica é deixada às empresas que na sua participação maioritária dominam os diferentes grupos: Kuhlmann no metanol, Pechiney-St. Gobain no cloreto de vinilo, Rhône-Poulenc no aldeído acético, Usines de Melle no butanol.

Acetileno

Recebendo por dia 650 000 m³ de gás (com 93 % de metano) o ciclo de fabrico inicia-se numa instalação fundamental onde se efectua a combustão parcial do metano pelo oxigénio, segundo o processo *B. A. S. F.* para a produção de acetileno. Os órgãos centrais da instalação são os queimadores, de concepção especial, onde a reacção térmica é controlada por uma injeção (*quench*) de água, a que se segue a eliminação do negro de fumo e um sistema de purificação e concentração (a conversão é apenas 25 a 30 %), em que se utiliza como esquema básico a absorção selectiva (em vários andares) do acetileno pela metilpirrolidona. O acetileno que assim se obtém (75 t/d com uma pureza de 99 %) é o produto de primeira fabricação que constitui a matéria-prima para as unidades de aldeído acético e de cloreto de vinilo, obtendo-se ainda um gás residual proveniente da fracção não convertida.

Cloreto de vinilo

A instalação para uma produção diária de 65 t/d compreende: uma purificação prévia do acetileno (lavagem por ácido sulfúrico), uma unidade de produção de *HCl* (queima de $Cl_2 + H_2$ num forno

especial), a síntese do cloreto de vinilo (convertidor constituído por leito fixo de catalisador à base de sal de mercúrio distribuído num feixe tubular vertical) e a purificação final (lavagem com água, compressão, refrigeração e destilação).

Aldeído acético

A hidratação do acetileno é feita em presença dum catalisador à base de sulfato de mercúrio, sulfato de ferro e ácido sulfúrico, e os produtos de reacção, saindo na forma gasosa pelo topo do reactor, são condensados e a fracção líquida obtida destilada. O catalisador é regenerado continuamente no exterior da câmara de reacção, por oxidação com o ácido nítrico. A produção de aldeído acético é de 75 t/d, sendo um terço enviado à instalação de butanol.

Butanol

O fabrico compreende a aldolização do aldeído numa coluna em meio alcalino, a crotonização do acetaldol, a hidrogenação do crotonaldeído em presença dum catalisador *Cr/Ni* e a destilação do produto final para separação do álcool butílico.

Metanol

Com uma capacidade de 120 t/d, esta instalação pode receber directamente os gases residuais da unidade de acetileno ou o gás de Lacq directamente. Prèviamente o metano é transformado em gás de síntese numa unidade de *steam reforming*. Depois de arrefecido, o gás de síntese é comprimido para o tubo de síntese, sendo o início da reacção conseguido por uma pequena fornalha auxiliar.

Amoníaco

A capacidade da unidade é de 220 t/d e pode receber também como matéria-prima o gás residual do acetileno ou o metano de Lacq. Também uma primeira operação de *steam reforming* transforma o metano em gás de síntese e uma fornalha de pós-combustão queima o metano excedentário e permite, por injeccção de ar, ajustar já

a proporção do azoto necessário à síntese. Seguem-se as operações usuais de conversão, absorção do CO_2 (Benfield em dois andares), lavagem do CO com acetato de cobre.

O amoníaco e anidrido carbónico desta instalação constituem as matérias-primas do complexo de Pardies anexo, destinado aos adubos — a Azolacq.

Oxigénio, hidrogénio e azoto

O complexo dispõe de duas unidades *oxytone* de fraccionamento de ar para a produção de oxigénio necessário ao fabrico do acetileno e ao fabrico de hidrogénio, sendo o azoto utilizado em toda a fábrica como gás inerte e fluido de instrumentação (como já referimos, a instalação de amoníaco utiliza directamente o ar, sem ser fraccionado).

A instalação de hidrogénio, que se destina unicamente à obtenção dum produto puro para a unidade de butanol, utiliza como matéria-prima o gás residual da fabricação do acetileno ou directamente o gás de Lacq e o processo consiste numa oxidação parcial seguida de conversão e lavagens habituais.

O grupo Azolacq compreende as seguintes unidades:

Ureia

A síntese do CO_2 com o NH_3 é feita a 200 kg/cm² e a 180°C, em fase líquida e sem reciclagem; o efluente é separado em duas fases por expansão e arrefecimento, sendo os gases ($NH_3 + CO_2$) enviados para a unidade de nitrato de amónio e a solução de ureia enviada a um sistema de secagem por aquecimento e vazio antes de se fazer a granulação (numa câmara, em contracorrente com uma circulação de ar frio). Sob o ponto de vista de montagem, a instalação merece um reparo especial, pois se aproveitou a configuração dos elementos de dimensões dominantes (tubo de síntese e câmara de granulação) para se estabelecer um conjunto de arquitectura industrial atraente e funcional, onde a sala de *contrôle* e as operações subsequentes da síntese se operam numa câmara construída no prolongamento superior do tubo de síntese e da câmara de granulação.

Capacidade da unidade: 120 t/d.

Ácido nítrico

Trata-se de uma instalação normal com a produção de 630 t/d a uma concentração de 54 %, que utiliza como catalisador da reacção do amoníaco com o ar a malha de platina e onde a lavagem dos gases é feita em coluna de pratos.

Nitrato de amónio

A saturação do ácido nítrico com os gases residuais da ureia é feita a 130°C, à pressão atmosférica e a um *pH* de 4,5 a 5, fazendo-se posteriormente a concentração sob vazio e a granulação.



Fig. 4 — *A nova cidade de Mourenx*

A central térmica de Artix e a moderna instalação de alumínio de Noguères

Próximo de Lacq foi construída uma central térmica com 3 grupos de 120 000 kW cada um, que utiliza como único combustível o gás fornecido pela S. N. P. A.

Uma terça parte desta energia eléctrica é consumida na moderna fábrica de alumínio que a Pechiney veio instalar em Noguères. Com uma capacidade de 90 000 t/a, possui a instalação 360 cuvas electrolíticas de ânodo contínuo, onde periodicamente se refazem as cargas de alumina e criolite. A agitação do leito das cuvas é feita por um operário que se desloca ao longo das instalações e se aproxima das cuvas numa cadeira suspensa.

O tratamento dos gases formados na electrólise foi convenientemente cuidado; estes gases são queimados na saída das cuvas e todo o ar da instalação é captado e enviado a uma instalação de tratamento.

A descarga das cuvas é feita por aspiração para contentores refractários que são enviados, em camião, à secção de refinação, equipada com fornos eléctricos e a gás.

A nova cidade de Mourenx

O gás de Lacq, ao desenvolver a região de Bearn, fez brotar, em dois anos, uma cidade inteiramente nova, onde se alojam 12 000 pessoas e onde se não criaram limitações às soluções arquitecturais.

2.4.2. — A Rhône-Poulenc

A Rhône-Poulenc é hoje a primeira empresa química da Europa. Proveniente da fusão de duas sociedades seculares — Societé Chimique des Usines du Rhône e dos Établissements Poulenc Frères — desenvolveu-se fundamentalmente em torno dos dois polos geográficos originais — Lyon e Paris.

Tem a sua actividade espalhada por 60 empresas em todo o Mundo, sendo as mais representativas em França a Societé des Usines Chimiques Rhône-Poulenc e a Rhodiaceta.

Outras características dominantes da empresa são:

- a variedade de produções;
- a importância da investigação, que é levada a um grau de proeminência.

Não estando ligada a nenhuma actividade de refinação de petróleos, recebe um grande número de produtos desta indústria.

As principais produções da Societé des Usines Chimiques incluem-se nas seguintes categorias:

- têxteis artificiais;
- produtos farmacêuticos e antibióticos;
- plásticos;
- produtos fitossanitários e veterinários;
- produtos químicos diversos para a indústria (cerca de 3 000 variedades);
- perfumes sintéticos;

que são fabricadas em oito complexos distintos: Saint-Fons, Norte e Sul, Carrières, Roussillon, Lavéra, Chalampé, Vitry-sur-Seine, Elbeuf.

A mesma sociedade dispõe, para seu exclusivo serviço, independentemente dos centros das outras associadas, dos seguintes núcleos de investigação:

- Nicolas Grillet, em Vitry-sur-Seine (Paris) — farmácia e produtos fitossanitários;
- Carrières (Rhône) — especializado nas macromoléculas destinadas aos plásticos e fibras;
- Vénissieux (Rhône) — investigação técnica da aplicação de matérias plásticas;
- Recherches Techniques et de Demi-grand de St. Fons — ensaio de novos processos e desenvolvimento dos existentes;

— nos a melhor impressão. Tratando-se de um órgão fundamental para as actividades de investigação, as 25 pessoas que nele trabalham (das quais 6 são engenheiros especializados) asseguram-lhe uma análise da totalidade de revistas e patentes que recebem, a publicação de resumos analíticos e boletins bibliográficos e a classificação por sistema fotoeléctrico dos registos impressos em microfilme.

