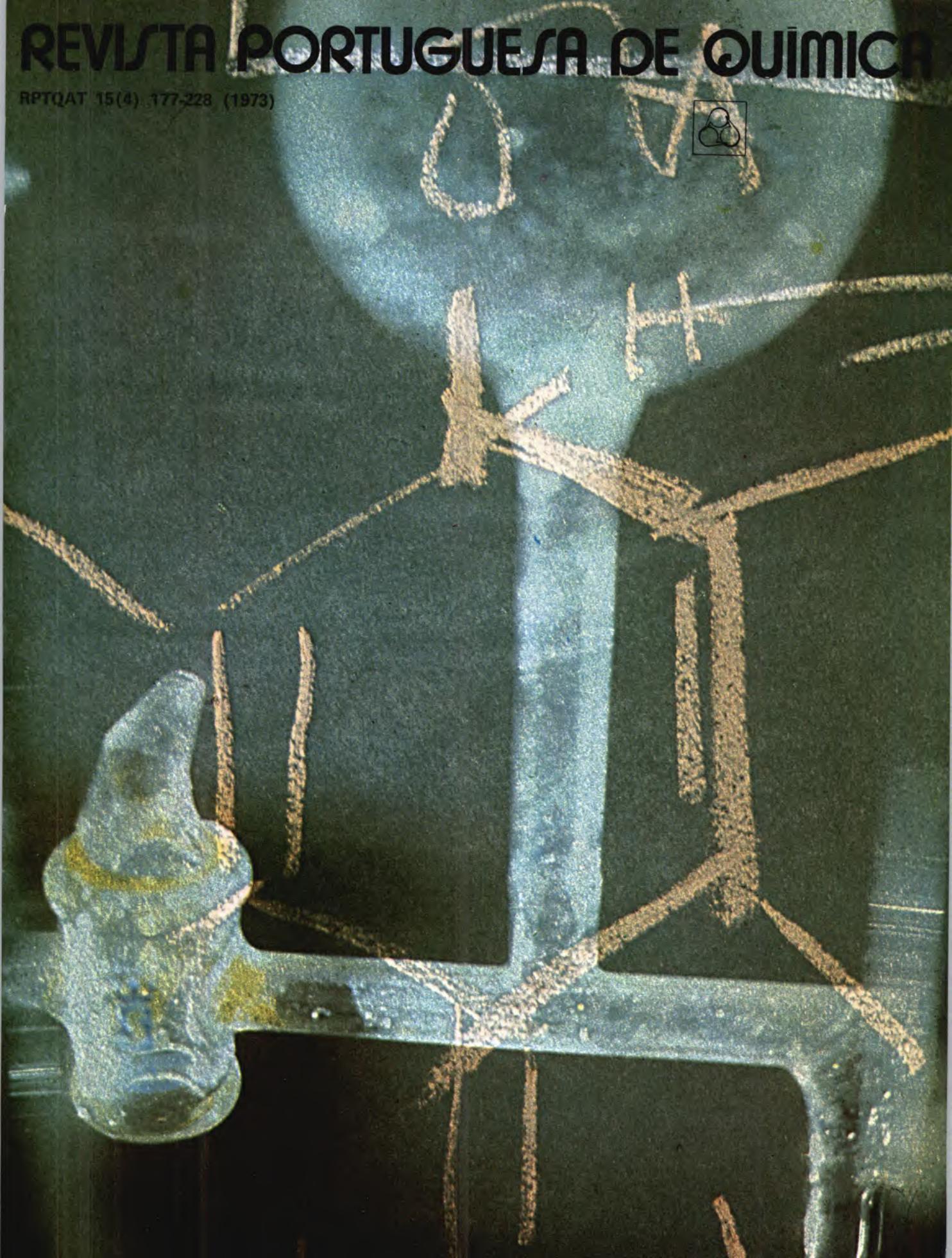


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 15(4) 177-228 (1973)



índice

- | | |
|---|--|
| RUI A. R. BOAVENTURA
BRANCA P. GONÇALVES
ARNALDO PEGO | 177 ESTUDO HIDRODINÂMICO
DE UMA COLUNA DE PULVERIZAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO |
| M. M. GUEDES DA MOTA
M. F. TRINDADE NUNES | 186 CONDUTIBILIDADE
DE MISTURAS DE ACETATOS FUNDIDOS |
| LUÍS ALCÁCER
MARIA R. BARBOSA
RUI A. ALMEIDA
MÁRIO F. MARZAGÃO | 192 ON THE PREPARATION
OF ION-SELECTIVE
ELECTRODES |
| LUÍSA M. D. ALMEIDA | 201 VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES
MUITO CONCENTRADAS
DE NITRATO DE LÍCIO |
| A. G. MEDINA
E. J. BEIRA | 207 TABELAS AUXILIARES
DE CÁLCULOS
DE DESTILAÇÃO DESCONTÍNUA |
| MARIA HELENA LOPES
M. ISABEL PAUL | 213 TRITERPENÓIDES PENTACÍCLICOS
DE <i>Euclea Natalensis</i>
E <i>Euclea Divinorum</i> |
| M. FILOMENA G. F. C. CAMÕES | <i>Nota</i>
218 SATURED CALOMEL ELECTRODES
— ABNORMAL POTENTIALS |
| A. HERCULANO DE CARVALHO | <i>Perspectiva</i>
221 CONTRIBUIÇÃO
PARA O VOCABULÁRIO PORTUGUÊS
DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA |
| | <i>Noticiário e Informações</i>
225 REUNIÕES INTERNACIONAIS |
-

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva
Subsidiada pelo Instituto de Alta Cultura

<i>Director</i>	A. HERCULANO DE CARVALHO
<i>Editor</i>	C. M. PULIDO
<i>Comissão redactorial</i>	F. CARVALHO BARREIRA JORGE C. G. CALADO RENATO DA SILVA LEAL J. SIMÕES REDINHA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. INÉS VALENTE SOARES VASCO TEIXEIRA CÉSAR A. N. VIANA
<i>Delegado em Lourenço Marques</i>	JORGE VEIGA
<i>Delegado em Luanda</i>	M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO
<i>Subsidiada pelas seguintes empresas</i>	SACOR COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE SAPEC INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA. NITRATOS DE PORTUGAL SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA SODA PÓVOA SIDERURGIA NACIONAL COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS FIRESTONE PORTUGUESA INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA. SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

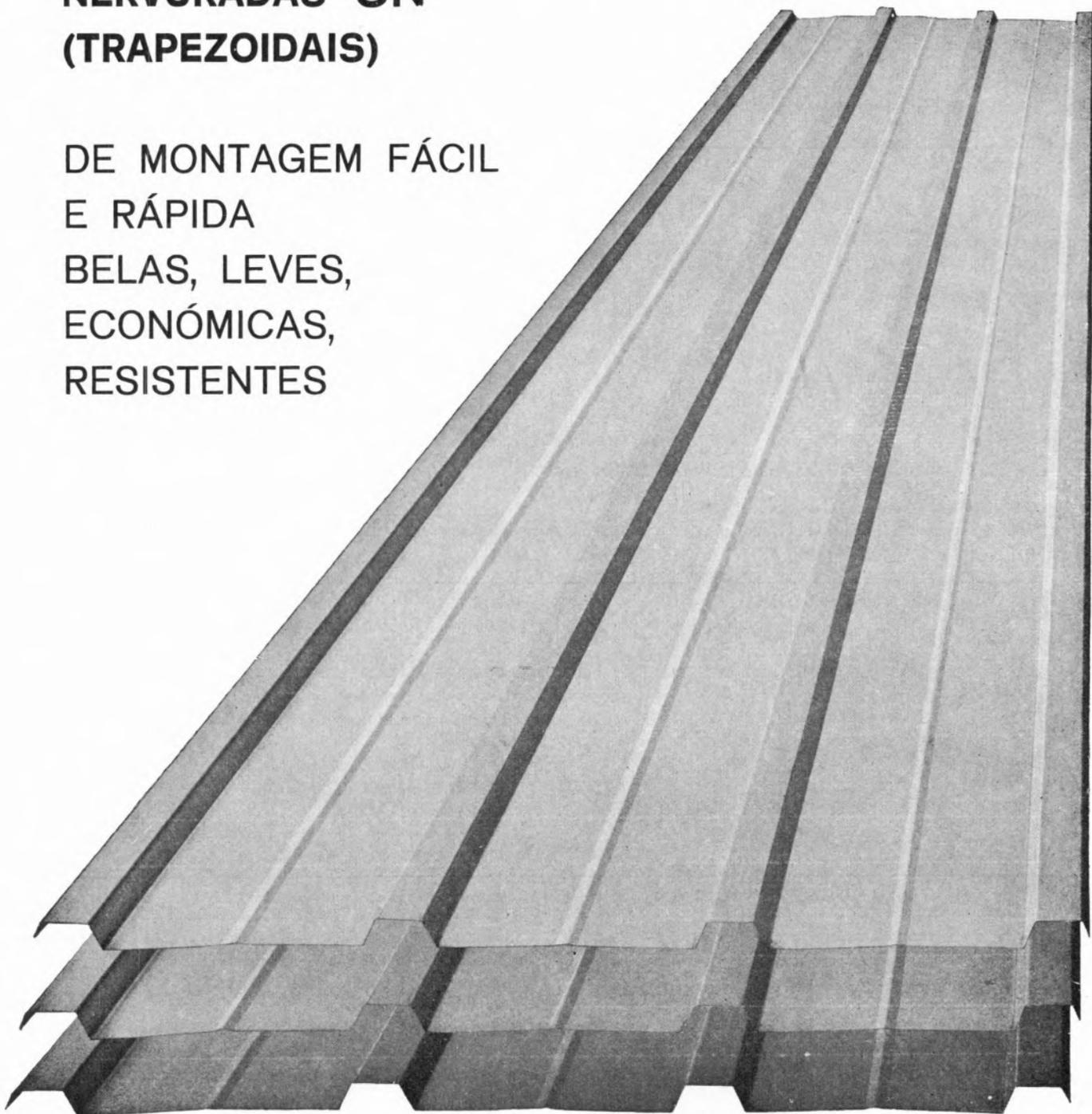
<i>Redacção e administração</i>	Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13) e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)
<i>Gravuras, composição e impressão</i>	Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
<i>Capa e arranjo gráfico</i>	Luís Filipe de Abreu
<i>Fotografia da capa</i>	Paulo Guilherme

Publicação trimestral. Número avulso: 60\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 200\$00
outros países: U.S. \$12.00

SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

DE MONTAGEM FÁCIL
E RÁPIDA
BELAS, LEVES,
ECONÓMICAS,
RESISTENTES



**colheita sã
colheita sem igual...**

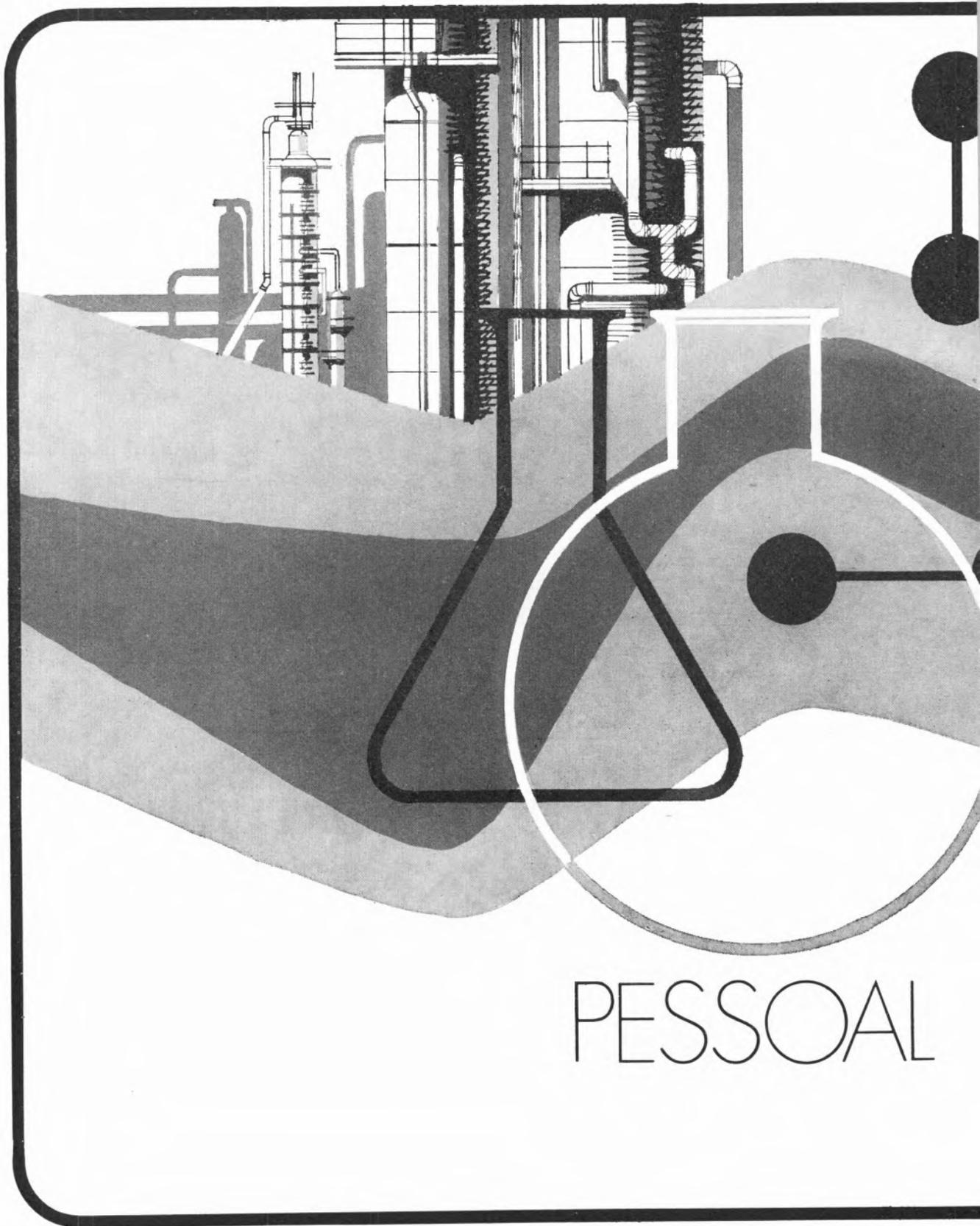
com

**adubos
e
pesticidas**

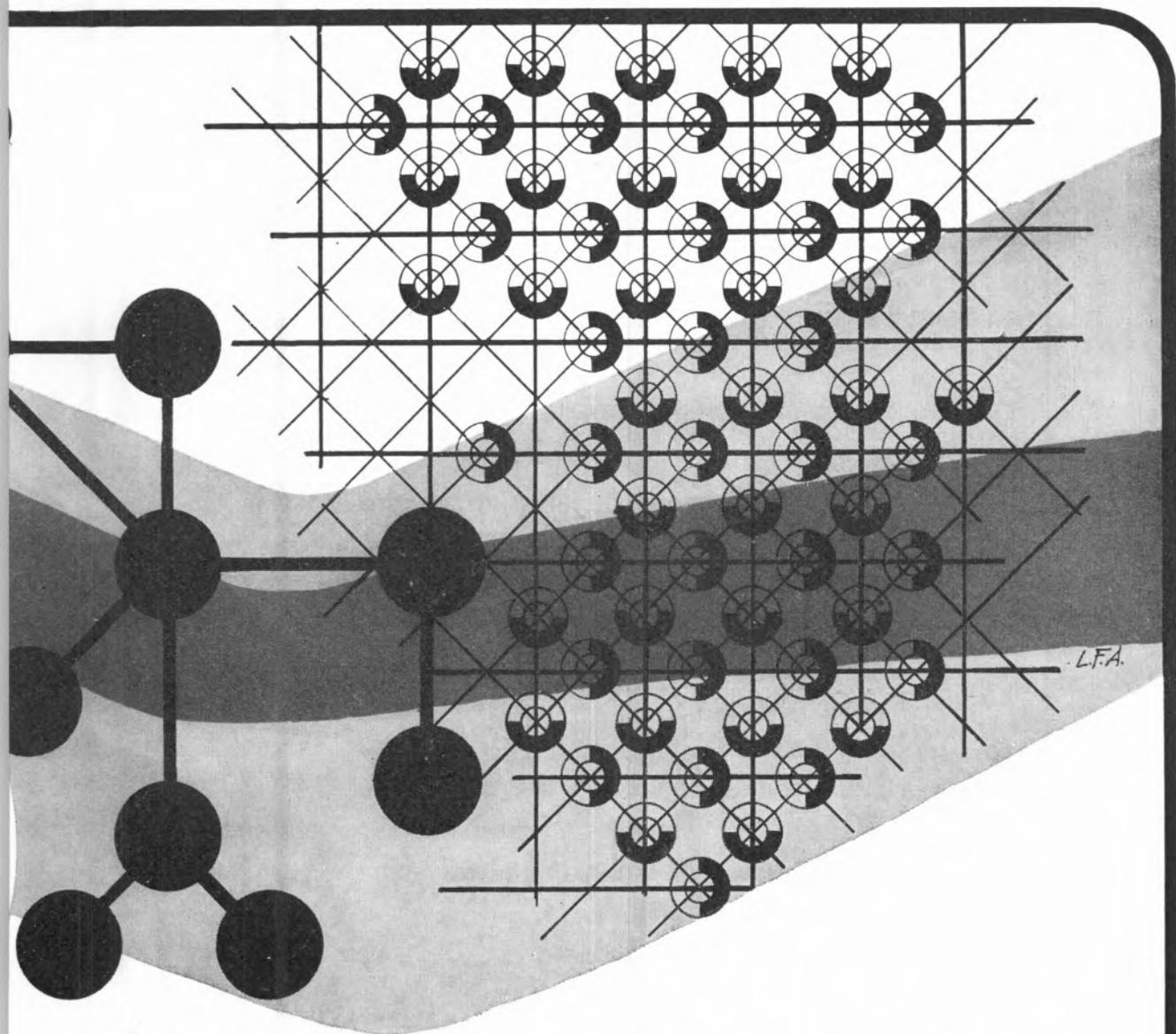
de

NITRATOS DE PORTUGAL





PESSOAL



TÉCNICA EVOLUIDA
QUALIFICADO
SACOR

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

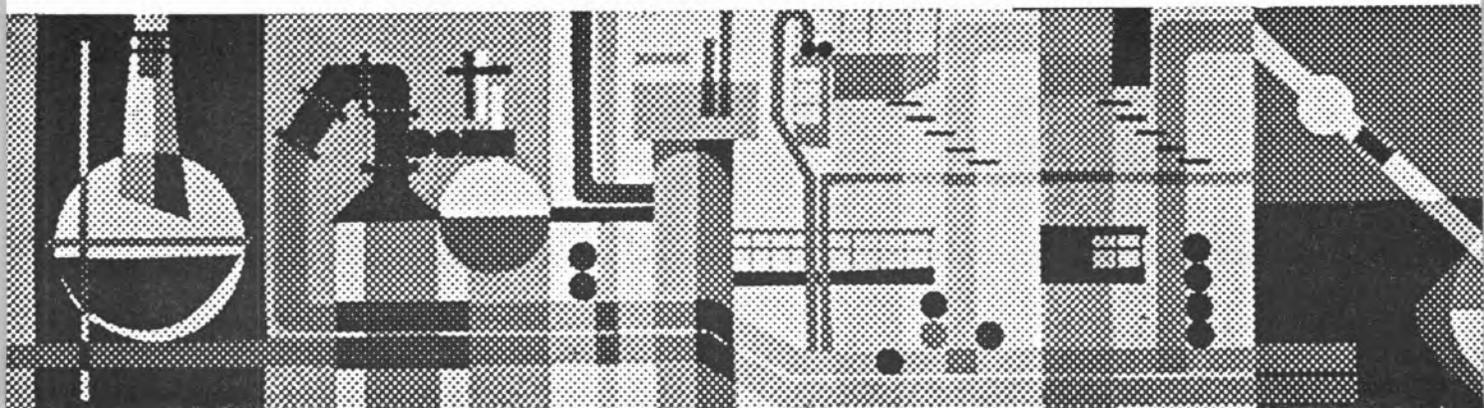
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

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

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

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



DETERGENTES INDUSTRIAIS

HIGIENE E LIMPEZA

Fabricante de uma vasta gama de detergentes industriais para as mais variadas aplicações, Indústrias Lever Portuguesa, Lda. prosseguem no seu sério esforço de investigação com vista a servir cada vez melhor as necessidades de um mercado em constante evolução.

**Lever
Industrial
International**



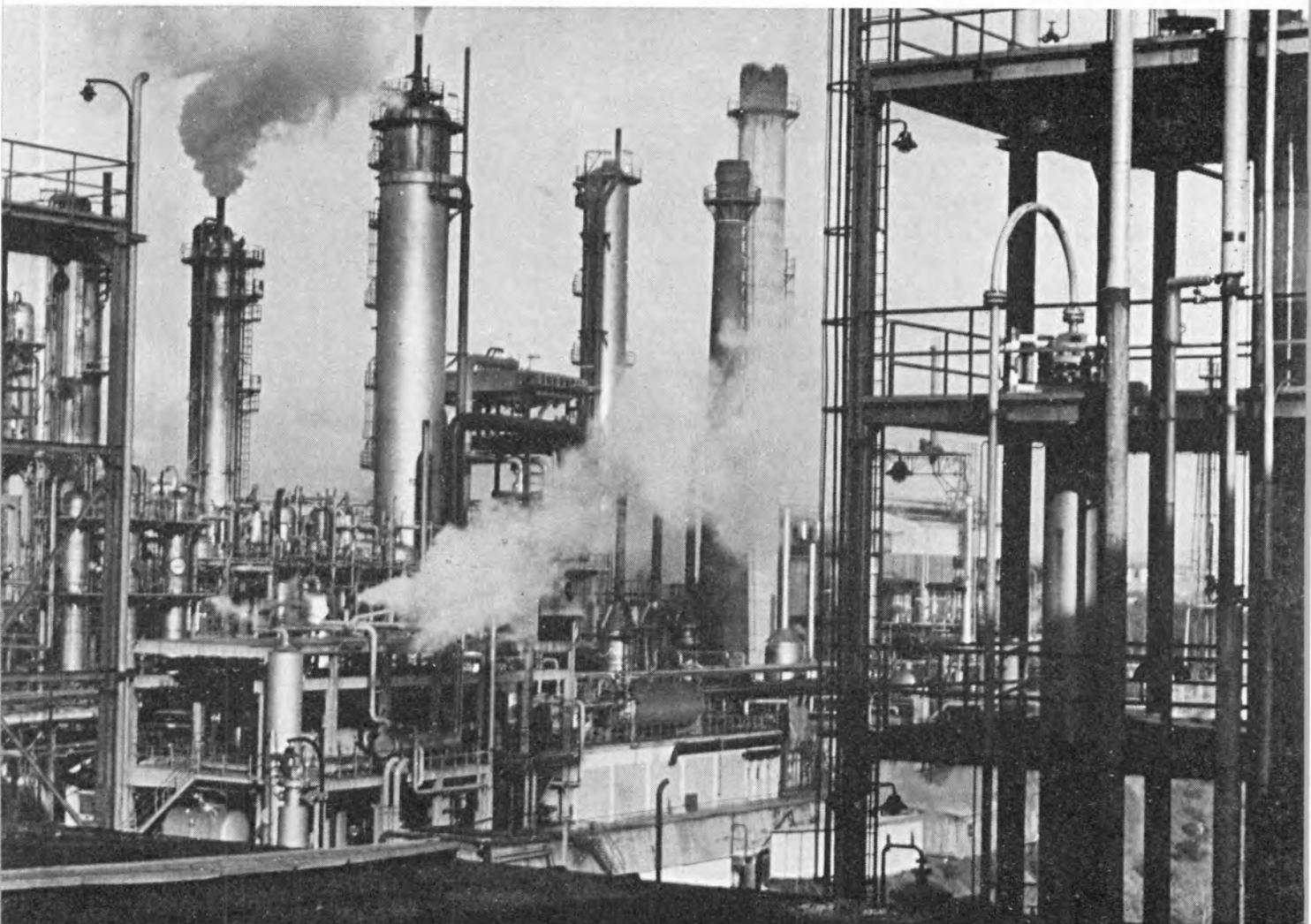
IND. LEVER PORTUGUESA, LDA - SACAÉM · PORTUGAL

LINTAS 71-IDT-01

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista das instalações
fabris da
Sociedade Portuguesa de Petroquímica*

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

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

RUI A. R. BOAVENTURA

BRANCA P. GONÇALVES

ARNALDO PEGO (1)

Grupo de Engenharia Química e

(1) Centro de Estudos de Química Nuclear

Faculdade de Engenharia

Porto — Portugal



ESTUDO HIDRODINÂMICO DE UMA COLUNA DE PULVERIZAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Apresenta-se um estudo do funcionamento hidrodinâmico de uma coluna de pulverização líquido-líquido, tipo Elgin, com gotas de querosene a circular em contracorrente com a água. Traçam-se as curvas de variação da taxa de retenção da fase dispersa em função dos caudais das duas fases e calcula-se o diâmetro médio de Sauter e a mediana da distribuição dos diâmetros das gotas, para diversos pares de caudais. Propõem-se correlações entre a velocidade relativa das gotas, a velocidade de uma gota única num meio estacionário e a taxa de retenção da fase dispersa, e comparam-se com correlações já anteriormente encontradas por outros autores.

1 — INTRODUÇÃO

A possibilidade de utilização das colunas de pulverização como permutadores de calor em contacto directo (caso da dessalinização da água do mar) incrementou notavelmente o estudo do seu funcionamento hidrodinâmico em leito compacto.

A aplicação de colunas de pulverização como extractores, funcionando em leito disperso, já não é recente, mas só em 1942 Blanding e Elgin observaram pela primeira vez a formação de um leito compacto de gotas.

Vários autores [1, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 16] se debruçaram depois sobre a obtenção de um leito compacto estável e efectuaram o estudo da transferência de calor ou da transferência de massa em colunas de pulverização a funcionar nessas condições.