3 — CONCLUSÕES

- i — O estágio permitiu-nos obter uma ideia bastante clara e completa de toda a indústria química francesa, e em especial da indústria petroquímica. Cremos que não seria fácil

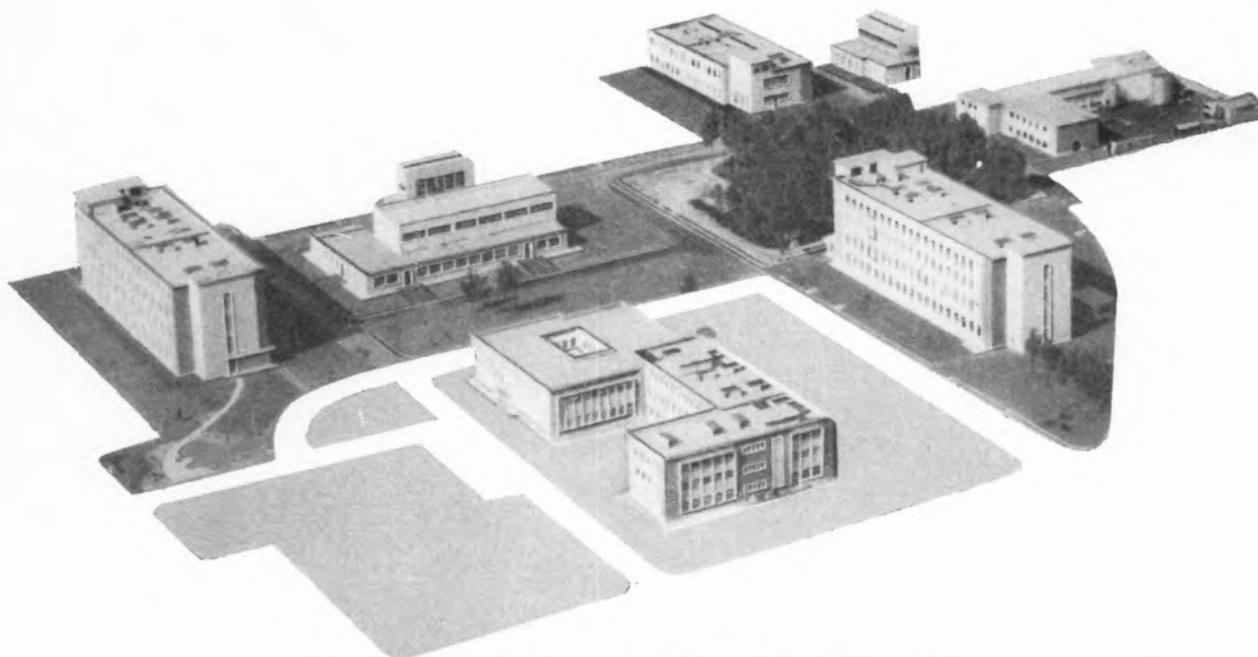


Fig. 5 — Centro de Investigação de Carrières da Rhône-Poulenc

- Estação experimental agrícola d'Emerainville (Seine-et-Marne) — para complemento da investigação dos fitossanitários.

Além disso, as diferentes fábricas possuem em anexo o seu laboratório de investigação para os problemas específicos e existe ainda um grupo de investigação analítica para estudo e selecção dos métodos de análise a utilizar por toda a empresa. O centro de documentação de Carrières deixou-

obter por outros meios uma tão grande penetração nessa indústria, onde a concorrência dos processos e o desenvolvimento que lhe introduzem os próprios industriais criam um ambiente de sigilo em torno das instalações e dos centros de investigação.

- ii — A indústria química francesa sofreu nos últimos dez anos uma remodelação fundamental e a sua evolução assenta em grande parte numa infra-estrutura de investigação que todas

as empresas dum modo geral fomentam e a que dedicam somas cada vez maiores (actualmente, em média, 4 a 6 % das receitas de vendas).

É um facto que os utilizadores das patentes se não limitam à aplicação simples dos processos nelas apresentados e à assimilação do *know-how* das firmas mais evoluídas mas se esforçam por aperfeiçoar e desenvolver os processos e técnicas dessas patentes, para poderem concorrer com outros fabricantes.

iii—A concorrência que tem alertado de forma particularmente sensível nos últimos anos toda a indústria europeia exige que não se descure o problema da formação e evolução dos seus técnicos. Se a leitura e estudo das revistas e livros constitui um elemento indispensável dessa evolução, apresenta, no entanto, limita-

ções, que foram sentidas em muitos países, onde há uma preocupação de organizar cursos periódicos de revisão e actualização.

iv—A ciência química que se tem desenvolvido com base numa estruturação essencialmente empírica encontra-se presentemente em face dum esforço de libertação desse empirismo. Os três campos em que se procura estruturar toda a Química — teoria da ligação química, cinética e termodinâmica —, e que dentro de alguns anos permitirão remodelar completamente todo o seu ensino, devem constituir uma das bases da formação do engenheiro químico.

CARLOS A. LOPES VAZ

ALBERTO FORTUNATO BAPTISTA

Gabinete de Estudos da SACOR
Lisboa

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

ASSEMBLEIA GERAL

No anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa reuniu-se, no dia 7 de Maio de 1963, a assembleia geral do Núcleo de Lisboa da Sociedade Portuguesa de Química e Física, presidida pelo Prof. Kurt Jacobsohn, para eleição dos novos corpos gerentes. A Direcção do Núcleo de Lisboa ficou assim constituída:

Presidente:

Kurt Jacobsohn — Professor catedrático de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa.

Vice-presidentes:

José Sarmiento — Professor catedrático de Física da Faculdade de Ciências de Lisboa;

Alberto Correia Ralha — Director do Laboratório de Polícia Científica.

Secretários:

Renato da Silva Leal — Assistente de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa;

J. F. Gomes Ferreira — Assistente de Física da Faculdade de Ciências de Lisboa.

Vogais:

A. Quintino de Barros — Engenheiro da Sociedade Anónima Concessionária da Refinação de Petróleos em Portugal;

J. M. Peixoto Cabral — Assistente do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares;

J. Pinto Peixoto — Meteorologista-chefe do Serviço Meteorológico Nacional;

J. J. R. Fraústo da Silva — Assistente de Química do Instituto Superior Técnico;

M. T. Águas da Silva — Assistente do Instituto Nacional de Investigação Industrial;

José Augusto Teixeira — Professor do Ensino Liceal.

O secretário-geral, Prof. A. Herculano de Carvalho, fez uma exposição sobre a situação da *Revista Portuguesa de Química* e das diligências efectuadas junto de empre-

sas industriais, no sentido de obter o apoio financeiro necessário, com vista à sua maior expansão. Após intervenções de alguns sócios, a sessão foi encerrada.

REUNIÃO DE JUNHO

No anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa reuniu-se, no dia 11 de Junho, a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Dr. Kurt Jacobsohn. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Usou depois da palavra o Sr. Dr. Eng.º João José Fraústo da Silva, que apresentou uma comunicação intitulada «Verificação da ocorrência de ligações π em complexos a partir de medidas de constantes de estabilidade». Neste trabalho o autor relatou investigações sobre a formação de complexos em solução que lhe permitiram demonstrar a ocorrência de ligações π originadas por doação de electrões do metal aos ligantes. Por meio duma relação entre as constantes de estabilidade dos complexos de prata com uma série de piridinas substituídas e os parâmetros σ da equação de Hammett, foi pela primeira vez possível prever quantitativamente a variação de intensidade daquele efeito. Como consequência foram apontadas novas linhas de investigação e o seu interesse prático. Pediram esclarecimentos os Srs. Prof. Dr. Kurt Jacobsohn, Prof. Eng.º Bernardo Jerosch Herold, Dr. Fernando Carvalho Barreira e Dr. Rui Eugénio Marques de Carvalho Pinto.

Foram em seguida admitidos como sócios os Srs. Eng.º António Filipe Vieira Neiva Correia, Eng.º Maria Estela Miranda Faustino e Luís Fernando Gomes de Sousa Lobo, após o que foi encerrada a sessão.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

COLÓQUIO EUROPEU SOBRE O VÁCUO

A «Deutschen Arbeitskreis Vakuum (DAV)» (Secretariado: VTG, Frankfurt (Main), Rheingau-Allee 25) organizou em Francfort (Meno), de 5 a 6 de Junho de 1963, um colóquio sobre o tema geral «Física e técnica dos fenómenos de sorção e de-sorção a baixas pressões».

XIV CONGRESSO «JORNADAS DE QUÍMICA» — 1963

A Sociedade Italiana de Química e a Associação Italiana de Engenharia Química organizaram em Milão, de 7 a 16 de Junho de 1963, o XIV Congresso «Jornadas de Química» e a 1.^a Exposição Internacional de Química. Este Congresso recebeu a adesão da Federação Europeia da Engenharia Química, cuja 48.^a reunião teve lugar na mesma altura.

VI CONGRESSO MUNDIAL DO PETRÓLEO

De 19 a 26 de Junho de 1963 em Francfort (Meno). Secretariado-Geral: Glockengiesserwall 2-4, Hambourg 1.

22.^a CONFERÊNCIA DA UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA LONDRES, 5 A 9 DE JULHO DE 1963

Esta Conferência realizou-se este ano em Londres, antecedendo o XIX Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada, que teve lugar na mesma cidade de 10 a 17 de Julho, conforme notícia dada abaixo. Secretariado-geral: Dr. Rudolf Morf, Secrétaire Général de l'IUPAC, c/o Hoffmann La Roche & Cie, Ltd, Bâle 2, Suíça.

XIX CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Realizou-se em Londres, de 10 a 17 de Julho de 1963, o XIX Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada. As sessões científicas realizaram-se em Bloomsbury e a sede do Congresso esteve instalada no University College. A sessão de abertura efectuou-se no Royal Albert Hall na tarde de quarta-feira, 10 de Julho.

O programa científico do Congresso incluía cerca de vinte conferências plenárias e a apresentação de diversos trabalhos científicos. A parte mais importante do Congresso foi constituída pelos trabalhos apresentados na divisão de Química Orgânica, sendo, no entanto, também discutidos diversos aspectos da Química Inorgânica, da Química Analítica e da Química Aplicada. Cada divisão do Congresso foi dividida em certo número de grupos e, de uma maneira geral, estes grupos tiveram sessões simultâneas.

SESSÕES DO CONGRESSO

A) *Química orgânica*

1. Mecanismos de reacções.
2. Métodos físicos.
3. Estereoquímica e análise conformacional.
4. Aspectos modernos dos compostos organometálicos e análogos.
5. Sínteses orgânicas.
6. Biogénese.
7. Polímeros com importância biológica.
8. Produtos microbiológicos e antibióticos.
9. Esteróides e terpenóides.

B) *Química inorgânica*

1. Aplicação de métodos físicos recentes (excepto cristalografia por difracção de raios X) à química inorgânica estrutural: ressonância magnética nuclear, ressonância electrónica de «spin», outras formas de espectroscopia por micro-ondas, polarografia.
2. Química inorgânica do estado sólido.
3. Química inorgânica do estado fundido.
4. Aspectos modernos dos compostos organometálicos e análogos.

C) *Química analítica*

1. Análise de vestígios.
2. Métodos de separação.
3. Electro-análise.
4. Ensino de química analítica.

D) *Química aplicada*

1. Adesão, especialmente dos revestimentos de superfície.
2. Química aplicada do estado sólido.
3. Materiais para embalagem de alimentos; problemas toxicológicos e analíticos.
4. Carbono e grafite industrial.
5. Utilização e tratamento de efluentes por métodos biológicos.

SIMPÓSIOS INDEPENDENTES

Algumas das sessões indicadas acima foram consideradas como simpósios independentes.

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

Em cada uma das quatro divisões do Congresso houve conferências plenárias realizadas por especialistas das mais diversas nacionalidades. As conferências plenárias serão publicadas em *Pure and Applied Chemistry* e reimpressas separadamente para venda.

V CONGRESSO INTERNACIONAL DE PESTICIDAS

Realizou-se em Londres, de 17 a 23 de Julho de 1963, sob os auspícios da Divisão de Pesticidas da Secção de Química Aplicada da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). As reuniões tiveram lugar na Friends House, com o número de participantes limitado a 500. Secretariado: The Honorary Secretary: Vth International Pesticides Congress, 14 Belgrave Square, London S. W. 1.

SIMPÓSIO SOBRE QUÍMICA E BIOQUÍMICA DOS FUNGOS E FERMENTOS

Realizou-se em Dublin, na Irlanda, de 18 a 20 de Julho de 1963, organizado pela Comissão Nacional Irlandesa de Química. Secretariado: The Honorary Secretary, Prof. Eva M. Philbin, Department of Chemistry, University College, Dublin 2, Irlanda.

SIMPÓSIO SOBRE TERMODINÂMICA E TERMOQUÍMICA

Organizado em conjunto pela Associação Química Sueca e pela Comissão de Termodinâmica e Termoquímica da IUPAC, realizou-se em Lund, na Suécia, de 18 a 23 de Julho de 1963.

VII CONGRESSO EUROPEU SOBRE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Realizou-se em Budapeste, de 22 a 27 de Julho de 1963, o VII Congresso Europeu sobre Espectroscopia Molecular, organizado pelo Departamento de Física Atómica da Universidade Politécnica de Budapeste (Budafoki ut 8, Budapest XI, Hungria).

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE TECNOLOGIA DAS ALTAS TEMPERATURAS

Em Asilomar, Califórnia, de 8 a 11 de Setembro de 1963, organizado pelo Stanford Research Institute, de Menlo Park, Califórnia, e sob os auspícios da Comissão de Altas Temperaturas e Refractários da IUPAC. Secretário: Dr. N. K. Hiester, Stanford Research Institute, Department 493, Menlo Park, Califórnia.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE COMPOSTOS AZOTADOS

Organizado pela Academia das Ciências da Polónia, teve lugar em Varsóvia de 18 a 20 de Setembro de 1963, sob os auspícios da IUPAC. Secretariado: Sekretariat Międzynarodowego Sympozjonu o Nitrozwiązkach, Pałac Staszica, Nowy Swiat 72, Warszawa, Polónia.

XXXIV CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Este Congresso realizou-se em Belgrado de 22 a 29 de Setembro de 1963, organizado pela Federação dos Químicos e dos Tecnologistas da Jugoslávia e pela Sociedade de Química Industrial (Paris).



A Feira de Belgrado, em cujo recinto teve lugar o XXXIV Congresso Internacional de Química Industrial

Realizou-se simultaneamente um colóquio internacional sobre águas e resíduos industriais e sobre a poluição das águas naturais. Após o Congresso efectuou-se, de 30 de Setembro a 4 de Outubro, o «XI Colloquium Spectroscopicum Internationale», organizado em colaboração com a União das Sociedades Químicas da Jugoslávia e o GAMS («Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques» — Paris). De 27 de Setembro a 5 de Outubro esteve aberta em Belgrado a 4.ª Feira Internacional de Indústria Química, com carácter comercial. A seguir ao Congresso houve as tradicionais excursões para visita aos principais centros industriais e turísticos da Jugoslávia.

SECÇÕES DO CONGRESSO

1. Química analítica.
2. Engenharia química.
3. Corrosão e protecção.
4. Águas industriais.
5. Combustíveis.
6. Química, Física e Tecnologia nucleares.
7. Metalurgia.
8. Electroquímica e electrotermia.
9. Indústria química mineral.
10. Silicatos.
11. Química macromolecular.
12. Carboquímica.
13. Petroleoquímica.
14. Indústrias químicas orgânicas.
15. Madeira, celulose, papel.
16. Indústrias do couro e do tanino.
17. Indústrias das fermentações.
18. Massas e óleos.
19. Glucidos.
20. Indústria de conservação dos produtos alimentares, técnica e tecnologia do frio.
21. Química agrícola.
22. Organização da produção.
23. Protecção higiénica e técnica.
24. Quadros.
25. Temas livres.

REUNIÃO ANUAL DOS «VERFAHRENS-INGENIEURS»

A Verfahrenstechnischen Gesellschaft (VTG) organiza de 6 a 9 de Outubro de 1963, em Hanôver, uma reunião anual (Secretariado: Verein Deutscher Ingenieure, Rheingau-Allee 25, Frankfurt, Main).

CONGRESSO DOS ENGENHEIROS QUÍMICOS MONTREAL — OUTUBRO 1963

O XIII Congresso Canadano dos Membros da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Química do Canadá efectua-se de 19 a 25 de Outubro de 1963, no Hotel Queen Elizabeth, de Montreal. Espera-se a pre-

sença de mais de 500 delegados da indústria química, do Governo e de Universidades.

O presidente do Congresso é o Sr. Peter Darling, da sociedade Du Pont of Canada, Limited, Montreal, e o responsável pelo programa é o Sr. Norman E. Cooke, da companhia Canadian Industries Limited, de Montreal; W. H. Gauvin, da companhia Noranda Mines Limited, será o director-presidente e Jean L. Corneille, da Universidade de Montreal, o vice-presidente.

Os presidentes das subcomissões são os senhores: W. D. Hall, da Union Carbide (Recepção de congressistas); A. T. B. McMullan, da Atlas Powder (Visitas a estabelecimentos industriais); J. G. Holland, da Mallinckrodt (Publicidade); e J. G. Lemire, da Monsanto (Inscrições). Serão apresentados cerca de 70 trabalhos em 16 sessões, sobre os seguintes assuntos:

Aplicação da tecnologia química à metalurgia extractiva; Processos de difusão; Escoamento em tubagens; Fluidização; Equilíbrio vapor-líquido; Técnicas de alta pressão; Mistura em reactores; Combustão; Hidrogénio e sua importância na refinação de petróleo; Cálculo de custo da instalação de indústrias químicas no Canadá; Cinética de partículas fluidas; Temas gerais.