O trabalho que aqui se apresenta compreende:

— o estudo da hidrodinâmica de uma coluna de pulverização, funcionando em leito disperso e em leito compacto;

— a verificação de correlações apresentadas por outros autores [8, 10, 11, 15];

— a proposta de novas correlações.

Numa coluna de pulverização, uma das fases (fase dispersa) entra por uma das extremidades sob a forma de gotas e contacta com a outra fase (fase contínua) que circula em sentido contrário (fig. 1). A retenção da fase dispersa (isto é, o volume de fase dispersa por unidade de volume de leito) é função dos caudais das duas fases e do tamanho das gotas.

No funcionamento numa coluna de pulverização há que distinguir:

— funcionamento em leito disperso, a que corresponde uma taxa de retenção baixa;

— funcionamento em leito compacto, a que corresponde uma taxa de retenção elevada;

— funcionamento em leito misto, com a parte superior da coluna em leito compacto e a inferior em leito disperso;

— o regime de alagamento que corresponde ao caudal máximo de uma fase que se pode pôr a circular em contracorrente com um determinado caudal da outra fase.

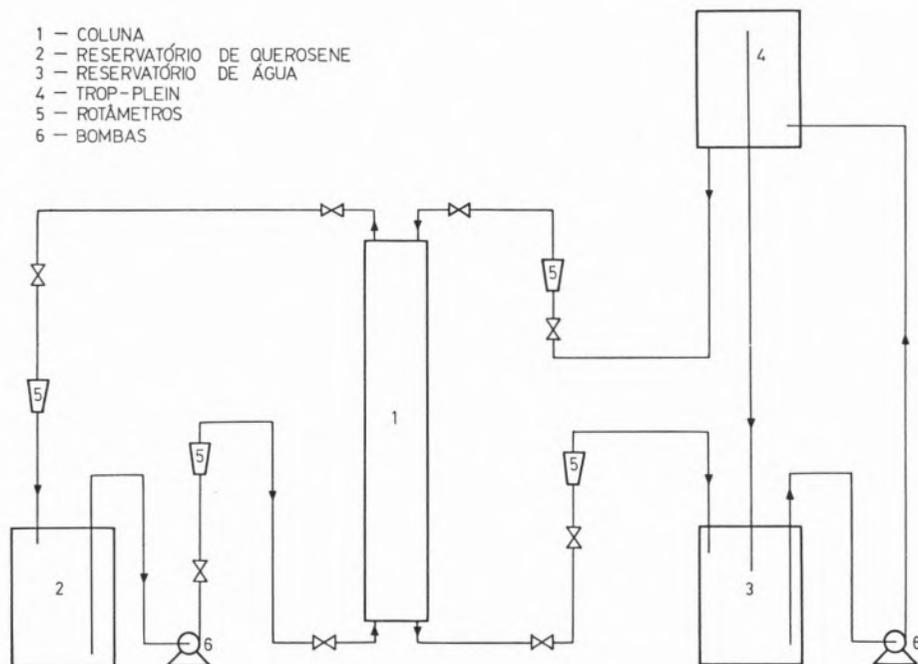


Fig. 1
Diagrama da instalação

O estudo da hidrodinâmica de uma coluna de pulverização que aqui se apresenta incide sobre:

- modos de obtenção dos diferentes tipos de leito e verificação da sua estabilidade;
- variação da taxa de retenção da fase dispersa com os caudais das duas fases;
- distribuição dos tamanhos das gotas e variação do tamanho médio das gotas com os caudais das duas fases.

2 — MONTAGEM EXPERIMENTAL

Efectuou-se o estudo hidrodinâmico numa coluna de pulverização tipo Elgin, cujos pormenores de construção constam de fig. 2. A água é bombada de um reservatório para o topo da coluna, onde circula como fase contínua, antes de sair pela base novamente para o reservatório que a contém.

O querosene, que constitui a fase dispersa, está contido num reservatório de alumínio, passa pelo distribuidor de onde sai sob a forma de pequenas gotas que sobem em contracorrente com a água e coalescem no topo. O querosene volta em seguida

ao reservatório. Os caudais de entrada e saída das duas fases são regulados por válvulas de agulha e medem-se por rotâmetros calibrados. A coluna utilizada é de vidro revestida exteriormente por uma camisa prismática quadrangular de «plexiglas» transparente, cheia de água, para evitar a distorção das gotas fotografadas. O topo — câmara de decantação — e a base da coluna são de «plexiglas» transparente segundo as indicações de Elgin [2].

No interior do decantador foi colocada uma rede de aço inoxidável para facilitar a coalescência e manter a interface líquido-líquido a um nível constante ao longo de uma série de experiências. Na base da coluna está colocado o distribuidor de gotas, com uma entrada cilíndrico-cónica fixada à base da coluna e fechado superiormente por um disco de latão perfurado, com 61 orifícios de 1,61 mm de diâmetro, espaçados entre si de 7 mm. As características físicas dos produtos usados, mutuamente saturados, a 20 °C, são:

$$\rho_D = 0,7864 \text{ g/cm}^3 \quad \mu_D = 1,857 \text{ cP}$$

$$\sigma = 38,2 \text{ dine/cm}$$

$$\rho_c = 0,9981 \text{ g/cm}^3 \quad \mu_c = 1,028 \text{ cP}$$

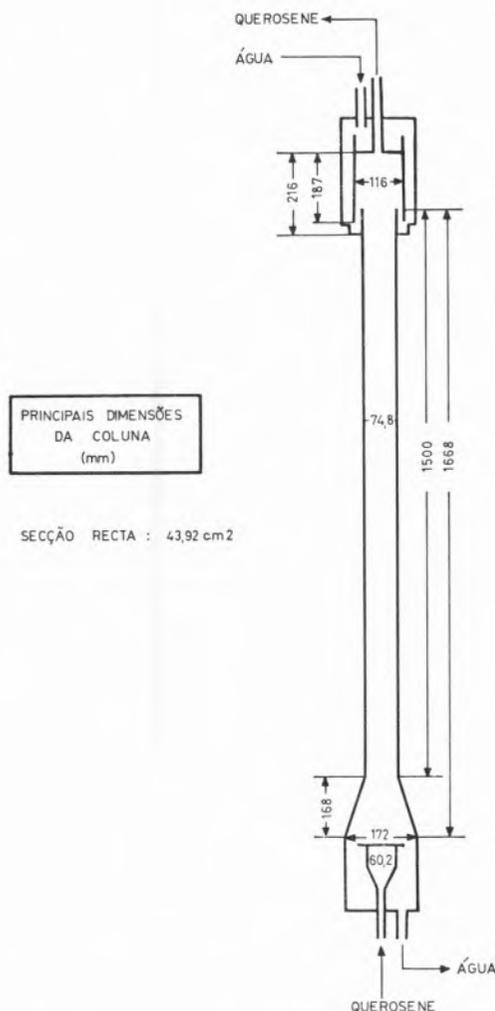


Fig. 2
Esquema da coluna de pulverização

A gama de caudais utilizados foi de 2,5 a 4,5 l/min. para o querosene (velocidade de injeção V_N através dos orifícios de 33,5 a 60,5 cm/s) e de 0 a 4,2 l/min. para a água.

3 — CONDIÇÕES DE EXISTÊNCIA E ESTABILIDADE DE UM LEITO COMPACTO

O tipo de leito formado depende de um equilíbrio entre dois caudais:

- o caudal de alimentação em gotas (número de gotas por segundo) ao nível da interface;
- o caudal de coalescência dessas gotas.

O primeiro depende do caudal de querosene e do número de gotas por unidade de secção da coluna; quanto ao segundo, pode dizer-se que o tempo de coalescência de uma gota numa interface plana é tanto menor quanto maior for a velocidade da gota no momento do impacto. Quando o caudal de coalescência é superior ao caudal de alimentação, cada «grupo» de gotas que chega à interface coalesce antes que outro «grupo» alcance a referida interface. Neste caso não há acumulação de gotas e forma-se um leito disperso.

Quando o caudal de coalescência é inferior ao caudal de alimentação, há acumulação de gotas por baixo da interface e forma-se um leito misto.

Se no início do funcionamento se eleva a interface bastante acima do topo da coluna de vidro, a velocidade das gotas na altura do impacte com a interface é maior do que a velocidade na coluna. Com efeito,

$$V_D = V_r - V_c \quad (1)$$

Ora V_c , que é constante ao longo da coluna, tende para zero à medida que sobe na câmara de decantação e, portanto, uma gota que penetre nesta câmara é acelerada até chocar com a interface (ou atingir uma nova velocidade terminal).

Este aumento de velocidade provoca um acréscimo no caudal de coalescência que, tornando-se superior ao caudal de alimentação, impede a compactação do leito.

Se, pelo contrário, se mantém a interface junto ao topo da coluna, a velocidade das gotas no momento do choque com a interface é aproximadamente igual à velocidade das gotas na coluna. O caudal de coalescência torna-se menor, as gotas não coalescem suficientemente depressa e forma-se um leito misto. Um processo prático de obtenção de leito compacto na coluna é por controle do caudal de saída da água. Com efeito, se o caudal de saída da água é superior ao seu caudal de entrada, o caudal de saída do querosene tem de ser menor que o caudal de entrada, provocando portanto uma acumulação de gotas no interior da coluna.

Se se mantém durante tempo suficiente o caudal de saída de água superior ao seu caudal de entrada, as gotas de querosene começam a empilhar-se abaixo da interface líquido-líquido, progredindo o empilhamento ao longo da coluna. Se se deseja que a coluna funcione em leito misto, igualam-se então os

caudais de entrada e saída de água e espera-se um pouco até que se restabeleça o regime estacionário. Se se pretende que o leito compacto ocupe toda a coluna, mantém-se a diferença de caudais de água durante o tempo suficiente para que a interface leito compacto-leito disperso desça até à base da coluna.

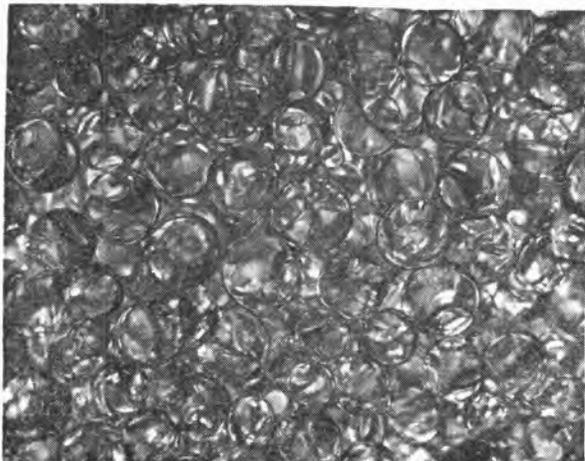


Fig. 3
Exemplo de leito compacto

O aspecto de um leito compacto (fig. 3) é semelhante ao de um empilhamento de esferas com um lento movimento de translação ascendente. Em leito disperso (fig. 4) as gotas deslocam-se mais livremente, com movimentos de translação e rotação mais desordenados.

4 — PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As grandezas medidas foram a taxa de retenção da fase dispersa e o tamanho médio das gotas em função dos caudais das duas fases. Abordou-se ainda o estudo da distribuição de tamanho das gotas.

Com a coluna a funcionar em leito misto, com um determinado par de caudais, determinou-se a retenção γ da fase dispersa fechando simultaneamente as válvulas de entrada e saída das correntes de água e querosene e achando o quociente entre o volume de querosene retido e o volume total de leito misto antes do fecho das válvulas. Repetindo sucessivamente esta operação e fazendo variar no leito misto a altura correspondente a leito disperso, registaram-se graficamente os valores experimentais

da retenção em leito misto para diversas alturas h_1 de leito disperso. As taxas de retenção β em leito disperso e em leito compacto correspondentes a um dado par de caudais foram determinadas extrapolando para $h_1 =$ altura total do leito e $h_1 = 0$ a curva $\gamma = \gamma(h_1)$.

A variação da retenção γ em leito misto com a

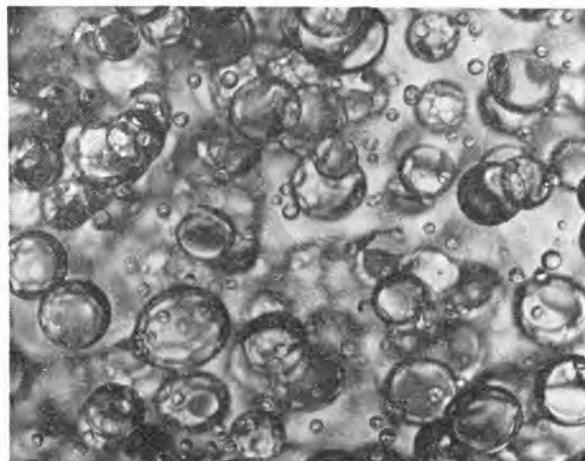


Fig. 4
Exemplo de leito disperso

altura de leito disperso é normalmente linear. No entanto, para pequenos caudais da fase contínua desaparece a linearidade, o que significa uma variação de taxa de retenção ao longo da coluna. Com efeito, as fotografias tiradas ao leito, nestes casos a diferentes alturas da coluna, mostram um aumento do tamanho médio das gotas da base para o topo, em resultado da coalescência no interior da coluna.

Embora se desejasse conservar a interface de coalescência na mesma posição, verificou-se que, para caudais pequenos da fase dispersa, a tendência era para a interface se formar a uma pequena altura na câmara de decantação; para caudais mais elevados, a interface subia na câmara de decantação e o leito compacto podia mesmo ultrapassar a rede metálica se esta fosse colocada a altura insuficiente.

Para a determinação do tamanho das gotas seguiu-se de perto a técnica para fotografar gotas de líquido referida em [4] e adoptou-se uma montagem análoga à apresentada por R. Loutaty [10].

Dos negativos obtidos (24 mm \times 36 mm) explorou-se apenas a zona central de 24 mm \times 18 mm, ampliando-se para 240 mm \times 180 mm.

elevada coalescência, o leito começou a destruir-se na parte superior e a interface de coalescência começou a descer dentro da própria coluna de vidro.

Para caudais de querosene inferiores a um determinado valor (curvas correspondentes aos caudais de querosene de 153,6 l/h, 166,8 l/h, 186,6 l/h e 201,0 l/h) há um limite inferior do caudal da fase contínua abaixo do qual não é fisicamente possível a obtenção de leito compacto.

5.2 — TAMANHO DAS GOTAS

A análise estatística dos diâmetros das gotas revela a presença de uma distribuição bimodal, em contraste com a distribuição normal monomodal registada por outros autores [7, 8, 11, 13, 14]. Acresce ainda a formação de gotas satélites de pequeno diâmetro, a maior parte das vezes em número insuficiente para se proceder ao estudo da respectiva distribuição.

A insuficiência de dados experimentais não permite desde já um estudo completo da distribuição para cada caso. A fig. 6 indica, de uma maneira aproximada, a variação de d_{32} com os caudais das duas fases.

Verifica-se que d_{32} diminui quando aumenta U_c ; a dependência de U_D não é tão clara, parecendo, no entanto, que, para os valores intermédios de U_D (186,6 a 234,0 l/h), d_{32} é apenas função de U_c . O fenómeno está relacionado com a coalescência

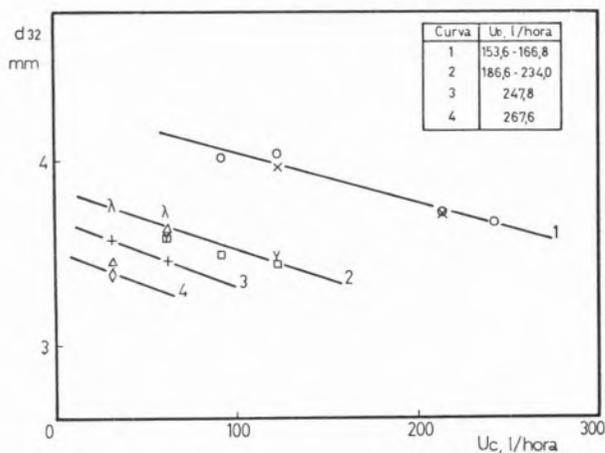


Fig. 6

Variação do diâmetro médio de Sauter com os caudais

observada na coluna: ao aumento de tamanho das gotas corresponde um valor mais elevado para o diâmetro médio de Sauter.

6 — ANÁLISE DOS RESULTADOS

Utiliza-se habitualmente o conceito de velocidade relativa V_r para a interpretação dos resultados experimentais.

Designando por V_D a velocidade de deslocamento das gotas e por V_c a velocidade de deslocamento da fase contínua, é:

$$V_r = V_D + V_c \quad (2)$$

Como

$$V_D = \frac{U_D}{\beta\Omega} \quad \text{e} \quad V_c = \frac{U_c}{(1-\beta)\Omega},$$

resulta

$$V_r = \frac{U_D}{\beta\Omega} + \frac{U_c}{(1-\beta)\Omega} \quad (3)$$

A velocidade relativa V_r deve ser dependente das propriedades dos fluidos em contacto, da taxa de retenção e da distribuição dos tamanhos das gotas na coluna.

É frequente a introdução da velocidade V_r^∞ de de ascensão de uma gota num meio imóvel e infinito e admite-se que V_r é função do valor de V_r^∞ correspondente à gota representativa da distribuição de tamanhos no interior da coluna:

$$V_r = f(v_r^\infty, \beta) \quad (4)$$

Conforme mostra a fig. 7 começou-se por averiguar a dependência

$$V_r = f(\beta) \quad (5)$$

Em leito disperso, a velocidade relativa V_r parece ser independente do caudal da fase dispersa, sendo função apenas da retenção β .

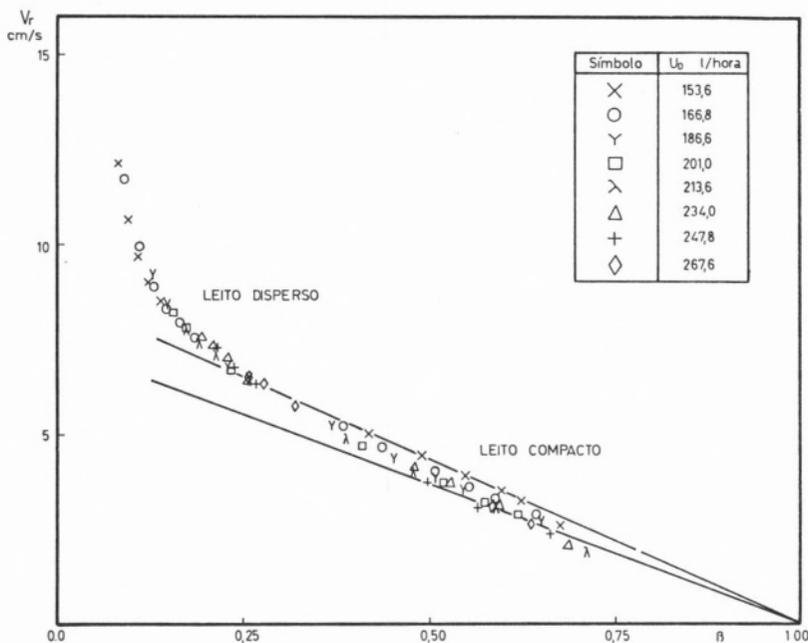


Fig. 7

Varição da velocidade relativa V_r em função da taxa de retenção β

Retomando os trabalhos de Loutaty e Vignes [11] e de Letan e Kehat [8], procedeu-se à primeira tentativa de ajuste admitindo uma relação do tipo

$$V_r = a \exp(-b \beta)$$

Os valores experimentais obtidos não são, porém, devidamente representados por uma expressão deste

tipo. São melhor representados, de acordo com a fig. 8, pela relação:

$$V_r = 3,4 \exp(-0,478 \ln \beta) \quad (6)$$

Em leito compacto, a velocidade relativa não pode ser considerada apenas como função da taxa de retenção (fig. 7).

Utilizando a curva da fig. 9 traçada experimental-

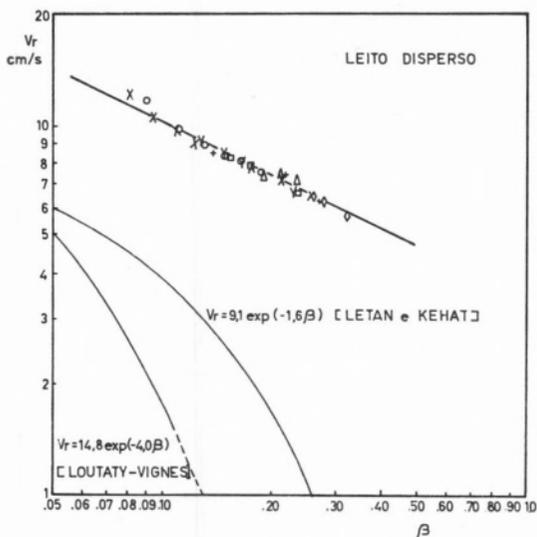


Fig. 8

Varição da velocidade relativa com a taxa de retenção em leito disperso

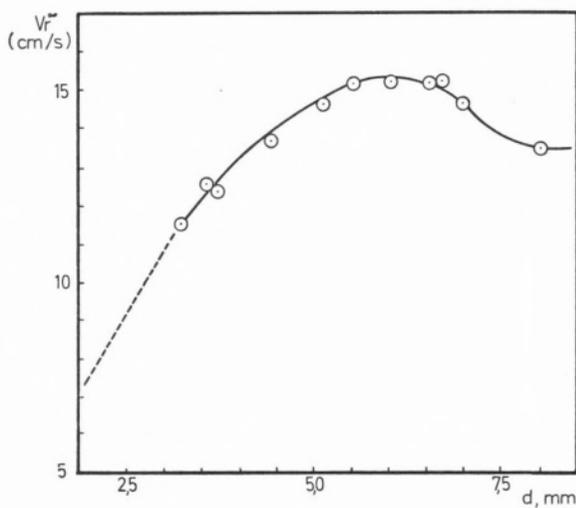


Fig. 9

Velocidade de ascensão de uma gota de querosene na água, em função do seu diâmetro equivalente

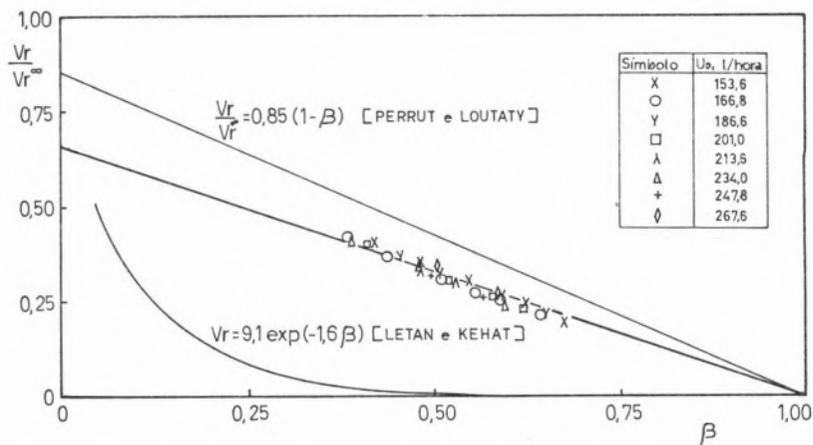


Fig. 10

Varição da razão $\frac{V_r}{V_r^\infty}$ com a taxa de retenção em leito compacto

mente para o sistema querosene/água, determina-se a velocidade de ascensão de uma gota de diâmetro d_{32} , para diversos pares de caudais das duas fases. Admitindo uma relação do tipo $V_r = V_r^\infty f(\beta)$, procede-se à representação gráfica de

$$\frac{V_r}{V_r^\infty}$$

em função de β (fig. 10).

Conclui-se que em leito compacto os pontos experimentais são convenientemente representados pela seguinte expressão:

$$\frac{V_r}{V_r^\infty} = 0,655 (1 - \beta) \quad (7)$$

Esta relação permite a determinação do ponto de alagamento, o qual matematicamente é caracterizado por:

$$\left[\frac{d U_c}{d \beta} \right] = 0 \quad U_D = \text{const.} \quad (8)$$

ou

$$\left[\frac{d U_D}{d \beta} \right] = 0 \quad U_c = \text{const.} \quad (9)$$

A combinação das equações 3, 7, 8 e 9 dá:

$$\left(\frac{U_D}{U_c} \right)_{\text{alag}} = \frac{2\beta^2}{(1-\beta)(1-2\beta)} \quad (10)$$

Esta equação torna possível o cálculo da taxa de retenção da fase dispersa correspondente ao alagamento para cada par de caudais das duas fases.

7 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Compararam-se os resultados experimentais com as correlações de Loutaty e Vignes [11] {generalizada por Perrut e Loutaty [15]}, e de Letan e Kehat [8] que estudaram colunas de pulverização com o sistema querosene/água (figs. 8 e 10).

Loutaty e Vignes [11] apresentam os seus resultados para $\beta < 10\%$ sob a forma:

$$V_r = 14,8 \exp(-4,0\beta) \quad (11)$$

e para 10%

$$\frac{V_r}{V_r^\infty} = 0,725 (1 - \beta) \quad (12)$$

Letan e Kehat [8] propõem a relação:

$$V_r = 9,1 \exp(-1,6\beta) \quad (13)$$

que seria válida em leito compacto e em leito disperso.

Não se verifica acordo entre a correlação 6 que propomos para leito disperso e as anteriores relações 11 e 13. Note-se, porém, que a equação 6 só se aplica convenientemente a valores de $9\% < \beta <$

< 35%; por outro lado, a equação 13 representa leito disperso e leito compacto e foi obtida para caudais de água (0 a 50 l/min) e querosene (5 a 40 l/min) muito superiores aos utilizados neste trabalho.

A correlação 7 proposta para leito compacto é formalmente análoga à apresentada por Loutaty e Vignes [11] para $\beta > 10\%$.

Perrut e Loutaty [15] generalizaram, num estudo efectuado sobre catorze pares de líquidos imiscíveis ou contendo um soluto em equilíbrio, a relação 12 sob a forma:

$$V_r = m(1 - \beta) \quad (14)$$

sendo m uma constante que depende apenas da razão das viscosidades das duas fases.

O valor de m determinado teoricamente ($m = 0,85$) difere substancialmente, no nosso caso, do valor experimental ($m = 0,655$).

A discrepância entre os dois valores pode, contudo, fazer-se assentar no seguinte:

— nas condições de trabalho, com velocidade de injeção da fase dispersa inferiores às que ocorriam com Loutaty e Vignes [11], o tamanho médio das gotas varia com U_D e está-se longe do pleno desenvolvimento do jacto em que o tamanho médio das gotas é apenas função do número de Eotvös (E_0) [14]; — para pequenos caudais de uma e outra fase ocorre coalescência no interior da coluna, o que acarreta um tamanho médio das gotas superior ao calculado a partir da ruptura do jacto.

AGRADECIMENTO

Agradecemos aos Senhores Prof. R. Guedes de Carvalho, Eng. João Rui Guedes de Carvalho, Eng. Eduardo Beira e Eng. Romualdo Salcedo a colaboração prestada no decorrer da realização deste trabalho.

NOMENCLATURA

d_{32}	— diâmetro médio de Sauter, mm
E_0	— número de Eotvös, $g \cdot \Delta\rho \cdot d^2/\sigma$
g	— aceleração da gravidade, cm/s^2
h_1	— altura de leito disperso na coluna, mm
U_D	— caudal da fase dispersa, cm^3/s
U_c	— caudal da fase contínua, cm^3/s
V_D	— velocidade de deslocamento da fase dispersa, cm/s

V_c	— velocidade de deslocamento da fase contínua, cm/s
V_r	— velocidade relativa das duas fases, cm/s
Ω	— secção recta da coluna, cm^2
$\rho_D; \rho_c$	— massa específica da fase dispersa e contínua, respectivamente, g/cm^3
μ_D, μ_c	— viscosidade da fase dispersa e contínua, respectivamente, poise
σ	— tensão interfacial, $dine/cm$
$\Delta\rho$	— $\rho_c - \rho_D$
γ	— retenção da fase dispersa em leito misto
β	— retenção da fase dispersa

BIBLIOGRAFIA

- [1] BAUERLE, G. L. e AHLERT, R. C., *Chim. Ind. (Paris)*, **101**, 2 (1969).
- [2] BLANDING, F. H. e ELGIN, J. C., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **38**, 305 (1942).
- [3] CHRISTIANSEN, R. M., «Ph. D. Thesis», Univ. Pennsylvania, Philadelphia, 1955.
- [4] DANION, K. G., ANGELO, J. B. e PARK, R. W., *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 813 (1966).
- [5] GRESKOVICH, E. J., BARTON, P. e HERSH, R. E., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **13**, 6 (1967).
- [6] KEHAT, E. e LETAN, R., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **7**, 3 (1968).
- [7] KEITH, F. W. e HIXSON, A. N., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 258 (1955).
- [8] LETAN, R. e KEHAT, E., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **13**, 3 (1967).
- [9] LETAN, R. e KEHAT, E., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **16**, 6 (1970).
- [10] LOUTATY, R., «Thèse», Univ. Nancy, 1968.
- [11] LOUTATY, R. e VIGNES, A., *Chim. Ind. (Paris)*, (*Génie Chim.*), **101**, 2 (1969).
- [12] LOUTATY, R., VIGNES, A. e LE GOFF, P., *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1795 (1969).
- [13] MUGELE, R. A. e EVANS, H. D., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1317 (1951).
- [14] PERRUT, M. e LOUTATY, R., *Chem. Eng. J.*, **3**, 286 (1972).
- [15] PERRUT, M. e LOUTATY, R., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 669 (1972).
- [16] PERRUT, M., LOUTATY, R. e LE GOFF, P., *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1541 (1973).

ABSTRACT

A study is presented for the hydrodynamics of a liquid-liquid spray column, Elgin type; where the kerosene drops rise discontinuously and countercurrently through water. Curves of dispersed phase holdup variation as function of the flow rates of the two phases are shown and the Sauter average diameter and median of drop diameter distribution are calculated for several pairs of flow rates. Correlations are proposed for slip velocity of drops, velocity of a single drop in a stationary water field and the holdup dispersed phase. These correlations are compared with equations presented by other authors.



CONDUTIBILIDADE DE MISTURAS DE ACETATOS FUNDIDOS ⁽¹⁾

1 — INTRODUÇÃO

Misturas binárias de acetatos alcalinos têm sido estudadas em termos da variação da condutibilidade com a temperatura [1, 2], na medida em que formam misturas vitrificáveis. Anteriormente a atenção fora dirigida, principalmente, para misturas de nitratos e para o cloreto de zinco fundido [3, 4]. Concretamente, BARTHOLOMEW [2] estudou duas misturas de acetatos de sódio e de lítio, com as composições molares 50/50 e 43/57.

Para sais fundidos e com base em numerosos resultados experimentais, tem-se verificado que a equação de Arrhenius não descreve os resultados da condutibilidade, particularmente para sais de ponto de fusão baixo e suas misturas. Para muitos líquidos, o comportamento torna-se arrheniano, a temperaturas elevadas.

Na zona que se situa entre a temperatura de vitrificação e o seu dobro tem-se mostrado muito mais útil o modelo do volume livre, devido a COHEN e TURNBULL [5], que fundamenta o transporte, à escala molecular, no movimento de moléculas ou lacunas com dimensões maiores que certo volume crítico, em consequência do rearranjo do volume livre.

Cohen e Turnbull, identificando as moléculas com esferas rígidas, obtiveram uma equação que relaciona a condutibilidade equivalente com o volume livre, v_f

$$\lambda = ga^*\mu T^{-1} \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \quad (1)$$

onde γv^* é o volume molecular, a^* aproximadamente igual ao diâmetro molecular, g um factor geométrico e μ a velocidade crítica das moléculas.

A dificuldade da aplicação directa desta equação consiste na ausência de uma expressão simples para traduzir o volume livre.

ANGELL [6], admitindo a existência de um estado vítreo caracterizado por uma temperatura, T_0 , abaixo da qual os fenómenos de transporte deixam de ter lugar, obteve uma expressão para o volume

Estuda-se a condutibilidade de misturas fundidas de acetatos de sódio e lítio e interpretam-se os resultados em termos da temperatura de vitrificação.

(1) Baseado no trabalho de estágio para a obtenção do grau de Licenciado em Química, e integrado no projecto LQ1.

livre, considerando-o como a expansão térmica acima de T_0 ,

$$v_f = \alpha \bar{v}_m (T - T_0) \quad (2)$$

onde α é o coeficiente da expansão térmica na zona $T - T_0$ e \bar{v}_m o volume molecular médio.

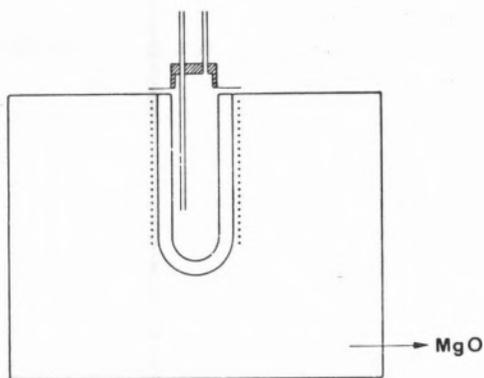


Fig. 1
Esquema da instalação

Uma vez que μ , a velocidade cinética das moléculas, pode ser dada por

$$\mu = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3),$$

virá para a condutibilidade:

$$\lambda = \frac{3kga^*}{m} T^{-\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{\gamma v^*}{\bar{v}_m (T - T_0)} \right) \quad (4)$$

Para analisar a influência da temperatura na condutibilidade, com base neste modelo pode escrever-se a equação 4 na forma:

$$\lambda = T^{-\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{K}{T - T_0} \right) \quad (5)$$

onde A , K e T_0 são constantes. No trabalho de Bartholomew foram estudadas duas misturas de diferente composição de acetatos de sódio e de

lítio. Pretende-se aqui alargar o estudo a misturas de outras composições com o objectivo de alargar a validade das conclusões.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Utilizámos acetato de lítio cristalizado com duas moléculas de água, BDH e acetato de sódio anidro Analar, que não foram submetidos a qualquer purificação.

Usaram-se três misturas, A, B e C respectivamente com 50, 40 e 25 % de acetato de sódio, em fracção molar.

Pesaram-se as quantidades calculadas dos sais, misturaram-se num almofariz e transferiram-se para um vaso cilíndrico de vidro, com 5 cm de diâmetro e 17 cm de altura. Este entrava numa fornalha termostatada e isolada com uma camada de 20 cm de óxido de magnésio. Procedia-se assim à fusão da mistura e à eliminação da água de cristalização. Durante este processo fazia-se borbulhar azoto. Na fig. 1 encontra-se um esquema da instalação.

Terminada a fusão, a tampa era substituída por outra, que servia de suporte aos eléctrodos (fig. 2)

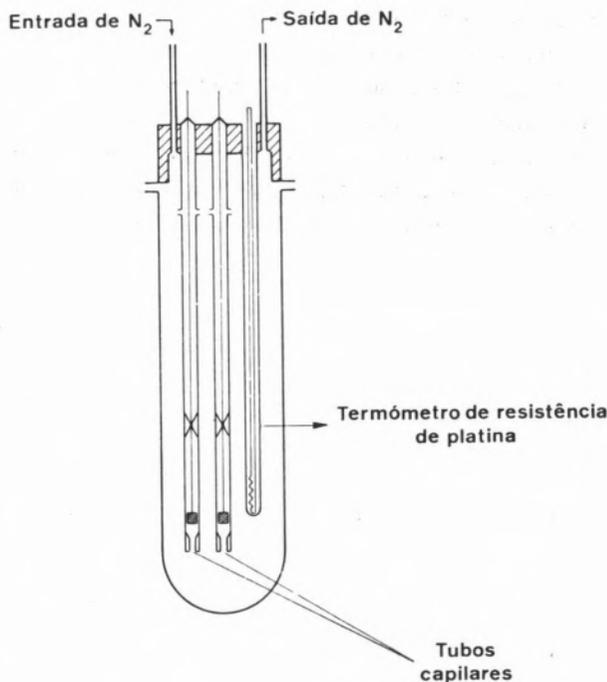


Fig. 2
Esquema da célula de condutibilidade

de platina brilhante, constituindo-se uma célula do tipo de imersão.

Sobre o fundido mantinha-se sempre uma atmosfera de azoto.

A constante da célula foi determinada com duas soluções de cloreto de potássio 1,5 e 2 M, tendo-se encontrado o valor $39,78 \text{ cm}^{-1}$, a 25°C . Não foi introduzida qualquer correcção por efeito da variação da temperatura, visto o cálculo ter mostrado ser inferior à precisão dos resultados.

As determinações de densidade foram feitas com uma balança de Mohr, com o vaso contendo o fundido, tapado por uma tampa com um orifício por onde passava o fio de suspensão do imersor, de forma a garantir-se a existência de atmosfera de azoto. A balança foi calibrada com água a 25°C ; para outras temperaturas introduziu-se a correcção devida à dilatação do imersor.

A temperatura do fundido foi determinada com um termómetro de resistência de platina, introduzido num tubo de vidro de paredes finas que mergulhava no fundido. O termómetro tinha uma resistência nominal de 100Ω e foi calibrado nos pontos de fusão e de ebulição da água.

Mediram-se as resistências dos fundidos com uma ponte de condutibilidade Wayne Kerr B 641, utilizando-se a sua frequência própria de 1592 Hz, excepção feita das experiências em que se estudou a influência da frequência no valor da resistência medida, tendo-se, neste caso, adaptado um gerador de frequência até 20 kHz. Neste caso não se utilizava a detecção directa da ponte, mas substituiu-se por um osciloscópio, depois de devidamente amplificado o sinal de saída. O estudo do efeito da

frequência foi efectuado, a duas temperaturas, com uma mistura equimolar dos sais.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

As densidades obtidas para as três misturas estudadas às diferentes temperaturas constam da Tabela 1. A variação é sensivelmente linear (fig. 3). As equações das rectas da forma $\rho = a + b t$, que traduzem essa linearidade, têm os coeficientes que figuram também na Tabela 1.

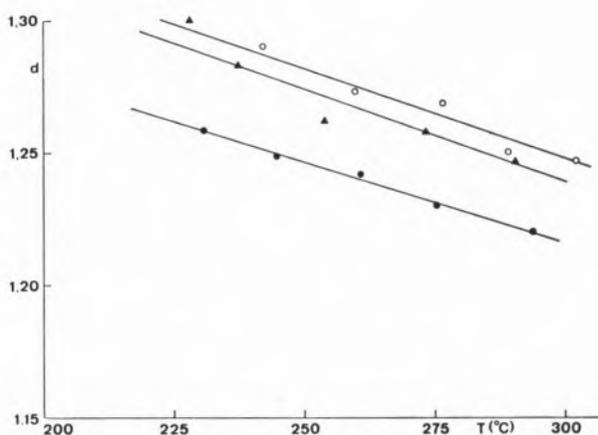


Fig. 3

Variação da densidade das misturas fundidas com a temperatura

Os valores das condutibilidades específicas e equivalentes, às diferentes temperaturas, são os que

Tabela I

Densidades dos fundidos

Mistura A		Mistura B		Mistura C	
t ($^\circ\text{C}$)		t ($^\circ\text{C}$)		t ($^\circ\text{C}$)	
228,0	1,300	230,6	1,258	242,1	1,290
237,3	1,283	244,8	1,249	259,9	1,273
253,7	1,262	260,9	1,242	276,5	1,269
273,2	1,258	275,2	1,230	289,2	1,250
290,0	1,246	293,8	1,220	302,2	1,247
a = 1,476		a = 1,39		a = 1,465	
b = $-8,0 \times 10^{-4}$		b = $-6,05 \times 10^{-4}$		b = $-7,27 \times 10^{-4}$	

Tabela II

Condutibilidades específicas e equivalentes

Mistura A			Mistura B			Mistura C		
t (°C)	$\chi \times 10^{-3}$	Λ	t (°C)	$\chi \times 10^{-3}$	Λ	t (°C)	$\chi \times 10^{-3}$	Λ
181,57	2,4750	0,1377	188,31	4,2843	0,2416	199,25	6,0784	0,3238
192,91	6,6715	0,3737	204,77	9,2457	0,5254	210,04	9,1792	0,4914
194,69	11,623	0,6518	213,42	16,110	0,9194	224,56	13,901	0,7491
205,69	14,627	0,8259	230,41	24,593	0,9379	227,92	15,653	0,8449
207,09	15,693	0,8869	239,53	32,377	1,871	248,91	25,599	1,395
228,76	29,877	1,711	243,42	38,899	2,253	259,11	37,434	2,050
237,87	40,894	2,356	255,14	45,266	2,636	278,54	54,228	2,997
242,08	41,729	2,410	264,55	59,670	3,491	287,32	64,869	3,600
253,62	60,637	3,528	275,64	72,014	4,237	306,82	83,749	4,692
261,95	73,469	4,298	286,54	86,895	5,140			
273,52	96,530	5,689	295,92	96,510	5,735			
285,53	115,83	6,880						

constam da Tabela II. As condutibilidades equivalentes foram calculadas pela expressão

$$\Lambda = \frac{\chi \bar{M}}{\rho}$$

onde \bar{M} é a massa do sal contendo um mole e ρ a densidade.

O gráfico da fig. 4 mostra que os resultados não correspondem a um comportamento arrheniano, como seria de esperar dadas as baixas temperaturas a que se trabalhou.

Não sendo, no entanto, a curvatura muito acentuada, calculou-se uma energia de activação média, obtendo-se os valores 169×10^2 , 152×10^2 e

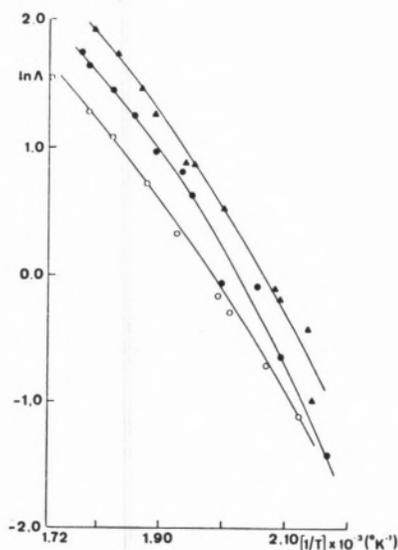


Fig. 4

Variação do logaritmo da condutibilidade equivalente com o inverso da temperatura

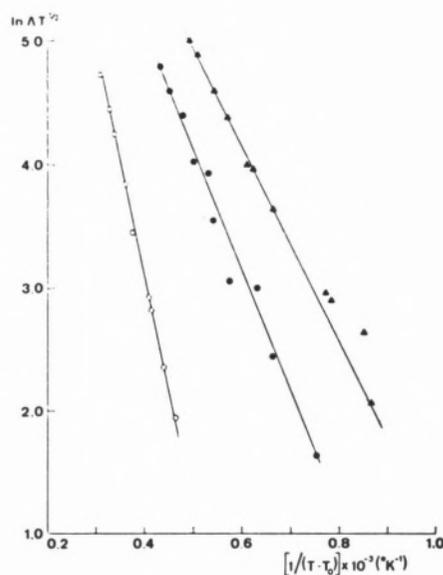


Fig. 5

Representação da equação 6

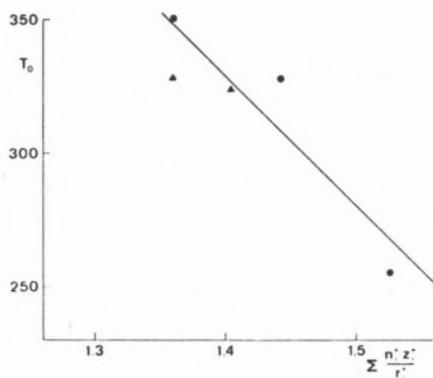


Fig. 6
Variação do parâmetro T_0 com a força catiónica média do fundido

$137 \times 10^2 \text{ cal.mole}^{-1}$, respectivamente para as três misturas A, B e C.

Tendo o ião lítio menores dimensões que o sódio seria de admitir uma maior facilidade de migração, se considerarmos uma atitude puramente mecanicista, devendo, portanto, haver outros factores a ter em consideração, como sejam as densidades de carga e a afinidade do ião acetato para os dois catiões.

Melhor descrição dos resultados é fornecida pela equação 5 desde que se obtenha o valor correcto de T_0 .

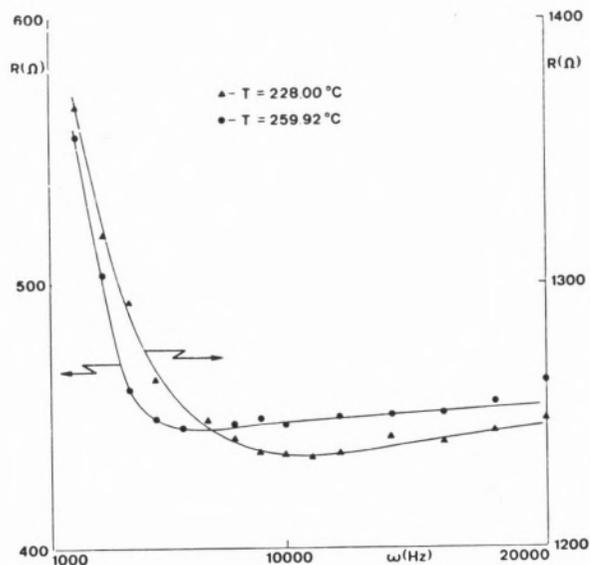


Fig. 7
Efeito da frequência sobre a resistência da mistura equimolar de acetato de sódio e lítio

Este foi calculado a partir da forma logarítmica da equação 5, com os termos convenientemente agrupados,

$$\ln \Lambda + \frac{1}{2} \ln T = \ln A - \frac{K}{T - T_0} \quad (6),$$

arbitrando sucessivos valores a T_0 e calculando os coeficientes da recta.

Adopta-se aquele que minimiza a quantidade $\alpha = \sum(|\Delta_i|/y_i)$ onde Δ_i são os desvios entre os valores experimentais, y_i , e os calculados, a partir da equação das rectas mais prováveis.

Para as misturas A, B e C obtiveram-se respectivamente 350,7, 328,9 e 255,7 °K.

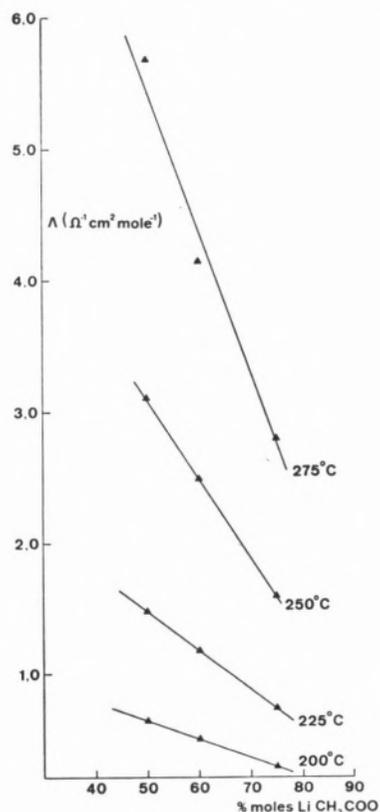


Fig. 8
Variação da condutibilidade equivalente com a composição da mistura a quatro temperaturas

Na fig. 5 representa-se o primeiro membro da equação 6 em função de $1/(T - T_0)$. A linearidade é perfeita, o que mostra que o modelo descreve o fenómeno.

O valor correspondente à mistura equimolecular não coincide exactamente com o de BARTHOLOMEW [2]; no entanto a sua mistura com 43 % de sal de sódio tem um T_0 muito próximo do que obtivemos para a mistura com 40 %. A variação dos valores de T_0 dá-se, de qualquer forma, no mesmo sentido, pois a nossa mistura — muito mais pobre em sódio (25 %) — tem um valor bastante mais baixo. Se atendermos à definição de força iónica média introduzida por ANGELL [7] obtém-se o gráfico da fig. 6 que, embora não apresente uma completa linearidade, como este autor obteve nas misturas de nitratos, é suficientemente regular para substanciar a validade do conceito.

Estudou-se, finalmente, a variação da resistência das soluções em função da frequência, para a mistura equimolar dos dois sais, a duas temperaturas.

Na fig. 7 apresentam-se os resultados. A resistência diminui em ambos os casos, à medida que a frequência aumenta, até cerca de 6000 Hz e, a partir daí, há um pequeno aumento de resistência, não muito acentuado. Seria de esperar o aparecimento de um patamar que não se verifica. Parece haver sobreposição de dois efeitos, um que predomina na zona inicial, bem conhecido nos sais fundidos, e outro que corresponde a uma diminuição de mobilidade em face da rápida variação dos campos e que se torna sensível quando o outro desaparece.

O último aspecto considerado foi o da variação da condutibilidade com a concentração. A partir dos valores da Tabela II fizeram-se interpolações gráficas

para quatro temperaturas, dentro do intervalo comum. Os resultados estão representados na fig. 8. Tanto quanto se pode concluir com os valores correspondentes a três misturas e para as quatro temperaturas consideradas, a variação é linear, indicando um comportamento ideal, pelo menos neste intervalo de concentrações, onde não há que esperar qualquer ponto singular.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HAZLEWOOD, F. J., RHODES, E. e UBBELOHDE, A. R., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3101 (1966).
- [2] BARTHOLOMEW, R. F., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2507 (1970).
- [3] MOYNIHAN, C. T., SMALLEY, C. R., ANGELL, C. A. e SARE, E. J., *J. Phys. Chem.*, **73**, 2287 (1969).
- [4] EASTEAL, A. J. e ANGELL, C. A., *J. Phys. Chem.*, **74**, 3987 (1970).
- [5] COHEN, M. H. e TURNBULL, D., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
- [6] ANGELL, C. A., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2793 (1966).
- [7] ANGELL, C. A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 1917 (1964).

ABSTRACT

The conductivity of mixtures of molten sodium and lithium acetates was studied and the results discussed in terms of the glass temperature.

LUÍS ALCÁCER

MARIA R. BARBOSA

Laboratório de Física e Energia Nucleares
Sacavém — Portugal

RUI A. ALMEIDA

MÁRIO F. MARZAGÃO

Laboratório de Química-Física
Instituto Superior Técnico
Lisbon — Portugal



ON THE PREPARATION OF ION-SELECTIVE ELECTRODES

Four types of ion-selective electrodes were designed and tested for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ and UO_2^{2+} in the range 10^{-1} — 10^{-6} M. Pressed pellet membranes based on silver sulfide were used for the Cu^{2+} and Pb^{2+} ion sensors. Copper sulfide-silver sulfide, a silver dithiolate-silver salt, and $\text{UO}_2[\text{TCNQ}]_2$ were used as electroactive materials in plastified graphite electrodes. For UO_2^{2+} electrodes a liquid membrane was also tested.

1 — INTRODUCTION

One of the most significant advances in analytical chemistry in recent years has been the development of ion-sensors, particularly the solid-state and liquid-membrane ion-selective electrodes.

Those devices, capable of measuring ion activities, can also be used to determine total free ion concentrations through methods such as titration and ionic strength buffering. Measurements are rapid (the response time being of order of 10^{-2} s to 2 minutes) nondestructive, easy and requiring simple equipment.

The possibility of making electrodes of any size and shape and the increasing number of species that can be detected has made this tool of great interest in fields such as biochemistry, geological prospecting, oceanography and water pollution.

The main limitations concern accuracy, particularly over long periods and uncertainty associated with the definition of ion activity.

Easy construction and the idea that an ion-selective electrode can be made for almost any ionic species encouraged us to look for the possibilities of developing our own devices using old and new materials and try to develop a UO_2^{2+} ion sensor which would be of great interest in the nuclear field.

2 — THE IDEAL NERNST ELECTRODE

The crucial part of an ion selective electrode is a sensing membrane which allows only the ion of interest to pass from the sample solution at the outer membrane surface to an internal solution in contact with the inner membrane surface. This solution contains an activity of the ion, which is not significantly affected by the negligible amount of ions that cross the membrane and is therefore considered constant.