Haverá também discussões gerais sobre os seguintes temas:

1. O que o cliente pensa da indústria química.
2. Técnicas de medida e *contrôle* de corrosão.
3. Treino de direcção de indústrias químicas.

Realizar-se-á, ainda, uma sessão especial de estudo presidida por A. I. Johnson, da Universidade de McMaster, e por R. M. Butler, do departamento de investigação da Imperial Oil Enterprises, Ltd., sobre «Processamento em contracorrente». O fim desta sessão especial de estudo é estabelecer uma discussão entre reduzido número de pessoas especializadas neste assunto, as quais apenas poderão assistir a ela por meio de convite.

JORNADAS EUROPEIAS DE ENGENHARIA QUÍMICA

Por ocasião do décimo aniversário da Federação Europeia da Engenharia Química, a Société de Chimie Industrielle (28 Rue Saint-Dominique, Paris VII) organiza as Jornadas Europeias de Engenharia Química, em Paris, de 7 a 8 de Novembro de 1963.

SIMPÓSIO SOBRE GALVANOTECNIA

A Sociedade Científica dos Engenheiros Mecânicos de Budapeste prepara para os dias 11 e 12 de Novembro de 1963 um simpósio sobre Galvanotecnica, para o qual convida os membros da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

Este simpósio será consagrado ao estudo de dois temas: «Questões de galvanização de peças grandes» e «Exame dos revestimentos e banhos galvânicos».

Todas as informações devem ser pedidas à Sociedade organizadora, cujo endereço é o seguinte: Gépipari Tudományos Egyesület — Szabadság tér 17 — Budapest V — Hungria.

CONGRESSO INTERNACIONAL DA CORROSÃO MARÍTIMA E DAS INCRUSTAÇÕES

O Centre de Recherches et d'Études Océanographiques e a Association des Ingénieurs en Anticorrosion organizam o Congresso Internacional da Corrosão Marítima e das Incrustações, que se realizará em Cannes de 8 a 13 de Junho de 1964 sob os auspícios da Federação Europeia da Corrosão.

Desde há alguns anos que numerosas reuniões têm sido consagradas aos problemas da corrosão e da protecção em geral. Nenhum congresso tinha, porém, reunido ainda especialistas das questões marítimas, cuja influência na vida económica internacional é cada dia mais importante e cujo vasto domínio vai desde a corrosão dos materiais submersos até a biologia dos organismos incrustantes, passando pela corrosão atmosférica.

Os trabalhos do Congresso dividir-se-ão em três secções:

Secção I: Corrosão e protecção das obras metálicas submersas. Protecção catódica. Electroquímica da água do mar.

Secção II: Corrosão e protecção das obras emersas. Influência dos climas marítimos.

Secção III:

- a) Corrosão biológica e bacteriológica. Incrustações. Biologia e ecologia dos organismos sésseis;
- b) Organismos xilófagos. Estruturas de madeira.

Informações e pedidos de inscrição devem ser endereçados directamente ao Comité Exécutif du Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures — C. R. É. O. — 1, Quai Branly — Paris VII.

ENCONTRO EUROPEU DA TÉCNICA QUÍMICA — ACHEMA 1964

Realizar-se-á em Francfort (Meno), de 19 a 27 de Junho de 1964, o XIV Congresso-Exposição de Aparelhagem Química — ACHEMA 1964, simultaneamente com o Encontro Europeu da Técnica Química.

Na última reunião da ACHEMA, em 1961, tomaram parte 130 000 participantes. O Anuário ACHEMA 1962/1964 será publicado em três volumes e destina-se a preparar a visita à ACHEMA 1964.

A organização desta reunião está a cargo da DECHEMA, Rheingau-Allee 25, Postfach 7746, Frankfurt (Main).

III CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE CATALISE

Amesterdão, de 20 a 25 de Julho de 1964. Organizado pela Real Sociedade Química Holandesa, será limitado a certos aspectos das reacções catalíticas heterogéneas, com exclusão completa de catalise homogénea e de bio-

catálise. O tema escolhido para este Congresso é o seguinte: «O mecanismo da catálise heterogénea» e será limitado a dois tópicos: 1) Descrição molecular da reacção catalítica e dos seus estados intermédios; 2) Selectividade na catálise heterogénea.

Toda a correspondência relacionada com este Congresso deve ser enviada ao Dr. D. M. Brouwer, Secretary — Third International Congress on Catalysis — P. O. Box 3003 — Amsterdam — Holanda.

V SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE A REACTIVIDADE DOS SÓLIDOS

Organizado pela Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e pela Secção de Química Física da União Internacional de Química Pura e Aplicada, efectuar-se-á em Munique, de 2 a 8 de Agosto de 1964, o V Simpósio Internacional sobre a Reactividade dos Sólidos, no qual serão tratados apenas sistemas e processos em que figurem *pele menos duas fases sólidas*.

Os principais domínios de acção serão os seguintes:

Reacções químicas entre corpos sólidos;
Processos de corrosão, de redução e de decomposição;
Transformações de fase;
Segregações;
Formação normal e anormal de cristais mistos;
Processos fotográficos.

Não serão aceites trabalhos que tratem de medidas de condutibilidade de monocristais, medidas do efeito Hall, medidas de calor molecular ou de pressão de vapor.

Toda a correspondência sobre questões relativas a este Congresso deverá ser enviada ao Prof. Dr. B. Stuke, Sekretär, 5. Internationales Symposium für die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Physikalisch-Chemisches Institut — Sophienstrasse 11 — München 2 — Alemanha.

IV CONGRESSO INTERNACIONAL DOS MATERIAIS TENSIOACTIVOS

As comissões nacionais europeias da Comissão Internacional da Detergência (C. I. D.) vão organizar em Bruxelas, de 7 a 12 de Setembro de 1964, o IV Congresso Internacional da Detergência.

O objectivo deste Congresso será a apresentação dos progressos recentes na investigação e na aplicação dos agentes de superfície. O programa de trabalhos dividir-se-á em 4 secções, compreendendo os seguintes temas gerais:

Secção A — Química dos agentes de superfície;
Secção B — Física das interfaces;
Secção C — Terminologia, métodos de análise e de ensaio, águas residuais;
Secção D — Aplicação dos agentes de superfície.

Línguas utilizadas: francês, inglês e alemão.

As pessoas ou firmas que desejem participar neste Congresso devem entrar em contacto directamente com o Secretariat Général du IV^e Congrès International de la Détergence, 49 Square Marie-Louise, Bruxelles 4.

III COLÓQUIO EUROPEU SOBRE «TÉCNICA DAS REACÇÕES QUÍMICAS»

O Grupo de Trabalho «Técnica das Reacções Químicas», da Federação Europeia da Engenharia Química (Secretariado: Dr. J. G. van de Vusse, Shell Lab., Badhuisweg 3, Amsterdam), prepara um colóquio que deverá realizar-se em Setembro de 1964, provavelmente em Amsterdão.

PUBLICAÇÕES

NÚMERO ESPECIAL «KORROSION 15»

A Federação Europeia da Corrosão anuncia a publicação do número especial «Korrosion 15», contendo o texto das conferências realizadas por ocasião do Congresso de 1961 do Grupo de Trabalho Corrosão, 18.^a realização da Federação Europeia da Corrosão e que se efectuou em 20 e 21 de Novembro de 1961 em Frankfurt (Meno), com o seguinte tema: «Fenómenos de corrosão e protecção dos materiais trabalhados, em caldeiras de vapor de grande débito». Este número especial foi editado pela Vereinigung der Grosskesselbesitzer, Verein Deutscher Eisenhüttenleute e DECHEMA e contém 102 páginas de formato A4, com 185 fotografias, algumas delas em cor, e 19 quadros.

O preço de venda de «Korrosion 15» é de DM 30. Os membros das instituições filiadas na Federação Europeia da Corrosão podem receber este número especial com o desconto de 20 %, ou seja DM 24, para o que devem endereçar os seus pedidos directamente a VERLAG CHEMIE GmbH, Weinheim/Bergstrasse, Pappelallee 3 — Alemanha.

DECHEMA-MITTEILUNGEN 1963/1

A Sociedade Portuguesa de Química e Física tem disponíveis alguns exemplares dos «DECHEMA-Mitteilungen», edição 1963/1. Estes folhetos contêm informações várias sobre as actividades da DECHEMA em 1963 e 1964.

XX CONFERÊNCIA DA UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

A União Internacional de Química Pura e Aplicada publicou uma separata da revista *Chemistry & Industry*, em colaboração com a Comissão Nacional Britânica de Química, da Royal Society, com os relatórios apresentados à XX Conferência, que teve lugar em Londres de 5 a 9 de Julho de 1963. São os seguintes os relatórios agora publicados:

- I. Fins, estrutura e mecanismo da I.U.P.A.C. por H. W. Thompson, presidente da Comissão Nacional Britânica de Química.