It works on the basis that changes in the membrane potential develop, when placed in the sample solution. This is due to a momentary flux of ions across the membrane, in the direction of the solution containing the lower activity of the mobile ion. The final potential is established when equilibrium is attained preventing further net movement of ions.

These changes in the membrane potential can be measured with a high impedance voltmeter or poten-

tiometer connected across an appropriate reference electrode, in contact with the inner solution, and an external reference electrode in contact with the sample solution through a salt bridge.

The measured potential is given by the Nernst equation

$$E = E_0 + \frac{2.3 RT}{zF} \log A \quad (1)$$

where E is the potential in millivolts. The constant E_0 depends on the particular choice of reference electrodes used, on the ion activity of the inner solution and on the liquid junction. RT/F is the Nernst factor which multiplied by 2.3 gives 59.16 mV at 25 °C. z is the charge of the ion and A the sample solution activity of the ion to which the membrane is permeable.

In a medium of constant ionic strength the actual value of the activity coefficient needs not be known, since it is constant throughout the various experiments and can be included in E_0 , when calibrations are made.

3 — LIQUID MEMBRANE AND SOLID-STATE ELECTRODES

In a liquid membrane electrode, ion exchange can take place between the sample solution and an ion-site in an organic phase insoluble in water. The site group must be capable of going into rapid ion exchange equilibrium with the ion of interest. Selectivity requires that the ion-site forms a more stable complex with the ion to be detected than with any potentially interfering ion in the sample solution.

The empirical equation [1]

$$E = E_0 + \frac{2.3 RT}{z_A F} \log \left[A + \sum_i K_i B_i^{z_B/z_A} \right] \quad (2)$$

is usually considered. In this equation, K_i are selectivity constants, A and B_i being the activities of the sought-for ion and interfering ions, respectively. In order to have a good selectivity the term containing the interfering ion activities must be negligible compared to A .

In the solid state devices, the electroactive material which constitutes the membrane has to be a good ionic conductor, chemically inert in the sample solution and of low solubility.

Solid state membranes are usually very selective due to the restriction to the movement of all ions except the one to be detected. Conduction is due to a lattice defect mechanism in which a mobile ion adjacent to a vacancy moves into it, this being the right size and shape. All other ions are unable to move and cannot contribute to the process.

Silver sulfide being a low resistance ionic conductor in which the silver ions are the mobile species is an ideal electroactive material. In fact it has a very low solubility product, an excellent chemical resistance and it is easily shaped into pressed pellets with good mechanical properties.

By itself, it can be used to detect silver according to the Nernst equation or to measure sulfide activities in agreement with the equation

$$E = E_0' - \frac{2.3 RT}{2F} \log A_{S^{2-}} \quad (3)$$

where

$$E_0' = E_0 + \frac{2.3 RT}{2F} \log K_{sp} \quad (4)$$

which is obtained from the Nernst equation introducing the solubility product.

It can also be used as a matrix material for other metal sulfides, to make membranes sensitive to the corresponding metal ion. The concentration of silver sulfide in the matrix has to provide good silver ion conducting pathways.

In solutions containing no silver ions the mixed membranes have a Nernstian behaviour determined by the two solubility products

$$(A_{Ag^+})^2 \cdot A_{S^{2-}} = K_{sp(Ag_2S)} \quad (5)$$

$$A_{M^{2+}} \cdot A_{S^{2-}} = K_{sp(MS)} \quad (6)$$

from which

$$A_{Ag^+} = \left[\frac{K_{sp(Ag_2S)}}{K_{sp(MS)}} M^{2+} \right]^{1/2} \quad (7)$$

to be introduced into the Nernst equation giving

$$E = E_0' + \frac{2.3 RT}{2F} \log A_{M^{2+}} \quad (8)$$

The solubility product of the metal sulfide must be much larger than the solubility product of silver sulfide in order to have Ag_2S present at the electroactive surface, but it has to be sufficiently small for the metal ion activity in the sample solution due to the solubility of MS to be negligible, relative to the level expected in the sample.

Liquid and solid state membranes can be used in conjunction with materials, such as graphite, which do not take any part in establishing the measured potential, merely acting as inert electron donors or acceptors.

Liquid membranes can be impregnated into graphite electrodes giving very resistant and reliable devices. Graphite can be hydrophobised with water insoluble organic liquids, teflon or other polymers and the solid electroactive material can be deposited on the graphite surface or incorporated in a graphite body, making a large variety of ion-sensors.

4 — EXPERIMENTAL

4.1 — APPARATUS

The ion selective electrodes described in this study were used in connection with Radiometer potentiometers type PHM 4d.

Commercial saturated calomel electrodes (Radiometer and Beckmann) were used as reference electrodes except with silver nitrate test solutions in which case we preferred silver-silver chloride electrodes [2] in a $AgNO_3$ 0.1M/ KNO_3 1M solution connected to the test solution via a salt bridge.

This arrangement was shown to give similar results but better response times for the silver ion electrodes, when compared to other arrangements, namely the calomel reference and silver/silver chloride/sodium or potassium chloride systems.

A commercial Select-Ion Beckmann 39 612- Cu^{2+} electrode was used for comparison purposes.

All measurements were carried out in vessels thermostated at 25 °C with Corala ultra-thermostats type KLZ 42.60-2-160D.

4.2 — REAGENTS

Chemicals of analytical grade (Merck and BDH) were used without further purification.

Series of standard solutions were prepared by suitable dilution of stock solutions, keeping the ionic strength at 0.1 M by addition of appropriate volumes of 1 M potassium nitrate solution. All solutions were prepared from water which had been both deionized and distilled. Stock solutions were kept in polyethylene bottles and the silver nitrate ones were protected against light. Titrations vs. EDTA performed to assure the correct titres.

4.3 — PREPARATION OF MEMBRANE RAW MATERIALS

The metal sulfides were prepared by two methods:

- i) Precipitation by bubbling hydrogen sulfide through an aqueous solution of lead, silver or copper (II) nitrate to precipitate PbS , Ag_2S or CuS respectively, in a way similar to that described as precipitate IV in reference 3.
- ii) By a direct method [4] involving the reaction of the appropriate metal powder with sulfur to produce the metal sulfide. The reaction takes place in a furnace at 500 °C and in an atmosphere of hydrogen sulfide. The lead and copper precipitates were obtained from a mixture in a molar ratio 1:1 and the silver sulfide in a molar ratio 2:1.

A silver salt of the silver complex of maleonitriledithiolene with the formula $Ag_2[Ag_2 S_4 C_4 (CN)_4]$ was used as a silver electroactive material. This complex salt was prepared in the dark and as described in reference 5. It was used on the basis of our knowledge of its high ionic conductivity and low solubility [6].

The UO_2^{2+} electroactive solid material based on tetracyanoquinodimethane (TCNQ) [7, 8] was prepared by adding an aqueous solution of LiTCNQ to an aqueous solution of $UO_2(NO_3)_2$ in excess. The green solid, of formula $UO_2[TCQN]_2$ was collected on a filter and dried in a vacuum desiccator.

The UO_2^{2+} liquid membrane was prepared as follows [9]: Alamine'336 (Tricaprylyl Tertiary Amine from Kankakee, Illinois) in petroleum ether 0.1 M

containing 3.5% isodecanol is added to a UO_2SO_4 water solution with a concentration of 1 gdm^{-3} in UO_2^{2+} and a pH in the range 1-2.

The UO_2^{2+} saturated organic phase is obtained after successive extractions in a separating funnel (until the yellow colour remains in the aqueous phase).

4.4 — PREPARATION OF ELECTRODES

Four types of ion-selective electrodes were prepared. The first one being of the silver sulfide pressed pellet type [4] and the other three using graphite as a support [3, 10, 11].

Type A — Pressed pellet membranes based on silver sulfide: Those electrodes were prepared from mixtures containing 70% silver sulfide and 30% copper or lead sulfide. The sulfides were grinded, and pellets, 13 mm in diameter and 1 mm thick, were obtained by pressing the powder in a press to about 10 tons cm^{-2} .

Those pellets were then mounted on teflon rods as shown in fig. 1a. The teflon rods were heated at about 100°C in an oven and the pellets introduced in the right place exerting a slight pressure. After cooling, the pellets were properly tight. The electrical contacts were made by a stainless steel rod pressing against a silver spot in the inside surface of the pellet with the aid of a spring. The silver spots were easily obtained by adding a small amount of silver powder to the sulfide mixture previously inserted in the dye as the pellets were pressed.

Type B — Plastified graphite: In those electrodes, fig. 1b, the electroactive materials were deposited on plastified graphite rods. These rods were prepared as follows: graphite rods with the final shape (13 mm diameter and 25 mm long) were degassed overnight in a vacuum chamber and then immersed in a monomer mixture (36% acrylonitrile, 54% styrene and 10% carbon tetrachloride). Those rods were then carefully wrapped in aluminum foil and packed in plastic bags, to prevent evaporation of the monomer mixture, and placed in the chamber of a 10 000 Curie gamma irradiator for 8 hours. Radiation polymerizes the monomer mixture leaving the graphite pores filled with polymer and therefore preventing the penetration of solution

into the body of the electrode. Those rods were then mounted on teflon stems as described for the pellets, the stainless steel rod was screwed into the graphite body and the electroactive material was rubbed into the surface and polished.

In the case of the Cu^{2+} electrode the electroactive material used was a mixture of silver sulfide and copper sulfide (70%, 30%). For the electrodes based on silver/silver-maleonitriledithiolate the electroactive material was the salt itself properly grinded and dried.

Type C — Pressed graphite-teflon tablets: The UO_2^{2+} electrodes were prepared by pressing a mixture of graphite-teflon powder and $\text{UO}_2[\text{TCNQ}]_2$. The copper electrodes were prepared by rubbing the silver sulfide-copper sulfide mixture over the compressed graphite-teflon pellet.

Type D — Liquid membrane: The liquid membrane, UO_2^{2+} electrodes were prepared by impregnating graphite rods, fig. 1b, with the alamine- UO_2^{2+} complex in the way described for the plastification of graphite.

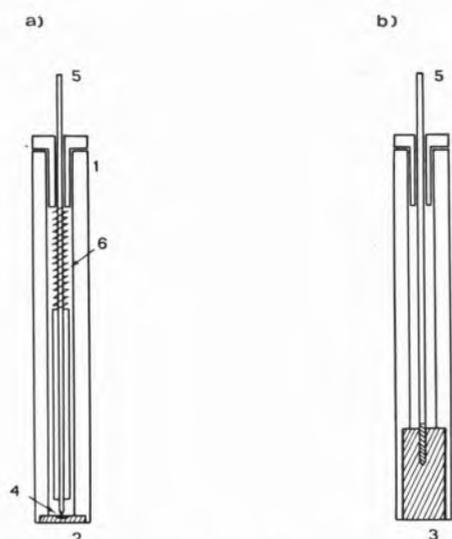


Fig. 1

Ion-selective electrodes: a) pressed pellet type; b) plastified graphite or liquid membrane type. 1 — teflon body; 2 — pellet; 3 — graphite rod; 4 — silver spot; 5 — stainless steel rod; 6 — spring

While not in use, the electrodes were generally stored in distilled water, but similar results were obtained for electrodes kept in air. For the UO_2^{2+}

type D electrodes, however, the results reported in this paper were obtained for devices stored in the alamine- UO_2^{2+} saturated organic solution and then placed in distilled water for 15 minutes before use.

5 — RESULTS

Electrodes of the various types were tested in magnetically stirred standard solutions over the range $10^{-1} - 10^{-6}$ M in the particular metal ion, at constant ionic strength of 0.1 M.

The measured potentials were plotted on potential vs. pM ($-\log [M^{z+}]$) graphs according to equation

$$E = E_0' - \frac{59.16}{z} \text{ pM} \quad (9)$$

Saturated calomel electrodes were used as reference except for the silver ion-sensors, for which an AgCl/Ag electrode was used.

Detailed results are given below.

5.1 — COPPER (II) ELECTRODES

Series of copper (II) electrodes of types A, B and C were tested giving good characteristics, in general with response times of a few seconds. Potential vs. pCu plots are shown in fig. 2 and slopes and E_0' values are listed on Table 1 for some of the devices tested.

All electrodes display nernstian behaviour over the $10^{-1} - 10^{-5}$ M range with slopes from -29.30 mV to -26.74 mV, close to the theoretical value of

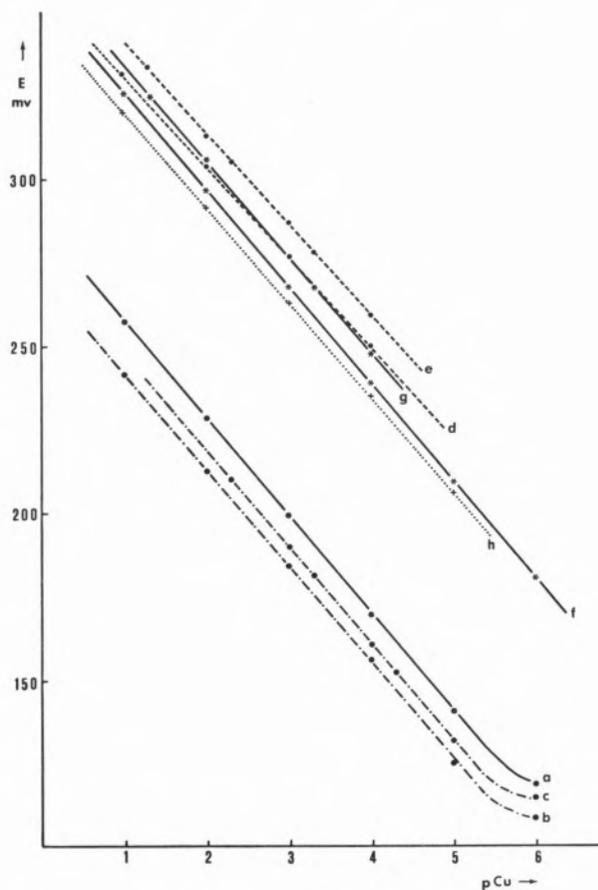


Fig. 2

Potential vs. pCu plots for the Cu(II) electrodes: a) Cu A 1; b) Cu A 4; c) Cu A 4, five months later; d) Cu B 2; e) Cu B 2, five months later; f) Cu B 3; g) Cu B 3, five months later; h) Cu C 6

-29.60 mV. Tests made five months apart show that, in general, the slope is maintained within less than 0.5 mV but E_0' values drift up to 10 mV in some cases, demonstrating the need of periodic calibration.

Table 1

Copper(II) electrodes

	Cu A 1	Cu A 4		Cu B 3		Cu B 2		Cu C 6
		initial	5 months later	initial	5 months later	initial	5 months later	
slope	-29.30	-28.87	-28.97	-29.07	-28.67	-26.74	-27.10	-28.41
E_0'	287.28	270.47	276.66	354.99	362.67	357.30	367.30	348.41

The loss of nernstian response below 10^{-5} M was a characteristic of most electrodes at least for non-buffered solutions, which should not indeed be used as standards below this range [12].

E_0' values for types B and C are close, what could be expected since the electrical contacts are graphite-stainless steel in both cases.

The selectivity of these electrodes was tested in solutions containing different metal ion species such as Ni(II) and Pb(II) at various concentrations. No interferences were detected except in the presence of Cl^- and acetate ion, certainly due to precipitation of silver chloride or complexation, respectively, at the membrane surface.

5.2 — LEAD(II) ELECTRODES

Only type A lead(II) electrodes were tested and some results are displayed on fig. 3 and Table 2.

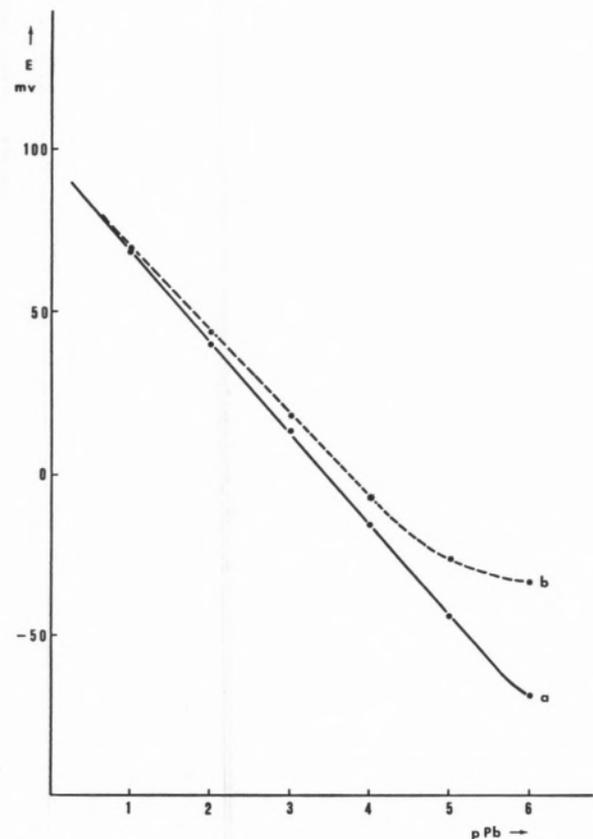


Fig. 3
Potential vs. pPb plots for the Pb(II) electrodes: a) Pb A 2;
b) Pb A 6

Table 2

Lead (II) electrodes

	Pb A 2	Pb A 6
slope	-28.00	-25.51
E_0'	96.20	94.40

Response times are longer than for the copper(II) electrodes but still within the range of a few seconds. Response is still nernstian but with a slope lower than the theoretical one. Similar selectivity tests indicate that ion species such as Ni(II) and Cu(II) do not interfere but interferences due to Cl^- and acetate are still more pronounced than for the copper(II) electrodes.

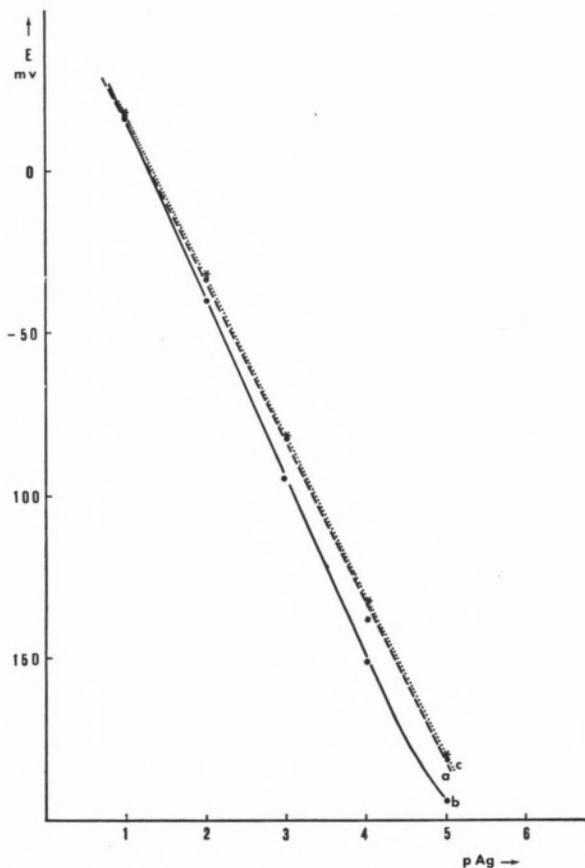


Fig. 4
Potential vs. pAg plots for the Ag electrodes: a) Ag B 1;
b) Ag B 2; c) Ag B 3.

5.3 — SILVER ELECTRODES

The silver-ion selective electrodes based on the silver-maleonitriledithiolate silver salt are in general very reproducible and stable but slopes range from ≈ -50 to -55 mV, therefore lower than nernstian (-59.16 mV). Results obtained with a AgCl/Ag reference electrode are shown in fig. 4 and Table 3. No interferences were detected for cationic species but they were found for chloride, iodide and sulfide ions. This high cationic selectivity is certainly due to the stability of the silver complex and its very low solubility product.

5.4 — URANYL ELECTRODES

Two types of uranyl ion-sensors were tested. The type C, UO_2^{2+} electrodes, based on UO_2 [TCNQ] $_2$ have very good reproducibility and good nernstian

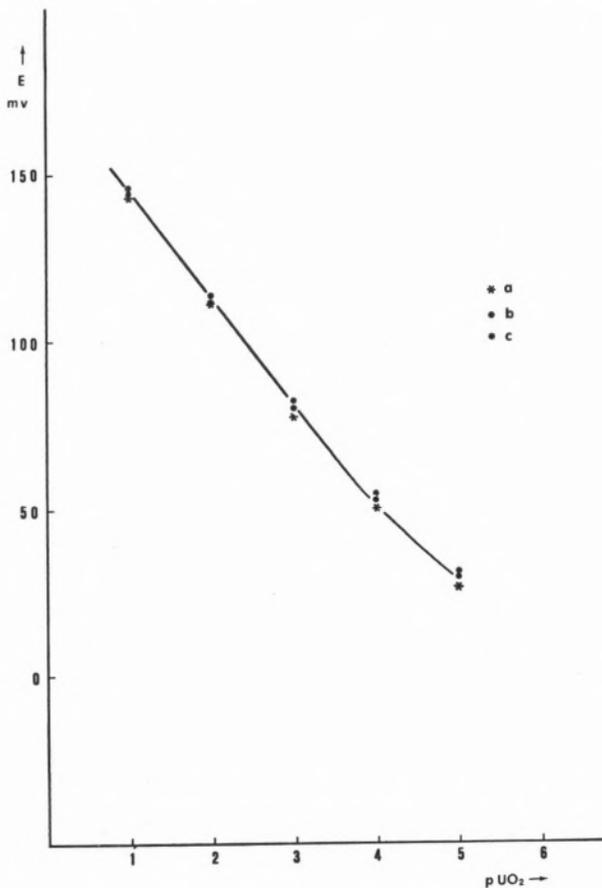


Fig. 5

Potential vs. $p\text{UO}_2$ plots for electrodes: a) UO_2 C 15; b) UO_2 C 16; c) UO_2 C 17

Table 3

Silver electrodes

	Ag B 1	Ag B 2	Ag B 3
slope	-49.88	-53.27	-49.70
E_0'	65.76	64.85	66.50

behaviour. About twenty electrodes of this type were tested with similar results. Fig. 5 shows the behaviour of three of them, which display almost superimposed data, Table 4.

A dozen of liquid membrane, type D electrodes was tested as well. The alamine- UO_2^{2+} liquid membrane was either incorporated on graphite-*teflon* compressed pellets as in electrode $\text{UO}_2\text{D}5$ or supported on graphite rods as in electrodes

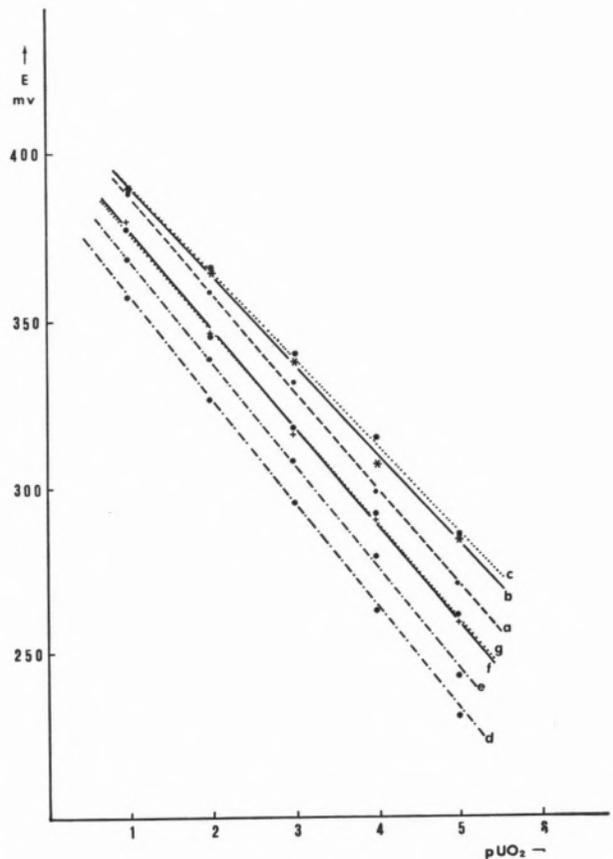


Fig. 6

Potential vs. $p\text{UO}_2$ plots for electrodes: a) $\text{UO}_2\text{D}5$; b) $\text{UO}_2\text{D}6$; c) $\text{UO}_2\text{D}6$, six days later; d) $\text{UO}_2\text{D}7$; e) $\text{UO}_2\text{D}7$, six days later; f) $\text{UO}_2\text{D}10$; g) $\text{UO}_2\text{D}10$, six days later

Table 4

Uranyl electrodes, type C

	UO ₂ C 15	UO ₂ C 16	UO ₂ C 17
slope	- 33.27	- 30.59	- 30.31
E ₀ '	180.35	173.78	173.70

UO₂D6, 7 and 10. Fig. 6 shows the behaviour of electrodes of this type. Results obtained on freshly prepared electrodes and on the same electrodes six days later, show that they keep linear response and slope but in some cases a drift in the E₀' value is observed. Table 5 displays the obtained values of slopes and E₀' for the above mentioned electrodes.

Both types of electrodes deteriorate rapidly and therefore can only be used with confidence after recent calibration with solutions containing the same ionic species as the unknowns to avoid interferences which seem to be common in these cases. We did not attempt a detailed study on selectivity but our preliminary experiments indicate that some problems are to be expected.

Response times were less than one minute for concentrations above 10⁻³ M increasing to about three minutes as concentrations were lowered to 10⁻⁶ M.

6 — CONCLUSION

Ion-selective electrodes based on insoluble, stable and good ionic conductors at room temperature, such as silver sulfide or the silver-dithiolate salt are normally very reliable.

There is not, as yet, a complete understanding of the processes involved, particularly those occurring at the membrane surface, but the state of the art enables us to say that electrodes based on such materials can easily be made without much cost in any moderately equipped laboratory.

The fact that no particular internal reference is needed in the devices described, can easily be explained by assuming that the electrical contact between the internal membrane surface and the silver spot in the case of the electrodes based on silver sulfide acts as an internal solid state reference electrode.