- II. A secção de química-física
por Sir Eric K. Rideal, F. R. S.,
Departamento de Química, Imperial College, Lon-
dres.
- III. A secção de química inorgânica
pelo Prof. H. J. Emeléus,
presidente da secção
- IV. A secção de química analítica
pelo Prof. R. Belcher,
presidente de 1957 a 1961.
- V. A secção de química orgânica
por R. S. Cahn,
The Chemical Society, Londres.
- VI. A secção de química aplicada
por J. H. Bushill, D. Sc., F. R. I. C.,
presidente de 1959 a 1963.
- VII. A secção de química biológica
por C. E. Dalgliesh,
secretário da secção.
- VIII. Instrumentos e aparelhagem

Cada um destes relatórios apresenta uma descrição sucinta do que tem sido a actividade da respectiva secção, com referência às diversas comissões nomeadas para estudo de problemas particulares. Atendendo às enormes ramificações da química e à sua importância vital em problemas de saúde e de medicina, na contribuição e manutenção de um melhor nível de vida e na produção de alimentos, assim como no papel que desempenha nos métodos correntes de obtenção de energia nuclear ou na execução dos programas de investigação espacial, alguns desses relatórios são da maior importância. Muitos têm sido universalmente aceites como base de regulamentos e legislação, embora em si próprios não representem de modo algum uma imposição a qualquer dos países membros.

Os relatórios publicados pela I.U.P.A.C. e pelas suas comissões nem sempre têm tido a expansão que seria de desejar. Anteriormente apareciam a intervalos mais ou menos regulares de quatro anos, como parte das *Comptes rendus* das conferências, onde se dispersavam entre as publicações administrativas ou de interesse geral. Com o fim de obter um método de publicação mais uniforme e regular, a I.U.P.A.C. decidiu há cinco anos nomear a firma Butterworths Scientific Publications seu editor oficial e imprimir os relatórios de nomenclatura e outros assuntos especiais em volumes separados ou sob a forma de folhetos periódicos. O sucesso conseguido com este novo método de publicação levou a União a lançar uma nova publicação regular, *Pure and Applied Chemistry*, da qual já foram publicados cinco volumes.

Dentro deste novo sistema, a I.U.P.A.C. dispõe actualmente de três possibilidades para as suas publicações: as *Comptes rendus*, editadas após cada conferência, a intervalos regulares de dois anos, o *Boletim*, preparado pelo secretário-geral e publicado cerca de duas vezes por ano, e *Pure and Applied Chemistry*, que contém todas as recomendações da União e das suas comissões sobre nomenclatura, normalização, métodos analíticos, etc., além das conferências gerais ou actas dos colóquios que a comissão

editorial decida publicar. Desta publicação podem ser fornecidas separatas contendo apenas partes dum volume, incluindo, por exemplo, as conferências proferidas num colóquio, o relatório duma comissão, etc. A União permite ainda, mediante autorização especial para cada caso, a reimpressão para publicação em revistas científicas nacionais dos diferentes países membros.

Os relatórios publicados nos últimos anos incluem, entre outros:

- Nomenclatura de química inorgânica e orgânica
- Classificação de altos polímeros
- Símbolos físico-químicos
- Constantes de dissociação de ácidos orgânicos
- Tabelas de números de onda da calibração de espectrómetros de infravermelhos
- Métodos para determinação de substâncias tóxicas na indústria
- Métodos analíticos e dados de referência para cromatografia
- Tabelas de pesos atômicos com base no ^{12}C
- Simpósio sobre análise por radioactivação
- Simpósio sobre enzimas
- Simpósio sobre espectroscopia molecular
- Simpósio sobre termodinâmica
- Simpósio sobre química macromolecular
- Simpósio sobre química da madeira

Entre os relatórios agora apresentados são de citar conclusões da comissão de símbolos e terminologia da secção de química-física, sobre a concordância conseguida na representação da energia livre (energia livre de Helmholtz e de Gibbs). Há já muitos anos que a Faraday Society tentava obter a concordância entre os seus membros e os cientistas e engenheiros americanos. Chegou-se agora a acordo em que o símbolo da energia deve ser E ou U , da entalpia H e da entropia S . A energia livre de Helmholtz deve então ser representada por A , sendo: $A = U - TS$ e a energia livre de Gibbs por G , sendo: $G = H - TS$. Alguns químico-físicos sugerem ainda a supressão do adjectivo *livre*, passando então a usar-se apenas as designações de energia de Helmholtz e de Gibbs.

No relatório da secção de química inorgânica, o respectivo presidente, Prof. H. J. Emeléus, sublinha a necessidade de concordância internacional em casos como o da determinação dos pesos atômicos, problema agora resolvido com a publicação da nova tabela baseada em $C = 12$. Desaparece assim a anomalia de duas tabelas diferentes, uma para os químicos, outra para os físicos. Também a nomenclatura de química inorgânica é tratada neste relatório, acentuando-se a vantagem de completar as regras publicadas em 1957 (*Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1957* — Butterworths Scientific Publications — Londres).

A secção de química analítica é actualmente constituída por seis comissões: Reacções analíticas, Dados de equilíbrio, Dados espectroquímicos e outros métodos ópticos, Dados electroquímicos, Técnicas microquímicas, Nomenclatura. Cada uma destas comissões pode ainda formar as

subcomissões e os grupos de trabalho que julgar necessário para o estudo de problemas específicos, dedicando-se actualmente às seguintes tarefas:

Comissão de reacções analíticas

Estuda as reacções analíticas de compostos orgânicos.

Comissão de dados de equilíbrio

Revisão do seu primeiro relatório

Comissão de dados espectroquímicos e outros métodos ópticos

Nomenclatura, símbolos e unidades usados em espectroscopia de emissão; definição de um formato adequado para descrição e publicação de métodos de análise espectrográfica; bibliografia de literatura original sobre dados numéricos de probabilidade de transição; métodos e valores de calibração; padrões; deficiências de identificação nas tabelas do M.I.T.; exame crítico das tabelas de comprimentos de onda na região do ultravioleta no vácuo; normalização de métodos de apresentação de resultados de espectros de fluorescência de raios X.

Comissão de dados electroquímicos

Continuação da publicação das tabelas de dados polarográficos, pelo Prof. Semerano; constantes de dissociação de ácidos inorgânicos e de bases inorgânicas e orgânicas; métodos para determinação de dados electroquímicos em meios não-aquosos; eléctrodos de referência para sais fundidos.

Comissão de técnicas microquímicas

Reacções para análise microelementar; definição de microquímica (microanálise e análise de elementos vestigiários); causas de erro na análise elementar; recomendações sobre avaliação de métodos.

Comissão de nomenclatura

Nomenclatura de extracção por solventes; modificações na nomenclatura de cromatografia em fase gasosa; recomendações de nomenclatura de análise titulométrica; está ainda em execução um vasto plano para estabelecimento de recomendações sobre padrões primários em titulometria ácido-base.

O trabalho da secção de química orgânica caracteriza-se pela enorme popularidade deste ramo da química e pelo grande número de químicos que nele trabalham. Não há, por isso, necessidade de encorajar a organização de simpósios sobre química orgânica, havendo-os em tal número, em vários países, que abrangem praticamente todos os assuntos em estudo corrente. Das comissões nomeadas por esta secção para fins determinados, a mais antiga é a de

nomenclatura de química orgânica, cujos trabalhos se iniciaram com a fundação da I.U.P.A.C.. Depois da publicação, em Julho de 1957, das primeiras regras em forma definitiva, o trabalho desta comissão tem-se concentrado na ampliação dessas regras, nomeadamente a grupos contendo carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, halogéneos, enxofre, selénio e telúrio. Pensa esta comissão poder publicar as regras em forma definitiva em 1965. A segunda comissão da secção de química orgânica é a de técnicas de codificação, cifra e cartões perfurados, estabelecida em 1949.

Os objectivos da secção de química aplicada não são muito fáceis de definir, segundo o que refere no respectivo relatório o Dr. J. H. Bushill. Sendo a principal finalidade desta secção, dentro dos objectivos gerais da própria I.U.P.A.C., servir a indústria por todas as formas possíveis à química, compreende largo número de divisões, representando diferentes tipos de indústria e abrangendo campos de actividade tão vastos que podem ir de um assunto de natureza puramente química até ao significado dum termo técnico. O modo de trabalho de cada uma destas divisões depende do seu carácter e dos problemas que se lhe apresentam. Algumas delas são as seguintes:

- Divisão de produtos alimentares
- Divisão de indústrias de fermentação
- Divisão de óleos e gorduras
- Divisão de águas, esgotos e efluentes industriais
- Divisão de toxicologia e higiene industrial
- Divisão de pesticidas
- Divisão de plásticos e altos polímeros
- Divisão de revestimentos orgânicos
- Divisão de polpa, papel e cartão.