As for graphite electrodes we still have a constant activity of the particular ion in the vicinity of the stainless steel electrical contact. For this contact to behave as an internal reference, we have to assume however, that the free electrons of the conducting graphite play a role in the process.

Thinking of the importance of conducting electrons in electrode processes, TCNQ salts would be ideal materials since they are electronic semiconductors with the possibility of easy ionic exchange and complexes of almost any cation can be made. Unfortunately they are not insoluble enough, what limits the range of linear response.

A promising possibility is to insolubilize these materials by incorporation in inert polymer matrices. Organic semiconductors and semiconducting polymers are undoubtedly a field to explore since a large variety of inorganic and organic positive and negative ions can be combined in those systems. Our results on the uranyl ion-sensors, although not yet of great interest to the analytical chemist, are undoubtedly promising as a starting point in the search for a reliable electroactive material to be used in an ion-sensitive device for UO₂²⁺.

Table 5

Uranyl electrodes, type D

	UO ₂ D 5	UO ₂ D 6		UO ₂ D 7		UO ₂ D 10	
		initial	6 days later	initial	6 days later	initial	6 days later
slope	- 29.70	- 26.27	- 26.83	- 31.83	- 31.38	- 29.88	- 28.65
E ₀ '	418.50	417.81	417.15	389.55	401.54	407.64	404.63

ACKNOWLEDGMENT

The authors are indebted to Professor Fraústo da Silva for many constructive ideas and helpful discussions, to Mr. M. Ruand Coimbra for his help in some of the laboratory work and to Dr. J. Ruzicka for his kind supply of some graphite-teflon.

REFERENCES

- [1] ROSS JR., J. W., «Solid-State and Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes», Proc. NBS Symposium, NBS Publication, Richard A. Durst, Washington, D. C., 1969, p. 57.
- [2] BROWN, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 646 (1934).
- [3] HANSEN, E. H., LAMN, C. G. and RUZICKA, J., *Anal. Chim. Acta*, **59**, 403 (1972).
- [4] HIRATA, H. and HIGASHIYAMA, K., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 415 (1971).
- [5] WERNET, H., «Ph. D. Thesis», Darmstadt, 1970.
- [6] ALCÁCER, L., HENRIQUES, R. and LOPES, J. G., to be published.
- [7] MELBY, L. R., HARDER, R. J., HERTLER, W. R., MAHLER, W., BENSON, R. E. and MOCHEL, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
- [8] SHARP, M. and JOHANSSON, G., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 13 (1971).
- [9] CLEGG, J. W. and FOLEY, D., «Uranium Ore Processing», Addison-Wesley P., Reading, Mass., 1958.
- [10] RUZICKA, J. and LAMN, C. G., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 1 (1971).
- [11] RUZICKA, J., *Anal. Chim. Acta*, **53**, 1 (1971).
- [12] BLUM, R. and FOG, H. M., *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 485 (1972).

RESUMO

Construíram-se e ensaiaram-se quatro tipos de eléctrodos selectivos para Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ e UO_2^{2+} na gama de 10^{-1} — 10^{-6} M. Para os eléctrodos de Cu^{2+} e Pb^{2+} usaram-se membranas de pastilha baseadas em sulfureto de prata. Como materiais electro-activos em eléctrodos de grafite plastificada usaram-se misturas de sulfureto de cobre-sulfureto de prata, um sal de prata, de um ditiolato de $\text{UO}_2[\text{TCNQ}]$. Para o ião UO_2^{2+} também foi testada uma membrana líquida.



VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES MUITO CONCENTRADAS DE NITRATO DE LÍTIO ⁽¹⁾

Estudou-se a densidade e a viscosidade de soluções muito concentradas de nitrato de lítio, a várias temperaturas, interpretando-se os resultados em termos de teoria da formação do estado vítreo e do volume livre.

1 — INTRODUÇÃO

As propriedades de transporte dependem fortemente da temperatura. No caso da viscosidade esta dependência é bem marcada, mas para soluções electrolíticas não se dispõe da forma geral da equação $\eta = f(T)$.

Reconhece-se uma certa analogia entre os coeficientes da temperatura para a fluidez e para a condutibilidade

$$\alpha = \frac{1}{\varnothing} \frac{d\varnothing}{dt} \quad e \quad \beta = \frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt}$$

que resultaria da validade da regra de Walden. Este facto tem sido estudado frequentemente.

Os tratamentos teóricos relativos a soluções electrolíticas concentradas são muito mais próximos dos sais fundidos do que das soluções diluídas. Os sais fundidos são tratados como líquidos puros.

Existem várias equações empíricas para traduzir o efeito da temperatura sobre a viscosidade dos líquidos puros, que podem servir de base para o estudo de soluções concentradas.

A equação de ANDRADE [1]

$$\eta = A \exp \frac{b}{T} \quad , \quad (1)$$

em que A e b são constantes, é uma forma particular da equação de Arrhenius

$$\eta = A \exp \frac{-E}{RT} \quad (2)$$

Estas equações aplicadas a soluções concentradas nem sempre conduzem a resultados satisfatórios. MILLER e DORAN [2] estudaram, no intervalo 2-10 M, soluções de NaSCN, NaClO₄ e NaI e não encontraram comportamento arrheniano. GOPAL [3] verificou este comportamento em soluções muito concentradas de sais de potássio, ao contrário do que sucedia com o sulfato de magnésio e o acetato de potássio. Para sais fundidos, a temperaturas elevadas, a equação 2 é verificada com frequência.

O facto de a energia de activação a pressão constante não ser independente da temperatura constitui

(1) Baseado no trabalho de estágio para obtenção do grau de Licenciado em Química.

uma primeira explicação para os desvios encontrados. Também a teoria das velocidades absolutas de Eyring prevê a existência duma dependência com a temperatura, incluída num termo diferente do da energia de activação.

COHEN e TURNBULL [4] introduziram o conceito de volume livre como condicionador dos processos de transporte que tinham lugar em resultado da sua redistribuição.

Um significado importante desta teoria reside na circunstância de ser capaz de interpretar os fenómenos que ocorrem na zona de transição vítrea que muitos líquidos apresentam.

MACEDO e LITOVITZ [5] estabeleceram uma teoria híbrida com os resultados da teoria das velocidades absolutas e do volume livre, entrando com os dois factores — volume e energia. No caso da viscosidade ter-se-ia

$$\eta_0 = A \exp \left(\frac{E_v^*}{RT} + \frac{\gamma v_0}{v_f} \right) \quad (3)$$

onde

E_v — energia de activação a volume constante

γ — constante

v_0 — volume efectivo

v_f — volume livre total

Equações empíricas como a de Williams, Landel e Ferry [6]

$$\eta = A \exp \frac{\gamma v_0}{v_f} \quad (4)$$

são aproximações da anterior, supondo-se que o termo da energia é muito inferior ao correspondente ao do volume livre.

Embora a equação híbrida tenha sido bem sucedida para descrever muitas experiências, a teoria do volume livre aplica-se melhor ao tratamento dos processos de transporte nos sais fundidos, a baixas temperaturas, como concluiu ANGELL [7] que utilizou a expressão

$$\varnothing = AT^{-\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{K}{T - T_0} \right) \quad (5)$$

onde T_0 corresponde à temperatura experimental do aparecimento do estado vítreo.

Este parâmetro reflecte a estrutura do fundido pois

depende da intensidade do campo electrostático dos constituintes.

Em misturas, as modificações de T_0 com a composição estariam na base das variações das propriedades de transporte.

As soluções muito concentradas podem considerar-se semelhantes aos sais fundidos e admite-se que há uma concentração para a qual se tem um estado vítreo. Essa concentração depende da temperatura.

Pode-se, então, falar de um estado análogo, caracterizado por T_0 , mas obtido pelo aumento de concentração, em que o movimento se torna impossível por ausência do volume livre.

Em termos quantitativos ter-se-á:

$$T_0(N) = QN + T_0(N = 0) \quad (6)$$

Associando as equações 5 e 6 obtém-se

$$\varnothing = AT^{-\frac{1}{2}} \exp \frac{-K}{Q(N_0 - N)} \quad (7)$$

onde N representa a concentração e Q e K são constantes.

Temos assim um modelo para as propriedades de transporte de soluções electrolíticas concentradas, tendo em conta os efeitos da temperatura e da concentração.

Esta interpretação contém uma informação na região de sobreaquecimento metaestável dos líquidos.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se nitrato de lítio AnalaR, cristalizado com uma molécula de água, que não sofreu qualquer purificação. Uma vez fundido, a temperatura não superior a 80 °C para não haver perda de água, obtém-se uma solução a 50 % (percentagem molar). A partir do sal cristalizado, foram preparadas, por pesagem, soluções a 25 % e 10 % de nitrato de lítio.

Utilizou-se água de condutibilidade que foi obtida passando por duas colunas trocadoras de iões (uma aniónica e outra catiónica) e por fim destilada em presença de permanganato de potássio alcalino, em corrente de azoto.

Todas as soluções foram filtradas por uma placa porosa de vidro, com poro de 150-200 μm , durante o enchimento dos viscosímetros.

Utilizaram-se dois viscosímetros tipo Ubbelohde, em vidro pyrex, com capilares de 0,8 e 0,5 mm de diâmetro, conforme a viscosidade das soluções, de forma a obter tempos de escoamento razoáveis. Desprezando o efeito da tensão superficial, a viscosidade das soluções está relacionada com o tempo de escoamento de um certo volume de líquido no viscosímetro, pela expressão

$$\eta = td(1 + \alpha\theta) \left(A - \frac{B}{t^2} \right) \quad (8)$$

onde

t — tempo de escoamento

d — densidade da solução

θ — temperatura

α — coeficiente de dilatação

A e B são constantes do viscosímetro.

Estas constantes foram determinadas, utilizando para cada viscosímetro soluções 10^{-2} M de KCl, a duas temperaturas diferentes. As viscosidades destas soluções encontram-se tabeladas [8]. Obteve-se $A = 0,01856$ e $B = 1,118$ para o viscosímetro com capilar de diâmetro 0,5 mm e $A = 0,04962$ e $B = 2,315$ para o de 0,8 mm.

Nas medidas da densidade usou-se uma balança de Mohr-Westphal que foi calibrada, a 25 °C com água. Às outras temperaturas entrou-se em linha de conta com o coeficiente de dilatação do material do imersor.

Utilizou-se um termóstato com óleo que permitia um controle de temperatura de $\pm 0,05$ °C. O órgão sensível era um termómetro de resistência de platina com a resistência nominal de 100 Ω . A leitura das temperaturas fez-se com termómetros calibrados.

Os tempos de escoamento foram determinados com um relógio electrónico, que permitia obter intervalos de tempo até 10^{-5} segundo, comandado pelo próprio viscosímetro. Neste soldaram-se três fios de platina, de forma a que para o interior saísse a menor porção possível, isto é, só o necessário para estabelecer contacto com o líquido. Um dos eléctrodos estava em contacto permanente com o líquido e os outros dois definiam as marcas de referência superior e inferior do reservatório cujo volume se escoava. Entre o eléctrodo inferior e cada um dos de referência estabeleceu-se uma diferença de potencial muito pequena, de forma a não haver electrólise apreciável.

A abertura dos circuitos entre o eléctrodo inferior e os de referência criava um sinal que provocava o disparo e a interrupção do funcionamento do relógio. Este automatismo, tornando as determinações de temperatura independentes do observador, permitiu trabalhar com intervalos de tempo relativamente pequenos (cerca de 100 s) sem introduzir erros apreciáveis.

Para cada solução e a cada temperatura fizeram-se três determinações dos tempos de escoamento, tomando-se o valor médio.

3 — RESULTADOS

Os resultados constam do Quadro 1. Os intervalos de temperatura estudados são diferentes para as três soluções, havendo só uma pequena zona de sobreposição. Verificou-se na solução mais concentrada o aparecimento de cristais abaixo de 50 °C e, nas mais diluídas, perda de água ao elevar a temperatura.

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A primeira tentativa de análise dos resultados consistiu em averiguar se o comportamento era arrheniano. Para isso fez-se a representação de

Quadro I

	θ (°C)	d	η (cp)	$\varnothing = \frac{1}{\eta} \text{ (cP}^{-1}\text{)}$
W = 50				
	50,07	1,4897	6,7437	0,14829
	54,91	1,4840	5,8838	0,16996
	59,92	1,4788	5,1149	0,19551
	64,72	1,4747	4,5546	0,21956
	69,91	1,4695	4,1997	0,23811
	74,68	1,4658	3,7913	0,26376
W = 25				
	34,76	1,3798	3,8256	0,26140
	39,65	1,3761	3,4279	0,29172
	44,63	1,3715	3,0228	0,33082
	49,89	1,3668	2,7061	0,36954
	54,88	1,3628	2,3929	0,41790
	59,99	1,3596	2,1068	0,47465
W = 10				
	30,20	1,1735	1,4864	0,67277
	34,99	1,1708	1,3393	0,74666
	39,91	1,1687	1,2345	0,81004
	44,71	1,1652	1,1310	0,88417
	49,98	1,1622	1,0451	0,95685
	54,64	1,1592	0,9752	1,02543

log \varnothing com $1/T$ (fig. 1). Verifica-se que as linhas não são rectas, indicando um comportamento diferente do previsto pela equação de Arrhenius. No entanto, a curvatura não é tão grande que não seja possível obter, com significado, uma energia de activação média experimental. No Quadro II indicam-se os valores obtidos. Estão de acordo com o que seria de esperar pois que diminuem com a concentração. Efectivamente, para as soluções mais diluídas, será menor a barreira de energia potencial que as moléculas e iões têm de ultrapassar para se moverem de uma posição à seguinte, o que noutros termos se pode entender numa maior facilidade de formação de lacunas.

A falta de linearidade observada (fig. 1) levou a concluir que seria melhor tentar outro modelo. Admitimos, então, que os resultados poderiam ser interpretados pela equação 5.

Calculou-se o importante parâmetro T_0 , para cada solução, utilizando um minicomputador Olivetti P 602. Partiu-se da equação 5 na forma

$$\ln \varnothing + \frac{1}{2} \ln T = \ln A - \frac{K}{T - T_0} \quad (9)$$

Atribuindo valores a T_0 determinou-se, para cada

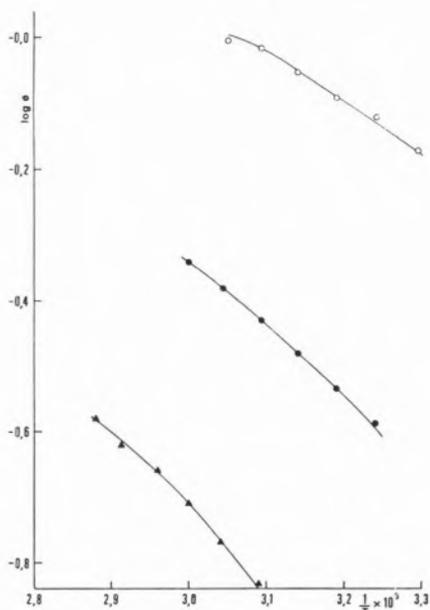


Fig. 1
Variação de log \varnothing com $1/T$
▲ - $W = 50$ ● - $W = 25$ ○ - $W = 10$

Quadro II

W	$E_a(\text{cal/mole}^{-1})$
50	5190
25	4790
10	3391

um, os valores de A e K. Seleccionou-se o valor de T_0 que conduziu ao mínimo da quantidade $\vartheta = \sum(|\Delta_i|/\varnothing_i)$ onde Δ_i são os desvios entre os \varnothing_i experimentais e os valores calculados.

No Quadro III indicam-se os valores obtidos para T_0 .

A representação da quantidade do primeiro membro de (9) em função de $1/(T - T_0)$ dá uma medida da validade do modelo. Efectivamente obtêm-se linhas rectas (fig. 2).

Os valores de T_0 diminuem com a concentração em nitrato de lítio, o que concorda com a teoria de que T_0 diminui com as interacções coulombianas. ANGELL [7] admitiu que T_0 varia linearmente com a força iónica média dada por $\sum(n_i z_i / r_i)$.

É fácil ver que, no nosso caso, a força iónica média é proporcional à concentração em fracção molar (fig. 3).

Dispõe-se só de três pontos mas que se podem considerar como satisfazendo a uma linearidade aceitável.

Como se vê na fig. 4 a densidade das soluções varia linearmente com a temperatura, nos intervalos considerados. Interpolaram-se as densidades, para algumas temperaturas fixas, com o objectivo de calcular os volumes parciais molares pela expressão

$$\varnothing_v = \frac{1000}{cd_0} (d_0 - d) + \frac{M}{d_0} \quad (10)$$

Quadro III

W	$T_0(^{\circ}\text{K})$
50	248
25	220
10	210

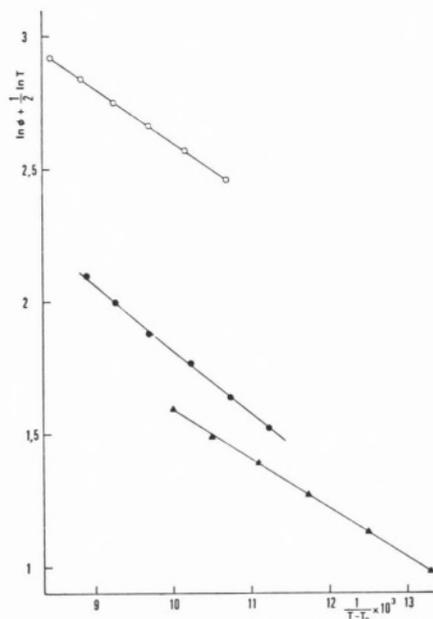


Fig. 2

Varição do primeiro membro da equação 9, com $1/(T - T_0)$

▲ - $W = 50$ ● - $W = 25$ ○ - $W = 10$

As densidades da água, às referidas temperaturas, foram obtidas de tabelas.

Os resultados são os que se apresentam no Quadro IV. Os volumes parciais molares não variam linearmente com a raiz quadrada da concentração. As concentrações a que se trabalhou são suficiente-

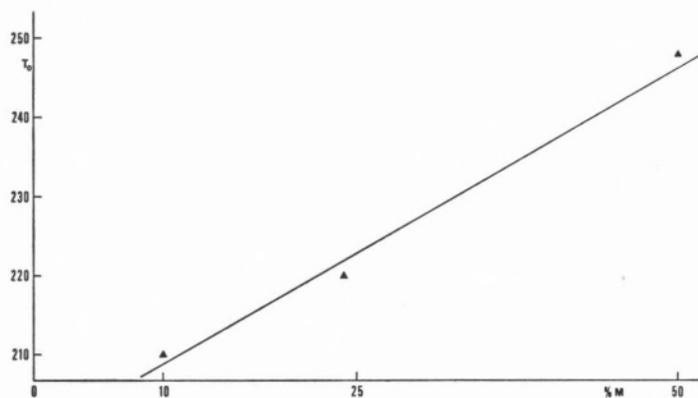


Fig. 3

Varição de T_0 , com a fracção molar de nitrato de lítio

mente elevadas para que um comportamento deste tipo fosse de esperar, contrariamente ao que acontece para soluções diluídas.

A variação da viscosidade com a concentração é uma questão muito importante em face do seu conteúdo teórico.

A conhecida equação de Jones-Dole pretende traduzir essa variação e contém dois termos, um em $c^{1/2}$ e outro em c . Tem-se verificado que o termo em $c^{1/2}$ está relacionado com as propriedades dos solventes, carga iónica, mobilidade e temperatura, sendo possível o seu cálculo por via teórica.

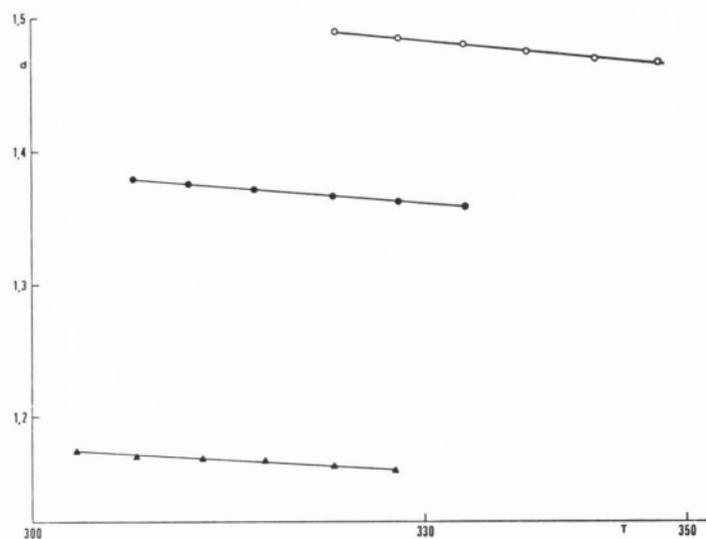


Fig. 4

Varição da densidade das três misturas com a temperatura, ▲ - $W = 10$ ● - $W = 25$ ○ - $W = 50$

Quadro IV

T	c (mole l ⁻¹)	ϕ_v
303,15	17,3103	39,6922
	11,2901	34,3427
	5,0818	33,9992
318,15	17,1493	40,1358
	11,1300	35,1246
	5,0386	34,7994
333,15	16,9997	40,5190
	11,0048	35,4423
	5,0039	35,0055
348,15	16,8502	40,8842
	10,9333	36,1724
	4,9650	35,1622

Por outro lado, o coeficiente do termo em c é específico do electrólito e tem carácter aditivo. É de esperar, dada a sua fundamentação, que esta equação seja válida essencialmente para soluções diluídas e, portanto, não seja susceptível de descrever os resultados que obtivemos e que correspondem a soluções muito concentradas. Parece preferível admitir a dependência da viscosidade do volume livre ou de qualquer outra quantidade que com ele se relacione directamente. Podemos, de forma empírica, avançar numa relação da forma geral

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = b + \alpha x \quad (11)$$

em que α é um factor dependente do volume livre. Ensaíamos, com esse objectivo, o parâmetro $(d - d_0)/d_0$ onde d e d_0 são as densidades da solução e do solvente, respectivamente. Na fig. 5 representa-se a variação de η/η_0 em função de $(d - d_0)/d_0$ a várias temperaturas.

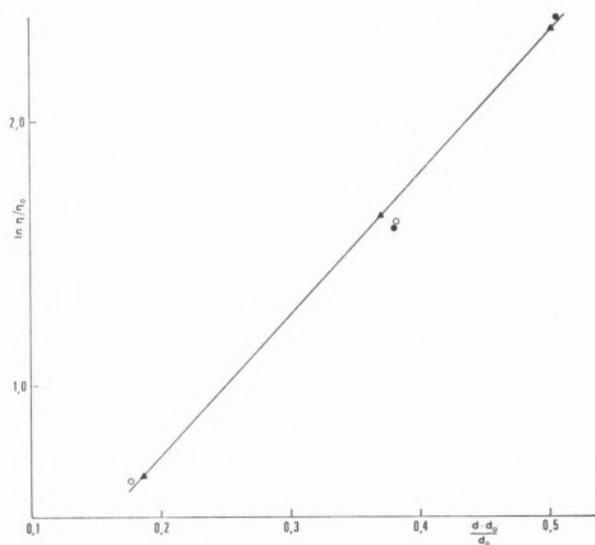


Fig. 5
Representação de $\ln (\eta/\eta_0)$ em função de $(d - d_0)/d_0$
○ — 45 °C ▲ — 55 °C ● — 60 °C

A variação é linear e conduziu-nos a uma única recta, mostrando assim a utilidade daquele parâmetro para aplicar uma equação do tipo da 11.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ANDRADE, E. N. C., *Phil. Mag.*, **17**, 689 (1934).
- [2] MILLER, M. L. e DORAN, M., *J. Phys. Chem.*, **60**, 186 (1956).
- [3] GOPAL, R., *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 708 (1953).
- [4] COHEN, E. e TURNBULL, D., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
- [5] MACEDO, P. B. e LITOVITZ, T. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 245 (1965).
- [6] WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F. e FERRY, I. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- [7] ANGELL, C. A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 1917 (1964).
- [8] STOKES, R. H. e MILLS, R., «Viscosity of Electrolytes and Related Properties», Pergamon Press, London, 1965.

ABSTRACT

Densities and viscosities of very concentrated solutions of lithium nitrate were studied at different temperatures. The results were discussed in terms of the glass transition and free volume theories.

A. G. MEDINA (1)

E. J. BEIRA

Centro de Estudos de Química Nuclear
Faculdade de Engenharia
Porto — Portugal



TABELAS AUXILIARES DE CÁLCULOS DE DESTILAÇÃO DESCONTÍNUA

Apresentam-se tabelas que permitem a simplificação de cálculos referentes a destilação descontínua. Compara-se a sua utilização com os métodos anteriormente disponíveis.

I — INTRODUÇÃO

A resolução de problemas referentes ao funcionamento de colunas de destilação operando de modo descontínuo, nomeadamente

Problema I — Determinação da variação do conteúdo de um reebulidor correspondente a uma variação de composição do líquido nele contido — coluna operando com refluxo constante,

Problema II — Determinação do tempo necessário à obtenção de uma determinada variação de composição do líquido contido num reebulidor — coluna operando com refluxo variável,

envolve um apreciável e moroso conjunto de cálculos.

A aplicação de computadores à resolução deste tipo de problemas permitiu a KOPPEL [3] a construção de tabelas utilizáveis para sistemas binários de volatilidade relativa constante e satisfazendo as hipóteses de MCCABE-THIELE [4]. Nestas tabelas surgem reunidos conjuntos de resultados referentes a uma variada gama de condições.

O presente trabalho pretende ser uma contribuição para a simplificação dos referidos cálculos apresentando um diferente tipo de tabelas. Comparam-se estas com as de Koppel, na resolução de dois problemas clássicos de destilação descontínua.

2 — MÉTODOS CLÁSSICOS DE CÁLCULO

2.1 — RAZÃO DE REFLUXO CONSTANTE

O cálculo da quantidade de líquido que é necessário destilar de modo a obter uma dada variação de composição no líquido contido num reebulidor é feito através da equação seguinte:

$$\ln \frac{F}{B_r} = \int_{x_{B_f}}^{x_F} \frac{dx_B}{x_D - x_B} \quad (1)$$

(1) Actualmente no Department of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, Grã-Bretanha.

A resolução do problema implica naturalmente o conhecimento do diagrama de equilíbrio para o sistema em questão, do número de andares da coluna (N) em que a destilação é efectuada, da razão de refluxo de operação (R) e dos valores de F e x_F . Com esses elementos é possível relacionar a composição x_D com x_B bastando para isso traçar sobre o diagrama composição-composição linhas de operação de coeficiente angular = $R/R + 1$, fixar os valores de x_B compreendidos no intervalo (x_{B_f} , x_B) e pela conhecida construção em degrau obter os correspondentes valores de x_D .

O conhecimento de pares de valores de x_D e x_B permite o cálculo de valores de

$$\varnothing = \frac{1}{x_D - x_B}$$

podendo portanto realizar-se a integração gráfica de 1.

2.2 — RAZÃO DE REFLUXO VARIÁVEL

O cálculo do tempo necessário para obter uma certa variação de composição do líquido contido num reebulidor faz-se através da equação de BOGGART [2]:

$$\theta = \frac{F(x_D - x_F)}{V} \int_{x_{B_f}}^{x_F} \frac{dx_B}{(x_D - x_B)^2 \left(1 - \frac{L}{V}\right)} \quad (2)$$

Supõem-se conhecidos o diagrama de equilíbrio do sistema em questão, o número de andares da coluna em que é efectuada a destilação, a composição do produto de cabeça, o caudal de evaporação bem como o conteúdo inicial do reebulidor e respectiva composição.

Para efectuar o cálculo do integral que surge no segundo membro da equação 2 devem traçar-se no diagrama composição-composição a partir do ponto de coordenadas (x_D , x_D) linhas de operação de diferentes coeficientes angulares. A construção em degrau correspondente a N andares permite obter diferentes valores de x_B (evidentemente só serão de considerar os valores de x_B entre x_F e x_{B_f}). A cada valor de x_B corresponde um determinado valor de L/V .

O conhecimento de pares de valores de x_B e L/V permite o cálculo de valores de

$$\eta = \frac{1}{(x_D - x_B)^2 \left(1 - \frac{L}{V}\right)}$$

podendo portanto realizar-se a integração gráfica de 2.

3 — TABELAS DE KOPPEL

KOPPEL [3] construiu diferentes tabelas, correspondendo cada uma delas a um determinado valor de volatilidade relativa e razão de refluxo, que permitem o conhecimento da variação da composição ao longo de uma coluna de pratos para diferentes valores de composição do produto destilado. Para cada valor de composição de prato x_{P_i} encontra-se tabelada a razão

$$\frac{1}{x_D - x_{P_i}}$$

sendo este quociente igual a

$$\frac{1}{x_D - x_B}$$

para uma coluna equivalente a i pratos.

A utilização destas tabelas permite a simplificação da resolução dos problemas referidos anteriormente.

Problema I: Basta escolher a tabela correspondente aos valores de α e R, fixar a linha correspondente ao número de andares da coluna lendo para diferentes valores de composição entre os limites x_F e x_{B_f} os valores de \varnothing . Determinando em seguida as diferenças entre os valores de composição próxima, multiplicando-as pelas médias de valores de \varnothing e efectuando o somatório das diferentes parcelas obter-se-á uma aproximação

$$S = \sum \varnothing_{i_{med}} \Delta x_{B_i} \text{ do integral } \int_{x_{B_f}}^{x_F} \frac{dx_B}{x_D - x_B}$$

Naturalmente o cálculo será tanto mais preciso quanto maior for o número de colunas da tabela.

Problema II: Neste caso deve começar-se por escolher as tabelas correspondentes à volatilidade relativa do sistema em estudo, seleccionando, dentre estas, aquela em que surge a composição inicial no reebulidor na linha correspondente ao número de andares existentes e na coluna correspondente à composição do produto destilado. Poder-se-á ler o valor de \varnothing e de R. Outras tabelas, correspondentes a maiores valores de R, fornecerão para os valores de x_D e N novos valores de \varnothing e R.

A partir dos valores de \varnothing e R é possível calcular \varnothing^2 e L/V donde a razão η . Determinando as diferenças entre os valores de composição próximas, multiplicando-as pelas médias dos correspondentes valores de η e efectuando o somatório das diferentes parcelas obter-se-á uma aproximação

$$\sum \eta_{\text{med}} \Delta x_{B_i} \text{ do integral } \int_{x_{B_f}}^{x_{B_f}} \frac{dx_B}{(x_D - x_B)^2 (1 - L/V)}$$

Naturalmente o cálculo será tanto mais preciso quanto maior for o número de tabelas correspondentes a diferentes razões de refluxo.

4 — NOVAS TABELAS

Com base nas tabelas de Koppel construíram-se novas tabelas com o aspecto da apresentada na fig. 1.

Cada tabela refere-se também a um determinado valor de α e razão de refluxo surgindo, como anteriormente, a variação da composição ao longo da coluna para diferentes valores de composição do produto de cabeça.

Introduziram-se as seguintes alterações:

a) Em cada tabela e excepto nas colunas correspondentes ao valor mais elevado de composição do produto de cabeça (primeira coluna à esquerda) surgem associados aos valores de composição não as razões \varnothing mas sim valores de

$$\sum_{(x_B)_{x_D=0,99}}^{x_B} \varnothing_{\text{med}} x_B$$

O cálculo dos somatórios referidos anteriormente

pode ser feito facilmente a partir destes valores atendendo à aditividade dos intervalos de integração.

b) A cada valor de composição está também associado o valor da razão η tal como foi definido anteriormente.

Exemplifica-se em seguida o modo de utilização das novas tabelas, através da resolução de problemas apresentados e resolvidos por KOPPEL [3] o que permite salientar as alterações introduzidas.

5 — MÉTODO DE CÁLCULO

Das equações da linha de operação e equilíbrio obtém-se

$$Y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D = \frac{x_{n+1}}{1 + (\alpha - 1)x_{n+1}} \quad (n = 0, m)$$

sendo m o número de andares da coluna, contados a partir do topo.

Da equação anterior é possível obter uma relação de recorrência que permita calcular a composição em cada andar a partir da composição de topo x_D , da volatilidade α e da razão de refluxo R:

$$x_0 = x_D$$

$$x_n = \frac{x_{n-1} + x_D/R}{\alpha(1 + 1/R) - x_{n-1}(\alpha - 1) - x_D(\alpha - 1)/R} \quad (n = 1, m)$$

No caso de operação a refluxo total virá

$$Y_{n+1} = x_n = \frac{x_{n+1}}{1 + (\alpha - 1)x_{n+1}}$$

donde

$$x_0 = x_D$$

$$x_n = \frac{x_{n-1}}{x_{n-1}(\alpha - 1) - \alpha} \quad (n = 1, m)$$

VOLATILIDADE RELATIVA = 1,40

RAZAO DE REFLUXO = 29,00

PRATO NO.	0,99	0,98	0,95	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30
1	0,996	0,972	0,931	0,865	0,741	0,625	0,517	0,417	0,323	0,234
1928405,27	2,84	4,37	9,09	11,94	13,89	15,06	16,27	17,44	18,68	19,88
	495918,37	86459,43	25037,94	8542,97	5333,33	4380,21	4320,00	5005,21	6965,99	
2	0,991	0,962	0,907	0,823	0,673	0,546	0,436	0,340	0,256	0,181
352020,47	1,74	3,69	5,23	6,78	7,70	8,39	8,98	9,54	10,12	10,72
	91509,84	10463,18	5010,70	1872,15	1267,06	1119,70	1177,71	1447,67	2126,42	
3	0,974	0,948	0,877	0,771	0,600	0,467	0,361	0,274	0,201	0,140
112901,18	1,18	2,80	3,93	5,02	5,64	6,09	6,46	6,71	7,15	7,58
	29801,14	5588,05	1810,50	751,76	554,33	525,49	587,39	760,01	1166,93	
4	0,944	0,910	0,839	0,712	0,524	0,393	0,295	0,219	0,158	0,108
45476,43	1,00	2,34	3,25	4,08	4,94	5,44	5,82	6,11	6,35	6,58
	12229,08	2419,11	849,89	395,05	317,64	321,78	379,10	511,89	814,25	
5	0,942	0,907	0,792	0,645	0,450	0,325	0,230	0,174	0,124	0,085
20678,12	0,80	2,05	2,80	3,47	3,81	4,05	4,23	4,40	4,57	4,72
	5704,67	1707,59	461,97	244,50	213,61	229,59	282,74	395,15	646,08	
6	0,916	0,878	0,738	0,574	0,380	0,267	0,193	0,140	0,099	0,067
10158,78	0,81	1,43	2,47	3,00	3,26	3,44	3,58	3,70	3,82	3,92
	2897,53	666,92	282,50	169,75	140,01	180,91	230,98	331,68	593,83	
7	0,915	0,842	0,676	0,502	0,317	0,219	0,157	0,113	0,081	0,055
5275,47	0,76	1,65	2,19	2,61	2,81	2,95	3,05	3,14	3,24	3,34
	1470,40	399,65	189,11	128,48	129,45	152,61	200,52	294,02	498,81	
8	0,888	0,797	0,609	0,431	0,263	0,180	0,129	0,093	0,067	0,046
2869,12	0,66	1,48	1,93	2,27	2,53	2,61	2,68	2,75	2,82	2,89
	899,72	257,26	130,56	103,95	110,80	135,08	181,90	270,38	464,18	
9	0,844	0,745	0,558	0,366	0,218	0,149	0,108	0,079	0,057	0,039
1619,20	0,63	1,32	1,69	1,96	2,08	2,16	2,22	2,28	2,34	2,40
	542,90	176,81	105,19	88,56	98,85	123,74	169,13	254,98	441,61	
10	0,812	0,684	0,468	0,308	0,182	0,126	0,092	0,068	0,050	0,035
951,25	0,59	1,17	1,47	1,68	1,77	1,83	1,89	1,93	1,98	2,03
	344,77	129,59	85,56	78,52	90,94	116,18	160,86	244,68	426,55	
11	0,743	0,619	0,401	0,258	0,154	0,108	0,080	0,060	0,045	0,032
581,66	0,52	1,02	1,26	1,42	1,49	1,54	1,59	1,63	1,67	1,71
	230,54	99,60	72,83	71,78	85,56	111,03	155,23	237,68	416,33	
12	0,706	0,550	0,340	0,212	0,132	0,095	0,072	0,055	0,041	0,029
371,10	0,45	0,87	1,06	1,19	1,25	1,29	1,32	1,36	1,39	1,43
	162,36	80,74	64,32	67,16	81,85	107,47	151,34	232,86	409,32	
13	0,642	0,481	0,287	0,184	0,115	0,085	0,065	0,051	0,038	0,028
247,72	0,39	0,73	0,88	0,98	1,03	1,06	1,09	1,12	1,16	1,19
	120,35	68,31	58,90	63,93	79,26	104,98	148,63	229,52	404,48	
14	0,574	0,414	0,242	0,158	0,102	0,078	0,061	0,048	0,037	0,027
173,40	0,33	0,61	0,72	0,80	0,84	0,87	0,89	0,92	0,95	0,98
	93,68	59,92	54,45	61,66	77,42	103,23	146,73	227,18	401,11	
15	0,505	0,353	0,206	0,138	0,093	0,072	0,058	0,046	0,035	0,026
127,40	0,28	0,49	0,58	0,64	0,68	0,70	0,73	0,75	0,78	0,81
	76,29	54,14	51,60	60,04	76,12	101,99	145,39	225,55	398,77	
16	0,447	0,294	0,176	0,122	0,085	0,066	0,055	0,044	0,034	0,025
98,15	0,23	0,40	0,47	0,51	0,54	0,56	0,58	0,61	0,64	0,67
	64,68	50,10	49,57	58,89	75,19	101,11	144,44	224,39	397,13	
17	0,374	0,253	0,153	0,110	0,081	0,066	0,054	0,043	0,034	0,025
79,10	0,18	0,31	0,37	0,41	0,45	0,47	0,49	0,52	0,54	0,57
	56,76	47,24	48,12	58,06	74,53	100,48	143,77	223,58	395,98	
18	0,318	0,215	0,135	0,102	0,077	0,063	0,052	0,042	0,033	0,024
66,17	0,14	0,24	0,29	0,32	0,34	0,36	0,38	0,40	0,43	0,45
	51,27	45,20	47,06	57,46	74,05	100,03	143,30	223,01	395,17	
19	0,249	0,185	0,122	0,095	0,075	0,062	0,051	0,042	0,033	0,024
57,72	0,11	0,19	0,22	0,25	0,27	0,29	0,30	0,33	0,35	0,38
	47,41	43,72	46,30	57,02	73,70	99,71	142,96	222,61	394,65	
20	0,229	0,160	0,111	0,090	0,073	0,061	0,051	0,042	0,033	0,024
51,73	0,09	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27	0,30	0,33
	44,66	42,66	45,75	56,71	73,46	99,48	142,72	222,32	394,20	
21	0,166	0,142	0,104	0,087	0,071	0,060	0,050	0,041	0,032	0,024
47,43	0,07	0,11	0,13	0,15	0,17	0,18	0,20	0,22	0,25	0,28
	42,69	41,88	45,35	56,48	73,28	99,31	142,54	222,12	393,92	
22	0,149	0,127	0,098	0,084	0,070	0,060	0,050	0,041	0,032	0,024
44,44	0,05	0,08	0,10	0,12	0,13	0,15	0,17	0,19	0,22	0,25
	41,26	41,32	45,05	56,31	73,15	99,19	142,42	221,97	393,73	
23	0,149	0,116	0,094	0,082	0,069	0,059	0,050	0,041	0,032	0,024
42,40	0,04	0,06	0,08	0,09	0,11	0,13	0,14	0,16	0,19	0,22
	40,73	40,90	44,84	56,19	73,05	99,11	142,33	221,87	393,59	
24	0,133	0,108	0,090	0,081	0,069	0,059	0,050	0,041	0,032	0,024
40,85	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	0,15	0,17	0,20
	39,47	40,60	44,68	56,10	72,99	99,05	142,27	221,80	393,49	
25	0,121	0,102	0,088	0,080	0,068	0,059	0,050	0,041	0,032	0,024
39,73	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,13	0,16	0,19
	38,92	40,38	44,56	56,04	72,94	99,01	142,23	221,75	393,42	
26	0,112	0,097	0,086	0,079	0,068	0,059	0,049	0,041	0,032	0,024
38,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,07	0,08	0,10	0,12	0,15
	38,52	40,21	44,48	55,99	72,90	98,97	142,20	221,71	393,38	
27	0,105	0,094	0,085	0,078	0,068	0,058	0,049	0,041	0,032	0,024
38,11	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,07	0,09	0,11	0,14
	38,22	40,09	44,42	55,96	72,88	98,95	142,17	221,69	393,34	
28	0,100	0,091	0,084	0,078	0,068	0,058	0,049	0,041	0,032	0,024
37,47	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,07	0,08	0,11	0,13	0,16
	38,00	40,01	44,37	55,94	72,86	98,94	142,16	221,67	393,32	
29	0,096	0,090	0,083	0,077	0,068	0,058	0,049	0,041	0,032	0,024
37,85	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,10	0,13	0,16
	37,84	39,94	44,34	55,92	72,85	98,92	142,15	221,66	393,30	
30	0,093	0,088	0,083	0,077	0,067	0,058	0,049	0,041	0,032	0,024
37,11	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,15
	37,72	39,89	44,31	55,91	72,84	98,92	142,14	221,65	393,29	
31	0,091	0,087	0,082	0,077	0,067	0,058	0,049	0,041	0,032	0,024
37,14	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,10	0,12	0,15
	37,64	39,86	44,30	55,90	72,83	98,91	142,13	221,64	393,28	
32	0,090	0,086	0,082	0,077	0,067	0,058	0,049	0,041	0,032	0,024
37,11	0,00	0,01	0,01	0,03	0,04	0,06	0,07	0,10	0,12	0,15
	37,57	39,83	44,28	55,89	72,82	98,91	142,13	221,64	393,27	

Fig. 1
Tabelas para destilação descontínua

Para cada tabela, dados α e R , o programa BATCH faz o cálculo andar a andar da composição x_i para diversos valores de x_{Dj} e calcula também os valores de

$$S \cong \sum_{(x_B)_{x_D=0,99}}^{(x_B)_{x_{Dj}}} \left(\frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_{Dj-1} - (x_B)_{x_{Dj-1}}} + \frac{1}{x_{Dj} - (x_B)_{x_{Dj}}} \right] \cdot \left[(x_B)_{x_{Dj}} - (x_B)_{x_{Dj-1}} \right] \right)$$

onde o índice j se refere às diversas composições x_{Dj} da tabela, ordenadas por ordem decrescente. O espaçamento entre os diversos valores de x_{Dj} deve ser escolhido de forma a obter uma aproximação razoável do integral (1). Calcula-se, também, o valor de

$$\eta = (1 + R) \left[\frac{1}{x_{Dj} - (x_B)_{x_{Dj}}} \right]^2$$

Uma descrição mais pormenorizada do programa BATCH encontra-se em [1].

6 — EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

6.1 — RAZÃO DE REFLUXO CONSTANTE

Pretende saber-se a quantidade do produto de cabeça — D — de composição média $\bar{x}_D = 0,95$ obtida ao destilar 12,2 kg moles = 1824 kg duma mistura

equimolar de dois componentes, numa coluna de 15 pratos.

Informação conhecida:

$$\alpha = 1,4 \quad N = 15 \quad x_F = 0,5 \quad \bar{x}_D = 0,95 \quad R = 29,0$$

Procurando na tabela $\alpha = 1,4$, $R = 29,0$ a linha respeitante a $N = 15$ pratos, é possível a construção do Quadro I onde se anotam as tentativas feitas.

Obtém-se portanto para $\bar{x}_D = 0,95$

$$B_f = 6,4 \text{ kgmoles} = 14,0 \text{ lbmoles}$$

$$D = 5,8 \text{ kgmoles} = 12,7 \text{ lbmoles}$$

6.2 — RAZÃO DE REFLUXO VARIÁVEL

Pretende-se saber qual o tempo necessário para obter 821 kg de produto de cabeça de pureza 95% a partir de 1824 kg de alimentação binária de composição equimolar, obtendo-se uma recuperação de 85%.

Informação conhecida:

$$\alpha = 1,4 \quad x_F = 0,5 \quad x_D = 0,95 \quad x_{Bf} = 0,14 \quad N = 15$$

Massa molecular = 150

Caudal de evaporação = 912 kg/h = 6,06 kgmoles/h

Procurando em diversas tabelas, correspondendo a diferentes valores de razão de refluxo, a linha

Quadro I

Operações com refluxo constante

x_{Bf}	$\Sigma^{(1)}$	e^{Σ}	$B_f = 26,7/e^{\Sigma}$	$D = 26,7 - B_f$	$\bar{x}_D = \frac{26,7 \cdot 0,5 - B_f x_{Bf}}{D}$
0,138	0,58	1,788	6,809	5,366	0,959
0,093	0,64	1,900	6,408	5,767	0,952
0,072	0,68	1,975	6,165	6,011	0,939

$$^{(1)} \quad \Sigma = \sum_{(x_B)_{x_D=0,99}}^{x_{Bf}} \varnothing_{med} \Delta x_B - \sum_{(x_B)_{x_D=0,99}}^{x_f} \varnothing_{med} \Delta x_B$$

No caso presente, a segunda parcela é nula.

Quadro II
Operação com refluxo variável

L/D	x_B	η	$\eta_{med} \Delta x_B$
5,0	0,573	42,18	
	0,500 (1)	36,73 (1)	0,999
6,9	0,472	34,64	2,468
9,0	0,399	32,99	5,353
19,0	0,255	41,36	2,340
29,0	0,206	54,14	1,523
39,0	0,181	67,68	1,957
59,0	0,157	95,40	
			14,640

(1) Valores resultantes de um processo de interpolação.

correspondente a $N = 15$ e a coluna correspondente a $x_D = 0,95$ é possível ler-se os valores de x_B e η permitindo a construção do Quadro II. Portanto

$$\sum \eta_{i_{med}} \Delta x_{B_i} = 14,64$$

donde

$$\theta = \frac{12,2 (0,95 - 0,50)}{6,1} \cdot 14,64 = 13,2 \text{ horas}$$

7 — CONCLUSÕES

7.1 — Pelo uso das tabelas agora apresentadas suprimiu-se uma grande parte dos cálculos intermédios que as tabelas de Koppel não evitavam, permitindo nova simplificação na solução dos problemas enunciados. De facto, analisando por exemplo o primeiro problema, verifica-se que o trabalho total da presente resolução é inferior ao de uma só iteração utilizando as tabelas de Koppel.

7.2 — O uso das presentes tabelas evita uma sucessiva acumulação de erros de arredondamento a que as anteriores tabelas conduzem. Isto deve-se

ao facto de os valores de θ utilizados por Koppel serem já aproximados por arredondamento. Verifica-se, além disso, que o critério de arredondamento nas citadas tabelas não está de acordo com o procedimento normalmente seguido, o que conduz a valores por defeito. As consequências de tal facto podem ser verificadas nos exemplos apresentados em 5.

NOMENCLATURA

- B — número de moles de líquido existentes no reebulidor num dado instante
- B_f — número de moles de líquido existentes no reebulidor no fim da partida
- D — número de moles de destilado
- F — número de moles de líquido existentes inicialmente no reebulidor
- L — caudal molar de fase líquida
- N — número de andares
- R — razão de refluxo
- x_B — fracção molar do componente mais volátil no líquido existente num dado instante no reebulidor
- x_{B_f} — fracção molar do componente mais volátil no líquido contido no reebulidor no fim da partida
- x_D — fracção molar do componente mais volátil no destilado
- x_F — fracção molar do componente mais volátil no líquido existente inicialmente no reebulidor
- V — caudal molar de fase gasosa
- α — volatilidade relativa
- θ — tempo necessário a uma determinada variação de composição

BIBLIOGRAFIA

- [1] BEIRA, E. J. e MEDINA, A. G., «Relatório Interno CEQN-10», Porto, 1973.
- [2] BOGGART, M. J., *Trans. AIChE*, **33**, 131 (1937).
- [3] KOPPEL, P. M., *Chem. Eng.*, **79**, 109 (1972).
- [4] McCABE, W. L. e THIELE, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 605 (1925).

ABSTRACT

Tables allowing a simplification of batch distillation calculations are presented. Their use is compared through the solution of two classic problems, with the previous available methods.

MARIA HELENA LOPES

M. ISABEL PAUL

Laboratório de Farmacognosia
Faculdade de Farmácia
Porto — Portugal



TRITERPENÓIDES PENTACÍCLICOS DE *EUCLEA NATALENSIS* E *EUCLEA DIVINORUM*

Do extracto de éter de petróleo das raízes de *Euclea natalensis* isolaram-se, por cromatografia em coluna de alumina, dois compostos de natureza triterpenóide. A eluição da coluna por mistura éter de petróleo-benzeno 3 : 7 e 2 : 8 retirou o primeiro dos referidos compostos que, pelo ponto de fusão, desvio rotatório específico, cromatografia em camada fina, I.V., R.M.N., espectrometria de massa e obtenção do respectivo acetato, se identificou como sendo o lupeol. O segundo composto, obtido por eluição da coluna com benzeno-clorofórmio 2 : 8 e clorofórmio, foi identificado, utilizando as mesmas técnicas, como sendo a betulina. Os mesmos triterpenóides foram igualmente isolados do extracto éter de petróleo das raízes de *Euclea divinorum*.

1 — INTRODUÇÃO

Muitas espécies de *Diospyros* e de *Euclea* (*Ebenaceae*) são particularmente ricas em naftoquinonas [1 a 6]. A par disso, verificou-se, através de estudos realizados nos últimos anos, que tais plantas contêm, igualmente, vários triterpenóides pentacíclicos.

Os compostos deste tipo mais frequentemente caracterizados em raízes de *Diospyros* [7 a 10] são o lupeol (em 4 espécies), a betulina (em 3), o ácido betulínico (em 5) e o taraxerol (em 2). Por outro lado, numa prospecção efectuada em lenhos de 18 espécies daquele género, MUSGRAVE e SKOYLES [11] identificaram o lupeol em todas elas, a betulina e o ácido betulínico em 14 e os ácidos ursólico e/ou oleanólico apenas em 5.

No que diz respeito ao género *Euclea*, COSTA e FERREIRA [12] caracterizaram o lupeol e a betulina em raízes de *E. lanceolata*, e ORZALESI e colab. [13] reconheceram o lupeol e a betulina nos ramos e a α -amirina e o uvaol nas folhas de *E. Kellau* (= *E. Shimperi*). Estes últimos investigadores encontraram, além disso, o ácido ursólico e a respectiva lactona em ambos os órgãos atrás mencionados daquela planta, referindo que todos estes compostos foram igualmente identificados nos ramos e folhas de *E. natalensis*, *E. undulata* e *E. crispa* [13]. A acrescentar a esta lista temos, como adiante se relata, a caracterização, por nós feita, do lupeol e da betulina em raízes de *E. natalensis* e *E. divinorum*.

Estes resultados merecem alguns comentários. Assim, ignorando-se o que se passará no que diz respeito às folhas de *Diospyros*, pois faltam informações a este respeito, as investigações de ORZALESI e colab. [13] mostram que, no caso das *Eucleae*, os triterpenóides têm uma localização topográfica diferente nestas plantas. De facto, o lupeol e a betulina apenas foram identificados nos ramos, enquanto a α -amirina e o uvaol só aparecem nas folhas, havendo, contudo, uma zona intermédia entre estes dois órgãos na qual existem o ácido ursólico e a respectiva lactona.

Ora, se tal sequência de compostos é lógica no caso das folhas, não deixa de ser estranha a presença de ácido ursólico nos ramos, pois, como justamente salientam ORZALESI e colab. [13], neles ainda se não encontrou qualquer dos seus precursores. Aliás, o mesmo se passa quanto aos lenhos de

Diospyros, dado que, segundo as informações de MUSGRAVE e SKOYLES [11], os compostos neles identificados são o lupeol, a betulina e os ácidos betulínico e ursólico e/ou oleanólico.