A secção de química biológica representa os interesses dos bioquímicos nos assuntos em que se torna mais necessária a cooperação internacional, como, por exemplo, o da nomenclatura. O desenvolvimento deste ramo da química levou, porém, à criação, em Janeiro de 1955, da União Internacional de Bioquímica (I.U.B.), com o apoio desta secção da I.U.P.A.C.. O funcionamento desta secção dentro do esquema geral da União Internacional de Química mantém-se, no entanto, com características paralelas às das outras secções, atendendo ao facto de serem químicos muitos dos que trabalham em bioquímica. Uma função importante desta secção é a efectivação da coordenação com outras secções da I.U.P.A.C., como, por exemplo, a de química orgânica, na publicação de regras, entre as quais se podem citar as relativas aos esteróides e à vitamina B₁₂. As actividades da secção de bioquímica são desempenhadas através de três comissões: a de nomenclatura, a de proteínas e a de química médica.

ÁGUA DOCE A PARTIR DA ÁGUA DO MAR

A Federação Europeia da Engenharia Química publicou uma memória redigida pelos Professores Delyannis, de Atenas e Fischbeck, de Heidelberg e Doutor Hamaker,

da Haia, relativa à formação dum Grupo de Trabalho «Água doce a partir da água do mar».

O domínio de actividade deste Grupo de Trabalho engloba todos os métodos relativos à produção de água potável e de água de consumo a partir de águas naturais que, devido à sua concentração salina, não possam ser directamente utilizadas para tais fins. São excluídos, o tratamento de água potável segundo os métodos conhecidos (isto é, separação de matéria orgânica ou de matérias em suspensão) sem redução do teor em sais, o tratamento de todas as espécies de águas residuais urbanas ou industriais, a desmineralização de água de alimentação de caldeiras, assim como a água potável para fins especiais.

O principal objectivo que pretende atingir-se é o incremento da troca de conhecimentos entre os investigadores e os utilizadores de diversos métodos de desmineralização, por meio de: organização de encontros entre os membros do Grupo, para discutir os seus próprios trabalhos ou os publicados por outros investigadores; organização dum simpósio com a periodicidade de três a quatro anos; redacção dum relatório, com o fim de poder apreciar objectivamente o rendimento das diferentes técnicas; tomar conhecimento e publicar resultados de experiências feitas com instalações industriais ou semi-industriais, montadas em países membros da Federação Europeia da Engenharia Química; organização dum ficheiro para informação dos membros das Associações desta Federação.

O Grupo de Trabalho será dirigido por um Secretariado,

com sede em Atenas, devendo as reuniões ter lugar em diferentes cidades, escolhidas de cada vez, num dos países membros da Federação.

Em caso de necessidade poderão formar-se sub-grupos, para estimular a colaboração nos diversos domínios especializados. Pode desde já prever-se a formação dos seguintes sub-grupos: Evaporação, Electrodiálise, Processos de Refrigeração, Destilação Solar e um sub-grupo especial encarregado de preparar um relatório sobre o custo básico de produção de água doce, aplicável aos diversos métodos.

A Federação Europeia da Engenharia Química pretende actualmente nomear os membros para este Grupo de Trabalho. Tratando-se dum domínio especializado muito recente, parece indicado limitar, pelo menos de início, o número desses membros a personalidades que se ocupam directamente do problema dos métodos fundamentais para obtenção de água doce a partir da água do mar ou salobra.

No caso de países membros da Federação, em que as investigações neste domínio não estejam suficientemente desenvolvidas, podem ser propostos para membros deste Grupo de Trabalho, engenheiros e físicos, desde que possuam conhecimento profundo de métodos de separação utilizados em engenharia química e das suas bases teóricas fundamentais.

A reunião preparatória deverá efectuar-se em Paris, a 6 de Novembro próximo.



Ao ser retomada, em novos moldes, a publicação da «Revista Portuguesa de Química», a Secção de Material de Laboratório da SANITAS felicita os seus editores pelo conceito de modernidade que é seu propósito imprimir-lhe, e que a todos os títulos se impunha.

Associando-se a esta iniciativa, não pode a SANITAS desejar mais do que, com a publicidade da aparelhagem sua representada, ajudar a construir e continuar um prestígio que está no pensamento de todos.

A «Revista Portuguesa de Química», sendo uma fonte de divulgação, será, com certeza, um trilho de progresso.

Companhia de Pólvoras e Munições de Barcarena

S.A.R.L.

*Arrendatária da Fábrica Militar
de Pólvoras e Explosivos
A MAIS ANTIGA DO PAÍS
Premiada com as mais altas recompensas
nas exposições a que concorreu
Depósitos de abastecimentos
nas principais cidades da Metrópole
Estanqueiros em todas
as localidades do País*

representantes exclusivos de pólvora de caça e de guerra BALL-POWDER

PRINCIPAIS
PRODUTOS
QUE FABRICA:

PÓLVORAS: Para caça, minas, pedreiras e outras aplicações; **RASTILHOS:** Simples (branco e alcatroado), Duplos (branco e alcatroado) e especial para minas; **PETARDOS DE TROTIL** — **FACHOS S/Holmes** — **FOGUETÕES** para

socorros a náufragos — Artíficos para fins militares — **MINAS** anti-carros e anti-pessoais — Granadas A. C. — Instalações para o carregamento de granadas de vários calibres

Telefones: 95 99 27 - 95 99 45 - Direcção: 95 99 19
End. Teleg. ROBUR — QUELUZ



25 ANOS
DE
REFINAÇÃO
DE PETRÓLEO
EM
PORTUGAL



SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA

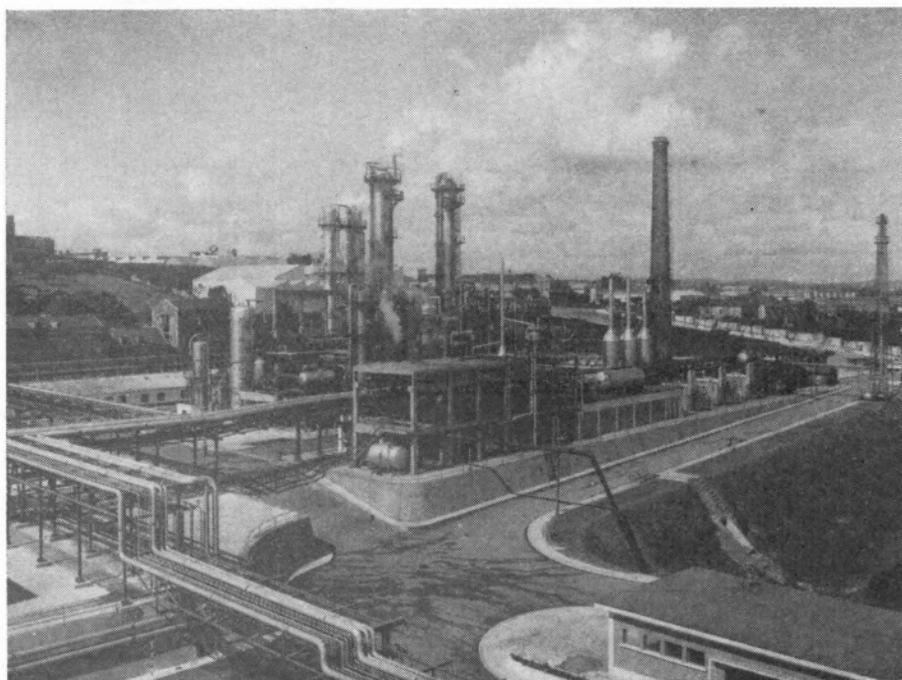
S. A. R. L.

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

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



Aspecto parcial das instalações de Cabo Ruivo

PRODUÇÕES PRINCIPAIS:

AMONÍACO, POR VIA QUÍMICA, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

MATÉRIAS-PRIMAS:

AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

UMA ORGANIZAÇÃO

AO SERVIÇO

DA LAVOURA

NACIONAL

adubos
para todas
as culturas

grandes
fábricas
em
Setúbal



"SAPEC."