Outro facto não menos intrigante é a circunstância de não se ter caracterizado ainda o ácido betulínico em ramos ou raízes da *Eucleae* até agora estudados, onde invariavelmente têm sido identificados o lupeol e a betulina, seus precursores naturais [13]. Uma vez que estes três compostos estão numa linha biogenética comum, representando o ácido betulínico o termo mais oxidado da série, é possível que a sua ausência constante nas espécies de *Euclea* até ao momento examinadas possa ser devida à falta, nestas plantas, de um sistema enzimático capaz de promover a oxidação da betulina.

2 — PRINCIPAIS TRITERPENOS IDENTIFICADOS EM EBENACEAE

Dos terpenos cujas fórmulas se indicam, identificaram-se: *a, b, c e f* em lenhos de *Diospyros*; *a, b e f* em ramos de *Eucleae*; *a, b e c* em raízes de *Diospyros*; *a e b* em raízes de *Eucleae*; *d, e e f* em folhas de *Eucleae*.

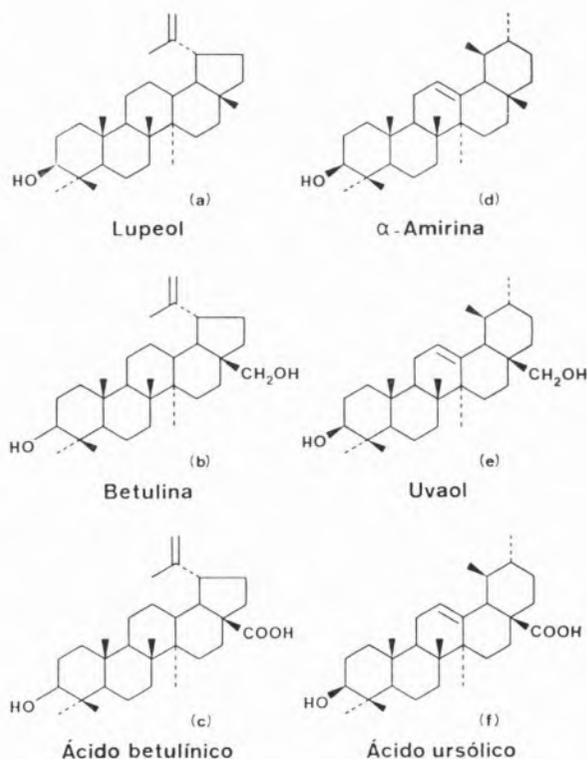
A caracterização do lupeol e da betulina isolados por nós de *E. natalensis* e *E. divinorum*, conforme se descreve na *Parte experimental*, foi obtida à custa da determinação do ponto de fusão, do poder rotatório específico, da espectrometria de massa, da espectrometria de R. M. N., da espectrofotometria no I. V., da preparação dos respectivos acetatos, e, ainda, por cromatografia em camada fina, usando amostras autênticas daquelas substâncias.

Entretanto, é de notar que os valores citados na literatura para os pontos de fusão e poder rotatório específico daqueles compostos variam um tanto de autor para autor.

De facto, o ponto de fusão descrito para o lupeol está situado entre 212-215 °C [12, 14, 15] (valor por nós encontrado 214-215 °C) e $[\alpha]_D^{20}$ entre + 27 °C e + 27,2 °C [13 a 15] (valor encontrado + 27,3 °C). Apenas ORZALESI *et al.* citam, para este composto, p. f. 208-210 °C [13]. Quanto ao acetato de lupeol, o seu ponto de fusão situa-se

entre 212-222 °C [12 a 15] e $[\alpha]_D^{20}$ entre + 45 °C e + 47,3 °C (CHCl₃) [13 a 15], tendo nós determinado 212 °C e $[\alpha]_D^{20}$ + 47,1 °C (CHCl₃).

Quanto à betulina, o seu ponto de fusão está descrito como indo desde 248 °C a 252 °C [12 a 14], quando cristalizado de álcool, e $[\alpha]_D^{20}$ como estando compreendido entre + 16 °C e + 20 °C (piridina) [13 a 15], tendo nós determinado p. f. 258-260 °C (acetona) e $[\alpha]_D^{20}$ + 19 °C (piridina).



O diacetato deste composto tem p. f. descrito como indo desde 216 a 223 °C [12 a 15] e $[\alpha]_D^{20}$ + 22 °C (CHCl₃) [13 a 15], tendo nós determinado o p. f. 219-220 °C (acetona) e $[\alpha]_D^{20}$ + 21,9 °C (CHCl₃).

Verifica-se, assim, que os valores por nós determinados se ajustam aos descritos por outros autores, exceptuando o p. f. registado para a betulina, mas tal diferença deve-se, certamente, ao facto de termos cristalizado a substância de acetona e não de álcool, como é habitual.

A identificação destas substâncias foi ainda estabelecida, como atrás se refere, à custa da espectrometria de massa, de R. M. N., e no I. V., sendo de registar que os espectros no I. V. das substâncias por nós isoladas e dos respectivos acetatos são perfeitamente sobreponíveis com os espectros no I. V. de amostras autênticas de lupeol, betulina e seus acetatos.

Também os ensaios de cromatografia em camada fina, usando amostras autênticas como padrões, não deixam dúvidas quanto à identidade dos compostos por nós isolados.

3 — PARTE EXPERIMENTAL

3.1 — EQUIPAMENTO UTILIZADO

Os espectros de R. M. N. foram feitos em CDCl_3 e determinados a 90 MHz usando um espectrómetro Perkin Elmer R-32 90 MHz. Os desvios químicos são dados em p.p.m. relativamente ao padrão trimetilsilano.

Os espectros de massa obtiveram-se num espectrómetro Hitashi Perkin Elmer 6H.

Os espectros no infravermelho obtiveram-se com a substância dispersa em KBr, usando um aparelho Grating Infrared Spectrophotometer PERKIN ELMER 237.

Mediram-se os desvios rotatórios num polarímetro Bellingham & Stanley n.º 909505.

Determinaram-se os pontos de fusão em microscópio de Kofler e os seus valores não foram corrigidos.

O adsorvente usado para a cromatografia em coluna foi a alumina Merck, grau de actividade II-III.

Na cromatografia em camada fina utilizou-se alumina G (Type E) Merck, e como solvente a mistura benzeno-acetato de etilo 9 : 1. Para a revelação dos cromatogramas as placas foram aspergidas com uma solução de 10 % de ácido sulfúrico ou com uma mistura de ácido sulfúrico-anidrido acético-etanol (10 : 10 : 90) e, depois, aquecidas a 120 °C, durante 5 minutos. Também se utilizou, como revelador dos cromatogramas, o vapor de iodo, ficando os triterpenóides corados de castanho-escuro.

3.2 — EXTRACÇÃO DOS TRITERPENÓIDES DAS RAÍZES DE EUCLEA NATALENSIS

Esgotou-se 1,5 kg de pó de raízes por éter de petróleo (p. e. 40 °-60 °C) em aparelho de Soxhlet.

Evaporado o solvente a baixa pressão e temperatura, obteve-se um extracto de cor escura pesando 16,4 g, o qual foi submetido a fraccionamento em coluna de ácido silícico (coluna I) (50 g).

Utilizaram-se para a eluição da coluna fracções de 100 ml dos solventes seguintes: éter de petróleo (fracção 1), éter de petróleo-benzeno 8 : 2 (fracções 2-12), éter de petróleo-benzeno 7 : 3 (fracções 13-15), éter de petróleo-benzeno 6 : 4 (fracções 16-23), éter de petróleo-benzeno 5 : 5 (fracções 24), benzeno (fracção 25), benzeno-clorofórmio 5 : 5 (fracções 26-28), clorofórmio (fracções 29-30).

As fracções correspondentes à eluição da coluna com a mistura éter de petróleo-benzeno 8 : 2 continham os triterpenóides.

3.3 — ISOLAMENTO, PURIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO LUPEOL

As fracções da coluna I que se revelaram positivas quando se praticou a reacção de Liebermann-Burchard foram reunidas, evaporado o solvente a baixa pressão e temperatura, pesando o extracto seco 2,4 g. Esse extracto foi cromatografado, seguidamente, em coluna de alumina (coluna II) (10 g) e esta eluída com fracções de 100 ml dos seguintes solventes: éter de petróleo (fracções 1-8), éter de petróleo-benzeno 3 : 7 (fracções 9-10), éter de petróleo-benzeno 2 : 8 (fracções 11-12), benzeno (fracção 13), benzeno-clorofórmio (2 : 8) (fracções 14-15) e clorofórmio (fracção 16).

As fracções 9 a 12, que correspondem àquelas em que se utilizou como solvente a mistura éter de petróleo-benzeno 3 : 7 e 2 : 8, apresentavam a mesma composição quando submetidas à cromatografia em camada fina, revelando a presença de uma só mancha, de igual Rf. O estudo comparativo destas fracções e de uma amostra padrão de lupeol revelou o mesmo comportamento cromatográfico.

Reunidas as fracções, o solvente foi evaporado e, após várias cristalizações sucessivas em etanol e acetona, obteve-se o lupeol (2,8 g), p.f. 214-215 °C, $[\alpha]_D^{20} + 27,3$ °C (CHCl_3), $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ O exige:

M = 426; encontrado: $M^+ = 426$. O espectro de R. M. N. do produto apresenta, além dos sinais correspondentes a seis grupos metilo normais, um sinal δ 1,68 p.p.m. correspondente a um grupo metilo ligado a uma dupla ligação e um duplete a δ 4,65 p.p.m. que é atribuído ao grupo metileno terminal. O espectro de absorção no I.V. desta substância é perfeitamente sobreponível com o obtido a partir de uma amostra padrão de lupeol. Preparou-se, seguidamente, o acetato de lupeol misturando 50 mg do produto isolado com 3 ml de piridina e 1 ml de anidrido acético e deixando em repouso, durante 24 horas, à temperatura ambiente. Tratou-se, seguidamente, com água, o que provocou a precipitação de um sólido que foi separado por filtração. Após lavagens sucessivas com água, o sólido cristalizou de acetona sob a forma de agulhas brancas, p.f. 212 °C, $[\alpha]_D^{20} + 47,1$ °C (CHCl_3), $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ exige: M = 468; encontrado: $M^+ = 468$. O espectro de R.M.N. apresenta sinais correspondentes aos grupos metilo, um sinal δ 1,68 (metilo ligado a dupla ligação), um sinal a δ 2,0 (1 grupo acetato) e um duplete a δ 4,6 p.p.m. correspondente a um grupo metileno terminal. Tal como já tínhamos verificado com o lupeol, também o espectro no I.V. do acetato por nós preparado era idêntico ao de uma amostra de acetato de lupeol padrão. Concluimos, assim, que estas substâncias eram idênticas (I.V., R.M.N., E.M., $[\alpha]_D$, c.c.f., p.f.) a amostras autênticas de lupeol e de acetato de lupeol.

3.4 — ISOLAMENTO, PURIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA BETULINA

Reuniram-se as fracções da coluna II, eluídas com a mistura benzeno-clorofórmio 2 : 8 e com clorofórmio e, por evaporação do solvente, obteve-se um resíduo que se fez recristalizar de acetona. O produto cristalino (1,7 g) apresentava as características seguintes: p.f. 258-260 °C, $[\alpha]_D^{24} + 19$ °C (piridina), $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ exige: M = 442; encontrado: $M^+ = 442$. O espectro no I.V. era idêntico ao de uma amostra autêntica de betulina. Preparou-se o respectivo diacetato, nos moldes atrás descritos, o qual cristalizou de acetona como agulhas brancas com o p.f. 219-220 °C, $[\alpha]_D^{20} + 21,9$ °C (CHCl_3), $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$ exige: M = 526; encontrado:

$M^+ = 526$. O espectro no I.V. obtido com o acetato por nós preparado era perfeitamente idêntico ao de uma amostra padrão de diacetato de betulina. Também o espectro de R.M.N. confirma tal estrutura: sinais correspondentes a grupos metilo normais, um sinal ($\delta = 1,68$) referente a um grupo metilo numa dupla ligação, dois sinais referentes aos grupos acetato a $\delta = 2,00$ e $\delta = 2,02$ p.p.m. e um duplete [$\delta = 4,62$ (d)] correspondente a um grupo metileno terminal. Assim, estas substâncias apresentavam-se idênticas (I.V., R.M.N., E.M., $[\alpha]_D$, c.c.f.) à betulina e ao acetato de betulina padrões.

3.5 — EXTRACÇÃO, ISOLAMENTO, PURIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS TRITERPENÓIDES DAS RAÍZES DE EUCLEA DIVINORUM

Partindo de 750 g de pó de casca de raízes da *Euclea divinorum* e seguindo os processos de extracção, isolamento e purificação utilizados para a *Euclea natalensis* e descritos anteriormente, identificámos no extracto éter de petróleo os triterpenóides lupeol e betulina.

Os resultados obtidos foram 1,88 g de lupeol e 0,85 g de betulina cristalizados e puros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Botânica da Universidade de Lourenço Marques e ao Dr. Alberto Figueira de Sousa a oferta do material utilizado neste estudo. Igualmente agradecem o apoio financeiro concedido pelo Instituto de Alta Cultura, através do Projecto de Investigação PFR/7.

BIBLIOGRAFIA

- [1] THOMSON, R. H., «Naturally Occurring Quinones», Academic Press, London, 1971.
- [2] ALVES, A. C., COSTA, A. C. e FERREIRA, M. A., *Garcia de Orta*, **17**, 299 (1969).
- [3] FERREIRA, M. A., COSTA, M. A. C., ALVES, A. C. e LOPES, M. H., *Phytochemistry*, **12**, 433 (1973).

- [4] FERREIRA, M. A., LOPES, M. H., COSTA, M. A. C. e ALVES, A. C., *Phytochemistry*, **13**, 499 (1974).
- [5] FERREIRA, M. A., COSTA, M. A. C., PAUL, M. I. e ALVES, A. C., *Anais Fac. Farm. Porto*, **33**, 61 (1973).
- [6] YOSHIHIRA, K., TEZUKA, M., TAKAHASHI, C. e NATORI, S., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **19**, 851 (1971).
- [7] YOSHIHIRA, K., TEZUKA, M., KIANCHANAPEEE, P. e NATORI, S., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **19**, 2271 (1971).
- [8] YOSHIHIRA, K., TEZUKA, M. e NATORI, S., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **19**, 2038 (1971).
- [9] KUROYANA, M., YOSHIHIRA, K. e NATORI, S., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **19**, 2314 (1971).
- [10] TEZUKA, M., KURUAYANA, M., YOSHIHIRA, K. e NATORI, S., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **20**, 2029 (1972).
- [11] MUSGRAVE, O. C. e SKOYLES, D., *J. Chem. Soc., (Perkin Trans. I)*, 1128 (1974).
- [12] FERREIRA, M. A. e COSTA, A. C., *Garcia de Orta*, **16**, 417 (1968).
- [13] ORZALESI, G., MEZZETI, T., ROSSI, C. e BELLAVITA, V., *Planta Med.*, **19**, 32 (1970).
- [14] KARRER, W., «Konstitution und Vorkommen der Organischen Planzstoffe», Birkhauser Verlag, Basel, 1958, p. 828.
- [15] «The Merck Index», 7th Edition, Merck & Co. Inc., Rakway (N. J. — U. S. A.), 1960, p. 617.

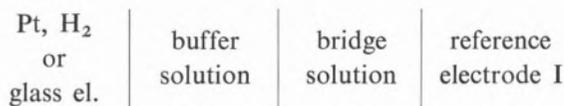
ABSTRACT

From the petrol extract of Euclea natalensis roots two triterpenoids were isolated by column chromatography. Elution with petrol-benzene 3 : 7 and 2 : 8 removed from the column (alumina) a substance which was characterized as being lupeol (m.p., T.L.C., I.R., N.M.R., M.S., $[\alpha]_D$, preparation of acetate). Another substance was obtained by eluting the column with benzene-chloroform 2 : 8 and chloroform, which was identified as being betulin by comparasion with an authentic sample (m.p., T.L.C., I.R., $[\alpha]_D$, N.M.R., M.S., preparation of acetate). The same triterpenoids were also isolated from the petrol extract of Euclea divinorum roots.



SATURATED CALOMEL ELECTRODES — ABNORMAL POTENTIALS

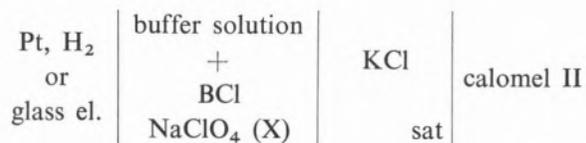
The cell which is the basis of pH measurements and of the calibration of glass electrode + pH meter systems:



involves a choice of reference electrode and bridge solution, usually between the Ag | AgCl electrode or the calomel electrode and 3.5M or saturated KCl. Attention has been drawn [2, 3] to the occurrence of erroneous emf values of cell I, when the buffer solution is «Tris» (Tris hydroxymethyl aminomethane) and its hydrochloride. The blame for this error was put on a reaction between the buffer

solution and the «linen-fibre» used to establish the liquid junction [2].

During work [4] with cells II, at 25°C, we came across an unexpected situation of different explanation



where X = 0,10⁻², 10⁻¹, 1mol l⁻¹ and B is one of the compounds mentioned in table I partially neutralized with constant boiling HCl.

Saturated calomel electrodes from Radiometer and Electronic Instruments Ltd. (EIL) with a piece of porous stone as means of establishing the liquid junction, were used.

Our two different saturated calomel electrodes did not yield identical emf values owing to their individual characteristics. KATER, LEONARD and MATSUYAMA [5], have published a detailed study of the «repeatability» of the liquid junction potential aspect and concluded this was probably ± 1mV. However the magnitude of the difference between our electrodes varied in unpredictable ways as it is shown in table 2 referring to one particular experimental run.

The traces of emf versus time followed on a recorder, particularly for 1M Na⁺ solutions, showed interesting features as illustrated in figure 1. For sodium free systems, electromotive forces followed

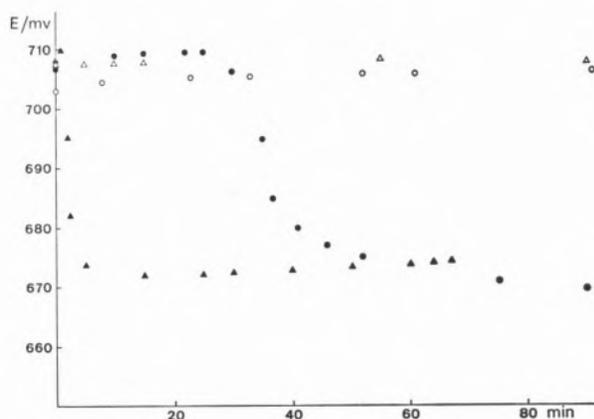


Fig. 1

Pt, H₂ | Tris buffer, Na⁺ | calomel el.
calomel EIL (Δ-0M Na⁺; ▲-10⁻¹M Na⁺;
calomel Radiometer (○-0M Na⁺; ●-10⁻¹M Na⁺)

Table 1

Substance	Formula	Supplier (brand)
2,2-Bis (hydroxymethyl) — 2,2',2''-Nitrilotriethanol «Bis-Tris»	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 - \text{NC} - (\text{CH}_2\text{OH})_3$	Aldrich — U.S.A.
Tris (hydroxymethyl) aminomethane «Tris»	$(\text{CH}_2\text{OH})_3 - \text{C} - \text{NH}_2$	Koch-Light (Puriss — A.R.)
Ethanolamine	$\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	BDH
Piperidine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{---} \text{N} \text{---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	BDH

Table 2

buffer soln.	(Na ⁺) M	Radiometer cal.	EIL cal.	E (mV)	cal EIL cal Rad. ΔE (mV)
Bis-Tris (0.02M) + Bis-Tris HCl(0.02M)	0	626.4	628.7		+ 2.3
	10 ⁻¹	631.3	632.3		+ 1.2
	1	643.6 (↓603.4)	644.0(↓608.9)		+ 0.4 (+ 5.5)
Tris (0.05M) + Tris HCl (0.1M)	0	706.2	707.9		+ 1.7
	1	709.4 (↓669.1)	709.8 (↓674.3)		+ 0.4 (+ 5.2)
	0	796.2	794.9		— 1.3
Ethanolamine (0.02M) + Ethanolamine HCl (0.03M)	10 ⁻²	796.3	795.4		— 0.9
	10 ⁻¹	798.6	798.5		— 0.1
	1	809.7 (↓773.0)	805.6		— 4.1 (?)
Piperidine (0.075M) + Piperidine HCl (0.03M)	0	910.5	907.5		— 3.0
	10 ⁻²	910.5	907.7		— 2.8
	10 ⁻¹	912.4	909.7		— 2.7
	1	923.6 (↓888.6)	920.5		— 3.1 (?)

with time (up to 2 hours in the case of Tris buffer) attained, after initial transients, steady values. For the 1M Na⁺ systems an initial rise in emf, towards the value expected from the knowledge of published pk values [1] was suddenly followed by a steep decrease, whose time of appearance could not be predicted. This was then followed by a more or less steady state characterized by an emf value which could not be accounted for by considerations of effects of salt addition. The magnitude (~ 40mV) of such variation was remarkably reproducible for the buffer systems studied, whatever the concentration of added Na⁺ and which the calomel electrode used as reference. Similar observations were made using hydrogen-ion responsive glass electrodes instead of the hydrogen gas electrode.

Additional tests were done in order to check the stability of the solution. This was done by emf measurements in solutions B and B + Na⁺ using the Ag | AgCl electrodes placed directly in the solution, that is without liquid junctions being involved. These measurements were followed by the ones of cell II with the calomel electrodes. Finally repeating the first set of experiments, the Ag | AgCl electrodes reproduced the first emf values, which indicates that unexpected values given by calomel electrodes are not a result of contamination of the cell solution. This leaves the calomel electrode as the only possible source of error.

Ryan, mentioned an error of 36mV with a Beckman reference electrode which is comparable in magnitude with that found in the present work. However the origin cannot be the one mentioned by Ryan, as the calomel electrodes used in our experiments do not have linen-fibre junctions.

Our experimental results imply that misbehaviour comes from the addition of NaClO₄ and not from the buffer substance itself. At the junction KCl_{sat.}/NaClO₄, KClO₄ may have been formed establishing a new potential KCl/KClO₄.

Due to the wide use of calomel electrodes and the buffer solutions, such as «Tris», as secondary pH standards we think it is advisable to stress the advantages of an improved method of calibrating glass electrodes described elsewhere [6].

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was done in the Department of Physical Chemistry, University of Newcastle Upon Tyne, England. Thanks are due to Instituto de Alta Cultura, Portugal, for financial assistance, to Dr. A. K. Covington for his constant advice and to Prof. F. C. Barreira for his aid in the preparation of the manuscript.

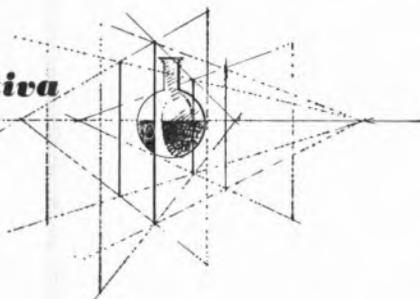
REFERENCES

- [1] BATES, R. G., «Determination of pH», 3rd Ed., J. WILEY, New York, 1973.
- [2] RYAN, M. F., *Science*, **165**, 851 (1969).
- [3] Sigma Chemical Co., *Tech. Bull.*, 106B, Supplement No. 1 (1970).
- [4] CAMÕES, M. F. G. F. C., «Ph. D. Thesis», University of Newcastle Upon Tyne, 1973.
- [5] KATER, J. A. R., Leonard, J. E. and Matsuyama, G., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **148**, 54 (1968).
- [6] CAMÕES, M. F. G. F. C. and Covington, A. K., *Anal. Chem.*, **46**, 1547 (1974).

M. FILOMENA G. F. C. CAMÕES

Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências
Lisboa 2 — Portugal

Perspectiva



CONTRIBUIÇÃO PARA O VOCABULÁRIO PORTUGUÊS DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

A. HERCULANO DE CARVALHO

Em comunicação apresentada recentemente à Academia das Ciências, tivemos oportunidade de sugerir certo número de regras as quais julgamos que devem observar-se na tarefa de tradução, para a nossa língua, de termos técnicos e científicos estrangeiros, hoje, com mais frequência, de origem inglesa ou americana.

Com mais propriedade, devemos dizer que não se trata de enunciar regras mas simplesmente de chamar a atenção para certas realidades, conhecidas de toda a gente mas que frequentemente são esquecidas quando se põe o problema da tradução.

Como é o especialista da respectiva ciência ou técnica quem conhece exactamente o significado da palavra ou expressão a traduzir, deverá ser ele o primeiro a sugerir a tradução, recorrendo-se em última instância ao linguista, que dará luz verde ou vermelha aos termos propostos.

Esta primeira consideração justifica o autor da publicação das suas sugestões, com o objectivo, mesmo antes da apreciação por especialistas da língua, de que os oficiais do mesmo ofício, da ciência ou da técnica, emitam as suas opiniões, concordantes ou implicando novas sugestões.

Vejamos alguns desses princípios, elementares mas de importância, que julgamos essenciais para a solução sensata do problema em causa.

Em primeiro lugar, nem sempre se justificará arranjar um vocábulo português para traduzir o estrangeiro, ou porque seja muito difícil de conseguir assim uma equivalência aceitável ou porque a palavra da língua em questão já foi adoptada por outras e seria pedantismo da nossa parte querer fazer excepção: daremos como exemplos, em física atómica, a palavra inglesa «spin» e, na linguagem corrente, o termo «snob».

Mas que esta primeira norma, imposta pelo bom senso, não sirva de desculpa à maioria dos casos em que a tradução é perfeitamente possível, sendo então o uso do termo estrangeiro que aparece como pedantismo irritante.

Então a escolha da palavra portuguesa deverá fazer-se de modo a que o seu significado tradicional se aproxime, o mais possível, da essência do fenómeno ou da coisa que se pretende nomear. Note-se que dizemos «se aproxime» e antes deveríamos dizer «não se afaste muito».