LISBOA — RUA VICTOR CORDON, 19 — TELEF. 36 64 26
PORTO — RUA SÁ DA BANDEIRA, 746, 1.º D. — TELEF. 2 37 27

DEPÓSITOS E REVENDEDORES NO
CONTINENTE, ILHAS E ULTRAMAR

Elegância e distinção

ATKINSON

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE

ADUBOS COMPOSTOS

Os ADUBOS COMPOSTOS da SAPEC são preparados exclusivamente para resolver todos os problemas de adubação

Os ADUBOS COMPOSTOS da SAPEC significam:

- *adubações equilibradas*
 - *economia nos transportes*
 - *melhor conservação e armazenagem*
 - *fácil distribuição no campo*
 - *eficiência na fertilização*
-

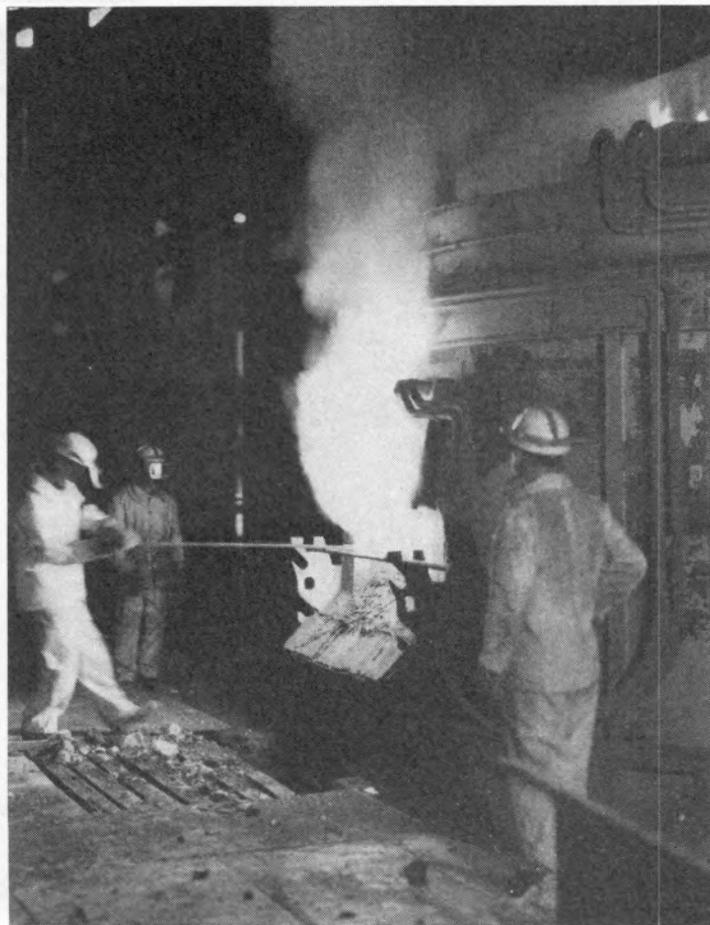
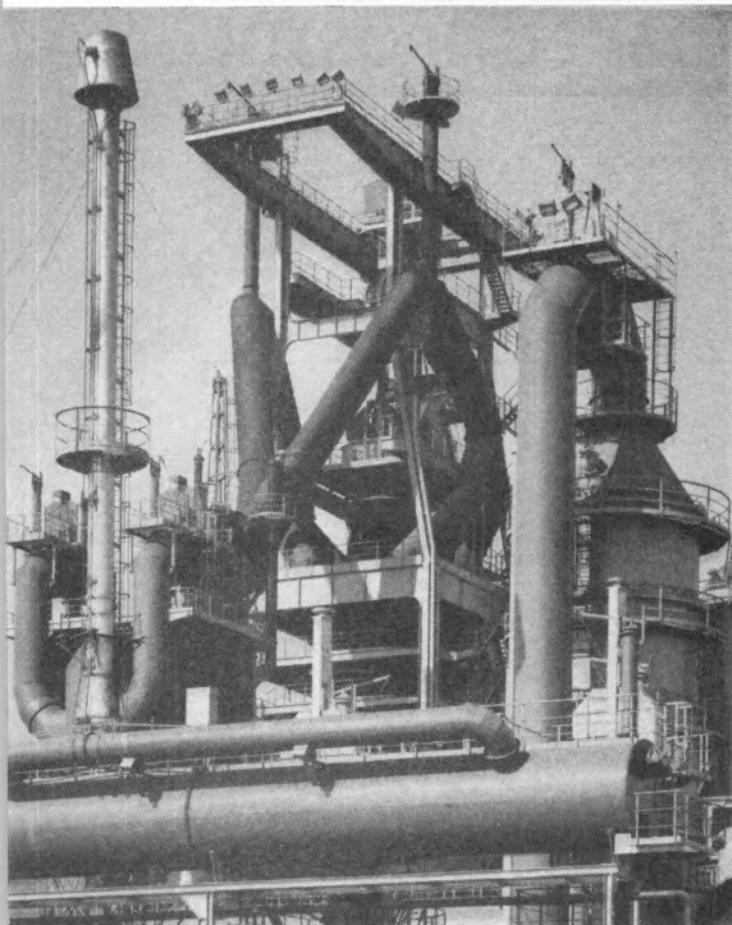
sobre
adubos
compostos
consulte a



"SAPEC."

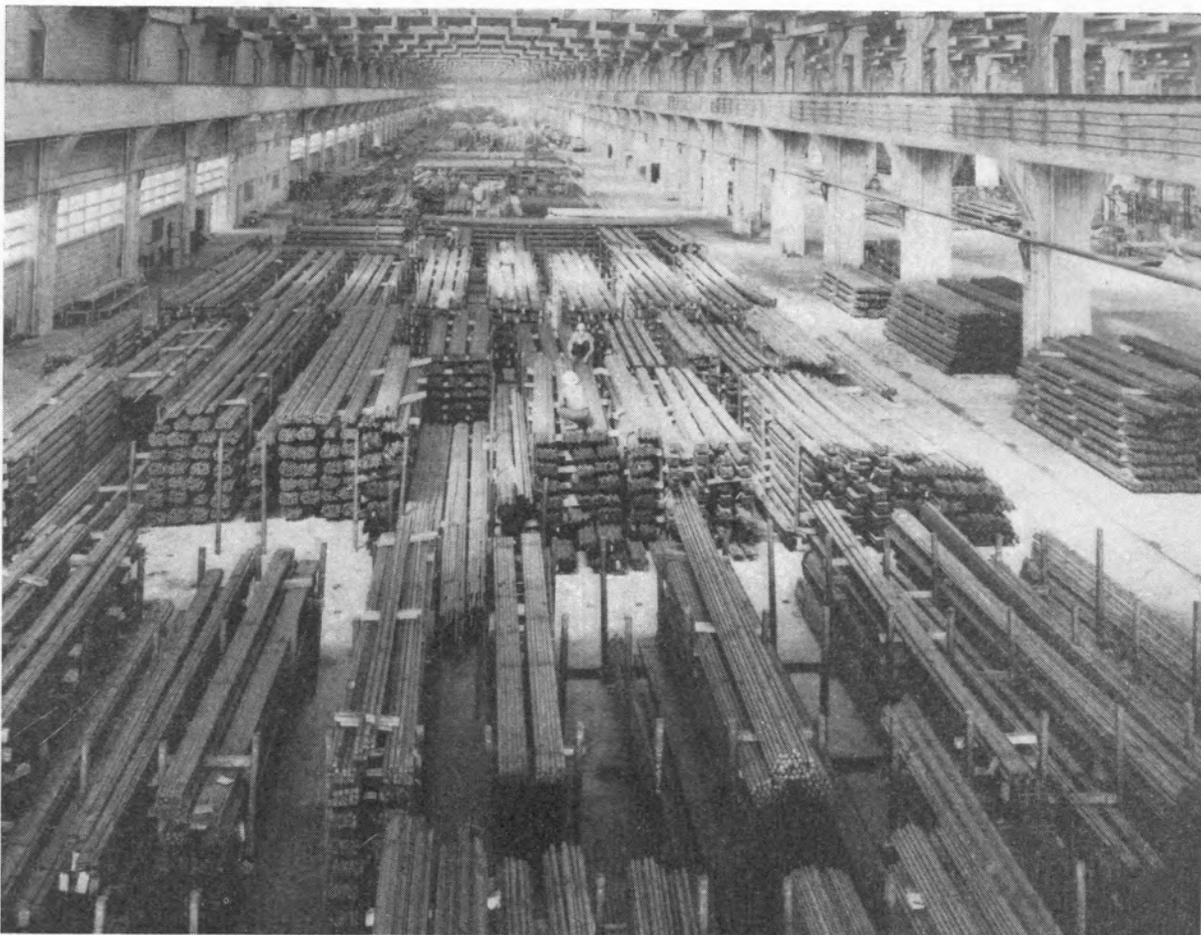
LISBOA — RUA VICTOR CORDON, 19 — TELEF. 36 64 26
PORTO — RUA SÁ DA BANDEIRA, 746, 1.º D. — TELEF. 2 37 27

DEPÓSITOS E REVENDEDORES NO
CONTINENTE, ILHAS E ULTRAMAR



aço português
produtos siderúrgicos



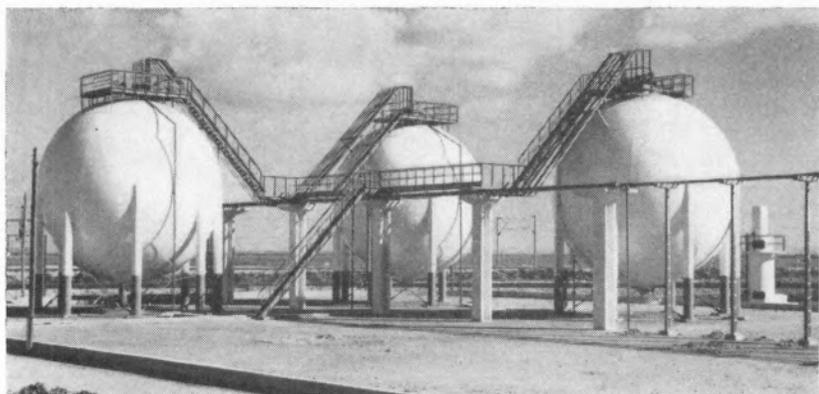


SIDERURGIA NACIONAL S, A. R. L.

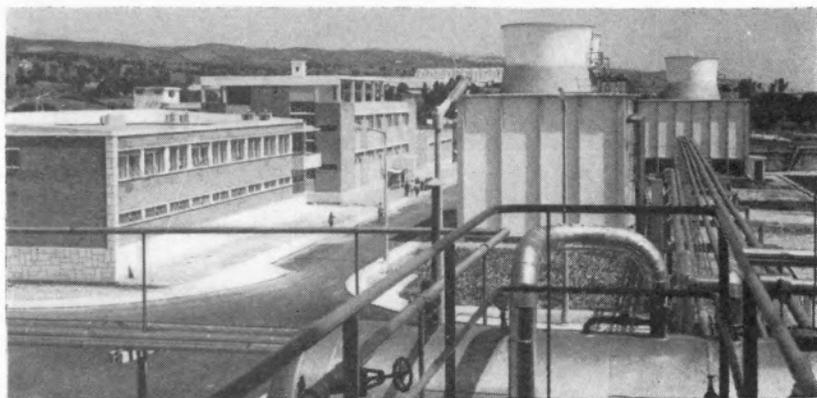
RUA BRAAMCAMP, 17 LISBOA

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

INSTALAÇÕES FABRIS EM ALVERCA



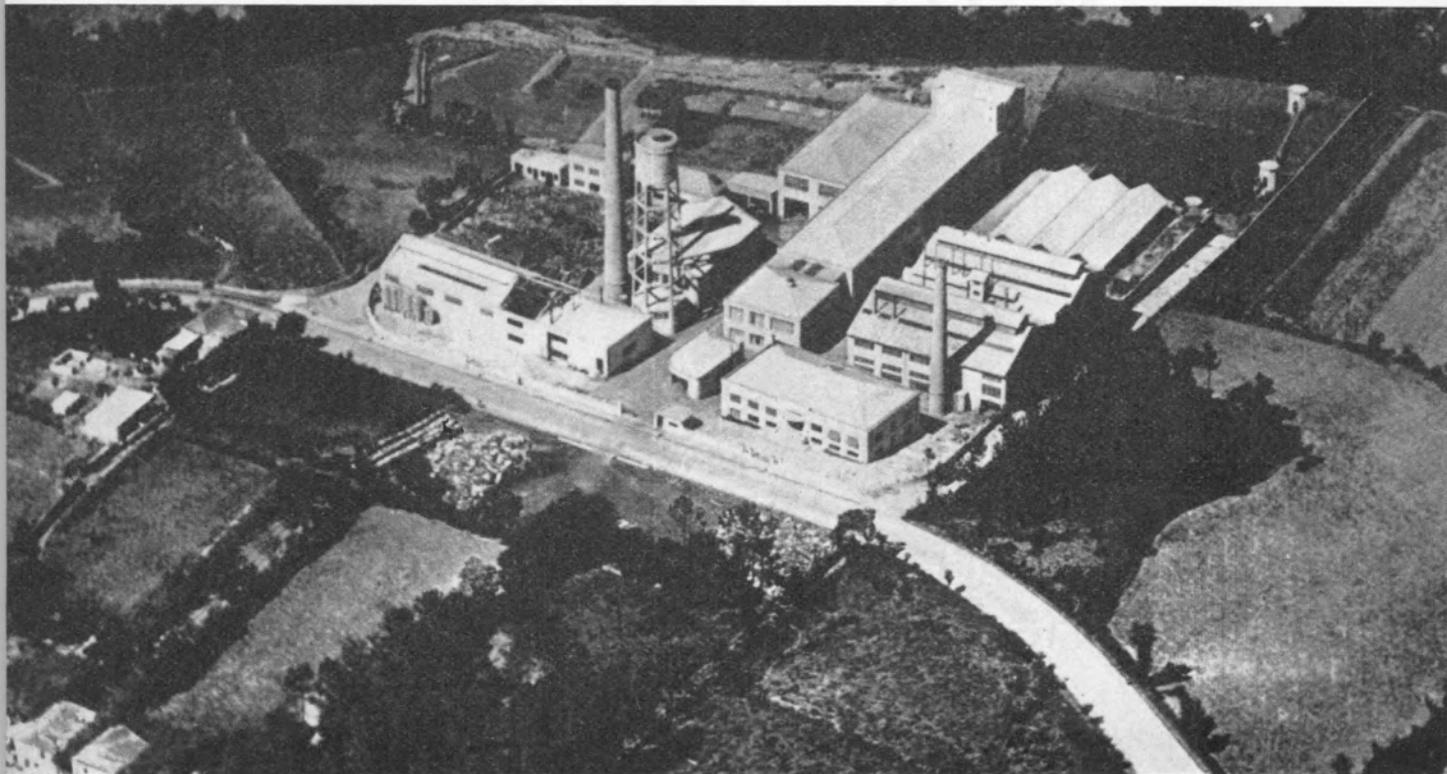
***Fabricantes
e
Distribuidores
de***



***Diluições Calcáreas de Nitrato de
Amónio **NITROLUSAL** a 20,5% e 26%
de azoto***

NITRATO DE CÁLCIO a 15,5% de azoto

***NITRAPOR - nitropotássico 20-0-18
26-0-10***



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal

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

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

Travessa da Espera, 3

Telef. P. B. X. 3 35 51 — (9 linhas)

Lisboa

“produtos químicos e
farmacêuticos
fornecimentos para
farmácias e hospitais,,

Medicamentos desde 1975

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

FARMÁCIA AZEVEDO, IRMÃO & VEIGA

24, Rua da Misericórdia, 32 - Telef. 23540

FARMÁCIA AZEVEDO, FILHOS

31, Rossio, 32 - Telef. 27478

SUCURSAIS: **PORTO** R. do Bonjardim, 215, 1.º

FARO Largo dos Mercados

CALDAS DA RAINHA

COIMBRA P. do Comércio, 39, 2.º

C. BRANCO Av. Marechal Carmona

TORRES NOVAS

VISEU R. Formosa, 111

ÉVORA R. Miguel Bombarda, 32

RÉGUA Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**

AÇORES

S. TOMÉ E PRÍNCIPE

GUINÉ

CABO VERDE

ANGOLA

MOÇAMBIQUE

RESUMO DAS NORMAS
PARA A COLABORAÇÃO
NA

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

A *Revista Portuguesa de Química* publicará originais que podem ser apresentados sob forma de artigos ou de comunicações breves e, por convite, artigos de revisão de problemas actuais. Toda a colaboração poderá ser redigida em português, francês ou inglês e deverá ser enviada à redacção da *Revista Portuguesa de Química*, dactilografada a dois espaços, com um original e uma cópia, sendo as figuras e tabelas enviadas separadamente. É conveniente evitar a utilização de letras ou símbolos não usuais e referenciar os trechos destinados a ser impressos com tipo diferente.

RESUMOS

Os artigos serão acompanhados de resumos em português, francês e inglês, com o máximo de 100 palavras em cada língua.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Devem ser indicadas no texto por um número entre parêntesis e apresentadas em lista, no final do artigo, com o número e pela ordem por que foram citadas no texto e de acordo com a forma utilizada na *Revista Portuguesa de Química*, sendo os nomes das publicações abreviados de acordo com a última edição da *List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts*. Recomenda-se que todas as citações sejam feitas para os artigos originais e não a partir de outras citações.

TABELAS E FIGURAS

Devem ser numeradas e referenciadas no texto, mesmo que se trate de uma única, sendo preferível utilizar-se uma tabela grande a muitas pequenas. Os desenhos devem ser cuidadosamente executados com tinta-da-china em papel branco e ter dimensões pelo menos duplas das definitivas. Convém que todas as linhas desenhadas tenham espessura suficiente para serem correctamente reproduzidas, atendendo à redução de dimensões que sempre se verifica. Quando o número de desenhos for grande e convenha que eles sejam agrupados, é de atender, nas suas dimensões, à possibilidade de inserção numa página normal da *Revista Portuguesa de Química*.

REVISÕES

Tanto o texto do artigo como as figuras devem ser cuidadosamente verificados antes do envio, pois a *Revista Portuguesa de Química* não pode aceitar alterações do texto original.

SEPARATAS

Quando os autores desejem separatas em número superior às trinta que a *Revista Portuguesa de Química* oferece aos seus colaboradores, devem requisitá-las quando da revisão das provas tipográficas, por meio de impresso próprio que as acompanha.