Esta opinião baseia-se no seguinte raciocínio: quando um investigador descobre novo fenómeno ou novo corpo, baptiza-o com nome que, naturalmente, é vocábulo (ou expressão) pertencente à própria língua. Ora o seu significado tradicional nessa língua não será o mesmo que passou a ter como nome de baptismo; tal sentido ou é inteiramente novo ou sofre uma extensão.

Por isso, quando queremos arranjar equivalente português para a palavra estrangeira, não devemos querer ser «mais papistas que o papa».

Não é pois válida a objecção que, mais frequentemente, cientistas e técnicos põem perante a proposta de tradução: «não é bem isso», costumam

dizer, sem se lembrarem de que o termo estrangeiro original só passou a ser exactamente «isso» após a sua fixação como «nome de baptismo».

Um exemplo corriqueiro que vem a propósito é a palavra francesa «contrôle» (donde os ingleses derivaram «control»), com o significado que ela tem para os engenheiros na expressão «contrôle industriel» (ou «industrial control»).

Quando se têm proposto, para a respectiva tradução, as palavras portuguesas «verificação», «vigilância», «fiscalização», vem logo a objecção de que o «contrôle» industrial não abrange somente estas acções mas ainda a duma intervenção (geralmente automática) no sentido de corrigir anormalidades eventualmente verificadas, isto é, uma acção de *comando* de mecanismos de correcção. Ora bem: com o vocábulo francês estamos precisamente nas mesmas condições. Assim, a Academia Francesa, nas suas advertências (*mises en garde*) linguísticas publicadas periodicamente, escreve, a respeito do vocábulo *contrôle*: «*n'a pas originellement dans notre langue le sens d'autorité, de commandement, mais seulement «celui» de vérification, de surveillance, d'examen*».

As traduções propostas são pois perfeitamente aceitáveis e, passado algum tempo de uso corrente pelos nossos técnicos, adquiririam o significado exacto desejado.

Simplesmente... no exemplo dado sucede que há incidência da primeira regra enunciada, pois o uso já consagrou o neologismo «contrôlo», o qual até já se encontra em dicionários portugueses⁽¹⁾.

A formação de neologismos é, em última análise, um modo de enriquecimento das línguas, como se considera em França, onde o «Journal Officiel» de quando em quando publica listas sob o título «Enrichissement du Vocabulaire» abrangendo diversos sectores, entre eles os de várias ciências e tecnologias, e onde figuram precisamente bastantes neologismos.

Na formação destes, têm os linguistas de dizer de sua justiça; mas, pelo que respeita à indústria, um dos primeiros passos a dar no sentido da tradução é ouvir como os operários que lidam com os fenómenos ou as coisas nomeadas resolveram por si a dificuldade, pois é sem dúvida o povo que, por instinto, possui o verdadeiro «génio da língua».

Outro aspecto a observar quando se quer traduzir

um termo estrangeiro do domínio da tecnologia é, tanto quanto possível, conseguir semelhança «sónica».

Isto torna-se sobretudo importante quando o termo estrangeiro já esteja em uso, verificando-se que os nossos técnicos têm o ouvido «afeito» a ele. Com semelhança sónica será mais fácil a *adopção* do termo proposto.

Muito frequentes em tecnologia química são os gerúndios ingleses terminados em «ing», designando operações hoje correntes na indústria. Ora nada menos português do que esta terminação. Em certos casos mais difíceis, admite-se que se use o termo estrangeiro mas, pelo menos, mude-se essa terminação.

Julgamos esclarecedor o dar aqui alguns exemplos que, aliás, figuram no pequeno glossário anexo a estas notas, mas aí sem qualquer justificação ou explicação. Começamos pelo mais popular dos termos: *cracking*, usado na indústria dos petróleos.

Os franceses traduzem-no por «craquage», visto que o seu verbo «craquer» significa exactamente a acção que está na essência da operação em causa: rebentar, estalar.

Ora em português não existe verbo correspondente; mas encontra-se nos dicionários uma exclamação castiça «representativa de coisa que se desmorona»: *craque*. Se adoptássemos este termo, parece muito *provável* que operários e engenheiros o aceitariam. Estes últimos também podem usar as traduções eruditas: «pirólise» ou «termocisão».

Quanto ao *reforming*, parece-nos que «reforma» (ou reformação) é perfeitamente equivalente.

Mas já ouvimos, a funcionário que presta serviço numa instalação fabril onde se realiza essa operação, o neologismo «refórmio», sonicamente mais próximo do termo inglês.

Para *stripping* proporíamos *extirpe* ou *extírpio*, por derivação a partir do verbo «*extirpar*», com significado idóneo para o nosso fim.

A tradução de *quenching* parece mais difícil. Em todo o caso, o nosso substantivo «congelamento» tem significação próxima da desejada. O neologismo «resfriagem» também seria aceitável.

(1) A tradução à letra de «contrôle» deveria ser antes «contraste», palavra genuinamente portuguesa que já não tem o significado inicial.

Para finalizar estas notas, ainda parece útil dar um exemplo de natureza diferente. Trata-se de termo que entrou na linguagem corrente e designa uma canalização por tubos para conduzir petróleo, gás, etc.: é o *pipeline*.

A tradução erudita, também admitida oficialmente em França como alternativa, será «oleoduto», «gasoduto», «carboduto», consoante a substância a transportar.

Mas a tradução genérica indicada no «Journal Officiel» é «pipeline», pronunciado à francesa.

Esta solução não parece convincente.

Em português «tubagem» significa precisamente: conjunto de tubos, canalização por tubos.

Porque não adoptá-la?

O glossário que se segue é apresentado como simples sugestão, sem pretensões de ter achado as melhores soluções para cada caso. Sublinha-se aliás que a maioria das soluções propostas não são originais, sendo algumas já de uso corrente, outras influenciadas pela solução francesa.

O número de termos é muito reduzido, significando a sua apresentação apenas o desejo de provocar as críticas idóneas e desencadear outras achegas deste género, de forma a poder-se oficializar, de futuro, um vocabulário da ciência química e das tecnologias afins.

Trata-se pois dum primeiro passo, a desafiar muitas outras e melhores contribuições.

GLOSSÁRIO

I

Abreviaturas usadas para os domínios em que são usados os vocábulos

g — Termo comum a vários domínios ou generalizado na linguagem habitual

C — Ciências físico-químicas

N — Física e engenharia nucleares

P — Indústria e comércio do petróleo

I — Indústria, nomeadamente indústria química e petroquímica

PI — Poluição atmosférica e outra

Observação: Os termos marcados^Δ escolheram-se por analogia com os preceitos oficiais em França.

II

<i>Vocábulo estrangeiro</i>	<i>Domínio</i>	<i>Tradução proposta</i>
Abstract	g	Extracto (de artigo)
Accuracy	C	Exactidão (duma medição)
Automation	g	Automização ^Δ
Background	N	Fundo (radiação de)
Background	g	Bagagem (científica, etc.)
Back-scattering	N	Retrodifusão
Blow-down	P	Separador de emergência
Blow-out	N	Erupção
Breeder	N	Reprodutor
Brehmrstrahlung	N	Radiação de travagem, freno-radiação
Buffer	C	Tampão
Bunker	P	Bancas (1)
Burn-up	N	Consumição (2)
Burst	N	Girândola, salva, rebentamento
By-pass	I	Curto-circuito, «baipasse»
Chemurgy	I	Agrotécnica ^Δ
Chugging	N	Estrugido (3)
Cocking	I	Carbonização
Container	g	Recipiente
Containment	N	Confinamento
Control	I,g	Contrôle
Cracking	P	Craque, termocisão
Criticality	N	Criticidade
Cross section	N	Secção eficaz
Desalination	I	Dessalgação
Development	g	Desenvolvimento (4)
Eddy	PI	Remoinho, turbilhão
Extruder	I	Extrudeira
Extrusion	I	Extrusão
Fabric	I	Textura, estrutura ^Δ
Fall-out	N,PI	Recaída ^Δ
Filler	I	Carga ^Δ
Flow-sheet	I	Fluxograma
Fuel oil	P	Fuelóleo
Gasoil	P	Gasóleo
Gritt	I,g	Areias ^Δ
Health physics	N	Protecção (nuclear), higiene nuclear
Hopper	I	Tremonha
Hydrocracking	P	Hidrocraque
Implementation	g	Execução, cumprimento
Industrial design	I	Traçado, concepção ^Δ industrial. Estética industrial*
Industrial designer	I	Traçador, conceptista ^Δ industrial. Esteta industrial
Jamming	I,PI	Obstrução
Joint venture	I,g	Co-empreendimento

* É desta maneira que o nosso INII traduz a expressão «industrial design».

<i>Vocabulo estrangeiro</i>	<i>Domínio</i>	<i>Tradução proposta</i>	<i>Vocabulo estrangeiro</i>	<i>Domínio</i>	<i>Tradução proposta</i>
Kerogen	I	Querogéneo (5)	Standard	g	Padrão
Kerosene	P	Petróleo (de iluminação)	Steady	C,g	Regular, contínuo, uniforme
Know-how	g	Saber-como	Steam cracking	P	Vapo-craque
Leasing	g	Locação, arrendamento	On stream	I	Em funcionamento, a andar
Management	g	Gestão, direcção	Stripping	I	Extirpação, extirpio
Marketing	g	Comercialização ^Δ	Stripper	I	Extirpador, exaustor
Offshore	P	No mar ^Δ , na orla marítima	Tanker	P	Navio-tanque, navio-cisterna, petroleiro
Onshore	P	Na praia ^Δ , na orla costeira	Test	g	Ensaio, prova
Packing fraction	C	Fracção de empilhamento ^Δ	Topping	P	Descabeçamento ^Δ
Panel	g	Mesa-redonda, grupo de trabalho ^Δ	Tracer	N	Indicador ^Δ (radioactivo)
Panel	I	Painel, quadro	Turn over	g	Taxa de rotação, rotação ^Δ
Pattern	g	Padrão, modelo	Visbreaking	P	Visco-redução
Pellet	I	Grânulo, esférula	Washout	I	Enxaguação
Pipeline	P	Condução de tubos, tubagem (oleoduto, gasoduto...)	Waste	I,PI	Refugio, residuo. Águas residuais
Planning	g	Planejar, planeamento	Wholesomness	g	Edibilidade, potabilidade
Processing	P	Trabalho a feitura	Wild cat	P	Sondagem exploradora
Posted price	P	Preço afixado ^Δ			
Pressurized	I	Sob pressão			
Prilling	I	Granulação			
Procedure	g	Modo operatório ^Δ			
Quenching	I	Congelo, resfriagem			
Reliability	C,g	Confiança, fiabilidade ^Δ			
Reforming	I	Reforma, refórmio			
Reformer	I	Reformador			
Reprocessing	I	Retratamento ^Δ			
Royalty	I,g	Direitos (de patente)			
Scattering	C	Difusão			
To scavenge	I	Arrastar, varrer			
Screening	N	Efeito de anteparo			
Scrubber	I	Torre (de lavagem)			
Shield	N	Escudo, couraça			
Sitting	I	Implantação			
To slow down	N	Alentecer			
Slowing down	N	Alentecimento			
Sludge	I	Lama, depósito			
Slurry	I	Suspensão, caldo			
Spray	g	Borrifo			
Spin	C	Spin (6)			
Stagging	C	Dispersão ^Δ			
To standardize	g	Aferir, normalizar			

Notas:

(1) *Bancas*: já é usado entre nós e tem o significado, na prática, do gasóleo ou do fuelóleo para abastecimento dos navios.

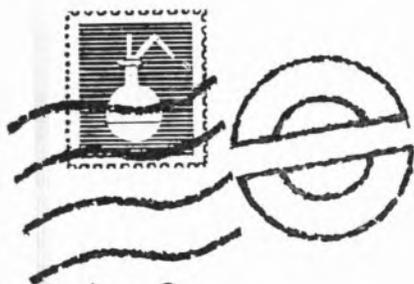
(2) Chama-se «burn-up» ao consumo específico de combustível nuclear num dado reactor.

(3) Trata-se dum barulho característico que se ouve em certo regime de funcionamento dos reactores nucleares «de água fervente» (BWR).

(4) Fase final duma investigação visando a sua aplicação prática nas condições mais favoráveis. O conjunto das duas fases costuma representar-se por «R & D», que em português deverá ser: «I & D».

(5) É a matéria orgânica combustível do óleo de xisto.

(6) É evidentemente para se ler à inglesa: «spine».



Noticiário e Informações

REUNIÕES INTERNACIONAIS

13.^a DIDACTA: ÉTUDE À PERPÉTUITÉ FEIRA EUROPEIA DE MATERIAL DIDÁCTICO

Nuremberg, Março de 1975

A Feira Europeia de Material Didáctico incluiu numerosas jornadas de estudo.

O «slogan» *Étude à perpétuité* foi o tema principal da 13.^a DIDACTA. Esta expressão, internacionalmente conhecida, foi criada após o «Ano Internacional para a Educação — 1970», promovido pela UNESCO, e abrange todos os domínios, desde a educação pré-escolar, escolar e universitária até à educação profissional e de adultos.

Muitas instituições nacionais e internacionais organizaram jornadas de estudo por ocasião da 13.^a DIDACTA. Destacaram-se os seguintes organizadores:

- Fachgruppe Werkdidaktik der Konferenz Pädagogischer Hochschulen, Ludwigsburg;
- International Society for Group-Activity in Education and World Education Fellowship, Heidelberg;
- Verband Deutscher Sonderschulen e. V., Hanovre.

A 13.^a DIDACTA foi um encontro importante para fabricantes, professores, conselhos de escolas e respectivos grupos de negócio. A exposição teve as seguintes secções: meios audiovisuais; máquinas de ensinar; laboratórios de linguagem; sistemas didácticos automáticos; livros e programas didácticos; cartografia; equipamento escolar: mobiliário, quadros, equipamento de projecção; ciências naturais; física, química e biologia; desenho, trabalhos manuais, instrução por escrito; escolas para crianças atrasadas, educação pré-escolar, escola primária; bordados, trabalhos domésticos; música; material para desportos e jogos; formação profissional nas escolas e firmas; estudos de administração, etc.

ULTRASONICS INTERNATIONAL 1975 CONFERÊNCIA E EXPOSIÇÃO

Imperial College, Londres, 24 a 26 de Março de 1975

Esta manifestação foi organizada e patrocinada pelo jornal «Ultrasonics», sendo a nona de uma série de conferências e exposições que este jornal tem levado a efeito.

A exposição foi criada para atrair os engenheiros que se interessam pelas aplicações práticas dos ultra-sons, no campo de ensaios não destrutivos, medicina, comunicações, soldadura, perfuração e muitas outras aplicações que se encontram nos ultra-sons.

Os assuntos tratados foram os seguintes:

- Ultra-sons de alta potência
- Física dos ultra-sons
- Ensaios não destrutivos
- Ultra-sons em medicina e biologia
- Ultra-sons na água
- Técnicas de visualização
- Processamento de sinais

Mais informações poderão ser facultadas por:

Dr. Z. Novak

Ultrasonics International 75 Conference

32 High Street,

Guildford, Surrey, UK GU1 3EW — Inglaterra

HIDROMETALLURGY

Manchester, 2 a 7 de Abril de 1975

Realizou-se na UMIST, Manchester, um simpósio sobre hidrometalurgia que constou de uma revisão das últimas investigações e desenvolvimentos no campo em causa.

O programa técnico para este encontro foi o seguinte:

- Leaching
- Metal Precipitation
- Solvent Extraction
- Solid Ion Exchange
- Electrowinning

Informações:

Department of Chemical Engineering,

UMIST, University of Manchester, Manchester 1, Inglaterra

SEWAGE AND INDUSTRIAL LIQUID EFFLUENTS

York, 16 e 17 de Abril de 1975

A Institution of Chemical Engineers (filial de Yorkshire), em cooperação com outras instituições, patrocinou «The Application of Chemical Engineering to the Treatment of

Sewage and Industrial Liquid Effluents». Este simpósio realizou-se na Universidade de York, nos dias 16 e 17 de Abril de 1975, em ligação com a Institution of Chemical Engineers AGM, que publicará as suas informações muito brevemente.

O programa foi o seguinte:

Sessão I — Oxidative Processes

Sessão II — Sedimentation Process

Sessão III — Treatment Methods

Sessão IV — Removal of Non-Biodegradable Solubles

Informações:

The Institution of Chemical Engineers

15 Belgrave Square

London, England, SW1X 8PT

CONFERÊNCIAS EUCHEM

Indicam-se a seguir duas reuniões patrocinadas pela IUPAC, mas ligadas ao Comitê para as Conferências EUCHEM:

— Symposium on Polymerization of Heterocycles (Ring-Opening)

Lodz-Jablonna, Polónia, Junho de 1975

Informações:

Professor St. Penczek, Dept. of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Lodz, UI. Przedzlniana 72, Polónia

— 4th International Conference on Chemical Thermodynamics

Montpellier, França, 26 a 30 de Agosto de 1975

Informações:

Professor M. Laffitte,
Centre de Recherches de Microcalorimetrie et de Thermo-
chimie du CRNS,
Rue do 141° R.I.A., 26
13003 Marseille, França

IUPAC INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES

O Simpósio teve o seu início na segunda feira, dia 14 de Julho de 1975, em Jerusalém, e continuou durante a semana até sexta feira, dia 18. Seguiu-se imediatamente ao 25.º Congresso de Química Pura e Aplicada que teve lugar no mesmo local, de 6 a 11 de Julho de 1975 e de que já se deu notícia na devida altura.

O Simpósio foi dividido em 9 secções que constaram, tanto de conferências plenárias como de conferências seccionadas.

Tópicos:

1. Polymer Theory
2. Surface and Electrochemistry of Macromolecules
3. Ions and Polar Molecules in Polymeric Solids
4. Polymers as Chemical Reagents
5. Artificial Membranes — Synthesis and Function
6. Polymers in Pollution Abatement
7. Biomedical Applications of Macromolecules
8. Specialized Polymers in High Performance Composites for Structural Application
9. Structure and Properties of Natural Fiber Forming Polymers

Este Simpósio foi organizado pelo The Aharon Katzir-Katchalsky Center, sob os auspícios da Israel Academy of Sciences & Humanities e Israel Chemical Society.

Informações:

The Secretariat

IUPAC Symposium on Macromolecules

Aharon Katzir-Katchalsky Center

Weizmann Institute of Science

P. O. Box 16271, Tel Aviv — Israel

FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE INTERNATIONAL AND EXTERNAL PROTECTION OF PIPES

Universidade de Hull, 8 a 10 de Setembro de 1975

O BHRA Fluid Engineering organizou a sua primeira conferência, que teve lugar na Universidade de Hull. O principal objectivo foi discutir e ouvir os interessados no assunto sobre os mais recentes desenvolvimentos dos métodos de protecção dos tubos e condutas.

A Conferência centrou-se na apresentação de comunicações sobre os seguintes assuntos:

- Os progressos na preparação de materiais de «pipelines» aços de liga, plásticos, cimento, etc.
- Desenvolvimento nos métodos de protecção de «pipelines» e nos materiais usados para revestimentos, envolvimentos e coberturas.
- Modificações no projecto para evitar erosão e desgaste desnecessários.
- Economia na selecção de materiais de «pipeline» e custos do controle na corrosão dos «pipelines».
- Problemas relacionados com o transporte de líquidos corrosivos e sólidos abrasivos nos tubos.
- Problemas relacionados com a corrosão bactericida de «pipelines» enterrados.

- Métodos de ensaio para desgaste e corrosão interior e exterior.
- Limpeza de «pipelines» por métodos novos aceitáveis.

Informações:

Organising Secretary, 1st I.C.P.P.,
BHRA Fluid Engineering, Granfield, Bedford
MK43 OAJ, Inglaterra

INTERNATIONAL CONFERENCE ON COLLOID
AND SURFACE SCIENCE

Budapeste, 15 a 20 de Setembro de 1975

Patrocinada pela IUPAC e organizada pela Sociedade de Química da Hungria, juntamente com a Comissão de Química Colóide, da Academia das Ciências da Hungria, esta Conferência abrangeu todos os aspectos da ciência dos colóides e faces, incluindo a química dos colóides e faces dos sistemas macromoleculares.

As principais conferências serão publicadas no jornal oficial da IUPAC «Pure and Applied Chemistry».

FLUIDISED COMBUSTION CONFERENCE

Londres, 16 e 17 de Setembro de 1975

O Institute of Fuel e a Institution of Chemical Engineers organizaram uma conferência sobre a combustão fluidizada, com a presidência do Dr. J. F. Davidson, da Universidade de Cambridge.

O principal objectivo da conferência foi a discussão da teoria e prática da fertilização cruzada sobre o tema.

Informações:

Dr. P. Eisenklam,
Department of Chemical Engineering
and Chemical Technology
Imperial College, London SW7 2AZ

Entretanto, e antes desta conferência, realizaram-se as seguintes manifestações relacionadas com este assunto, na Universidade de Orleães:

De 1 a 15 de Setembro de 1975:

Second European Symposium on Combustion

De 8 a 11 de Setembro de 1975:

Fifth International Colloquium on Gas Dynamics of Explosions and Reactive Systems

Informações:

Secrétariat du II^e Symposium European sur la
Combustion: C.R.C.C.H.T., CNRS
4045 Orléans Cedex, França

SURFACE 75

SALÃO INTERNACIONAL DE TRATAMENTO
DE SUPERFÍCIES

Como já tinha sido anunciado, o 4.º Salão Internacional de Tratamento de Superfícies teve lugar na Feira das Indústrias Suíça, de 30 de Setembro a 4 de Outubro de 1975.

O programa deste Salão abrangeu todos os assuntos relacionados com o tratamento das superfícies:

1. Tratamento de preparação e de acabamento mecânico (sem corte dos materiais)
2. Tratamento de preparação e de acabamento químico e electroquímico
3. Tratamentos químicos e electroquímicos das superfícies
4. Maquinação química e electroquímica dos metais
5. Electroformagem
6. Tratamentos térmicos, zincagem, chumbagem, estanhagem e esmaltagem
7. Metalização, placagem, vaporização sob vácuo
8. Técnica industrial de envernizagem, sistemas convencionais de envernizagem, sistemas de envernizagem diluíveis na água e tintas de camada espessa. Pulverização por pó
9. Instalações e mobiliário para laboratórios, instrumentos de medida e de controle
10. Instalações técnicas, tratamento do ar, das águas e das águas residuais, equipamentos gerais de exploração, tais como instalações eléctricas, equipamentos auxiliares, dispositivos de segurança
11. Diversos. Serviço de consulta da indústria das matérias-primas. Literatura profissional (livros, publicações).

Informações:

Surface Secretariat
P. O. Box CH-4021, Basle — Suíça

INTERNATIONAL CONFERENCE NATURAL
GAS PROCESSING AND UTILISATION

Dublin, 8 a 10 de Abril de 1976

Esta Conferência está sendo organizada pelo Grupo Irlandês da Institution of Chemical Engineers. O tema de cada sessão, juntamente com uma lista dos principais tópicos, é a seguir apresentado:

- 1 — Purification
 - Natural Gas and its Constituents
 - Sulphur Removal and Recovery
 - Dewpoint Adjustment Acid Gas Removal
 - Corrosion Problems
 - Hydrate Formation
 - Enrichment

- 2 — The Optimum Utilisation of Natural Gas
National & International Considerations
Natural Gas — The Impact on the Small Economy
Energy Policy
Investment — Opportunities in Ireland
Natural Resource Management
Social Implications and Environment
- 3 — Handling & Distribution
Liquefaction of N.G.
Transportation of LNG
The Natural Gas Grid Storage
Transportation in Alternative Forms — LNG vs. Methanol
- 4 — Natural Gas — Industrial Fuel
Electricity Generation, Industrial Uses, Domestic Consumption
- 5 — Natural Gas — Chemical Feedstock
Hydrogen
Ammonia and Methanol Production
Ethylene from Condensate Cracking
SNG from Condensates
Biosynthesis

Informações:

Natural Gas Conference
Institution of Chemical Engineers
P. O. Box 770, Upper Merrion Street
Dublin 2 — Irlanda

ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL PARA A
SEGURANÇA SOCIAL.
COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE
A PREVENÇÃO DOS RISCOS PROFISSIONAIS
NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Este Colóquio realizar-se-á em Frankfurt, nos dias 21 e 22 de Junho de 1976 e versará o tema: «Acidentes e doenças profissionais».

O programa será dedicado a:

1. Métodos de investigação para a previsão de operações em condições perigosas:
 - Provas de cinética reaccional (calorimetria de acumulação ou perda de calor)
 - Métodos de estudo para a determinação da sensibilidade térmica ou mecânica das substâncias decomponíveis
 - Determinação de influências catalíticas sobre o processo reaccional
 - Previsões teóricas sobre o processo das reacções
2. Possibilidades modernas da técnica da engenharia química para a execução das reacções sem erros:
 - Processo operacional contínuo
 - Evitar acumulação de substâncias perigosas
 - Praticar uma técnica moderna de medida e regulação para a segurança das operações
 - Métodos para suspender processos reaccionais perigosos
3. Informações actuais sobre acidentes e doenças profissionais na indústria química.
4. Projecção de filmes sobre a prevenção de acidentes e projecção de imagens sonoras sobre a indústria química.

São ainda oferecidas aos participantes no Colóquio as seguintes manifestações:

- 18.^a sessão da Exposição de Equipamentos e Aparelhos Químicos, que terá uma secção especial de prevenção de acidentes
- Exposição Anual da DECHEMA-1976
- Reunião Anual dos Engenheiros de Métodos
- Reunião do Forum Atómico Alemão
- Reunião da Associação dos Químicos Alemães
- Visitas a empresas químicas.

Para inscrições ou mais informações, dirigir-se a:

Secrétariat du Comité International de l'AISS pour la Prévention des risques Professionnels dans l'Industrie Chimique
c/o Berufsgenossenschaft der Chem. Industrie
D 6900 Heidelberg
Gaisbergstrasse 11 — Alemanha

