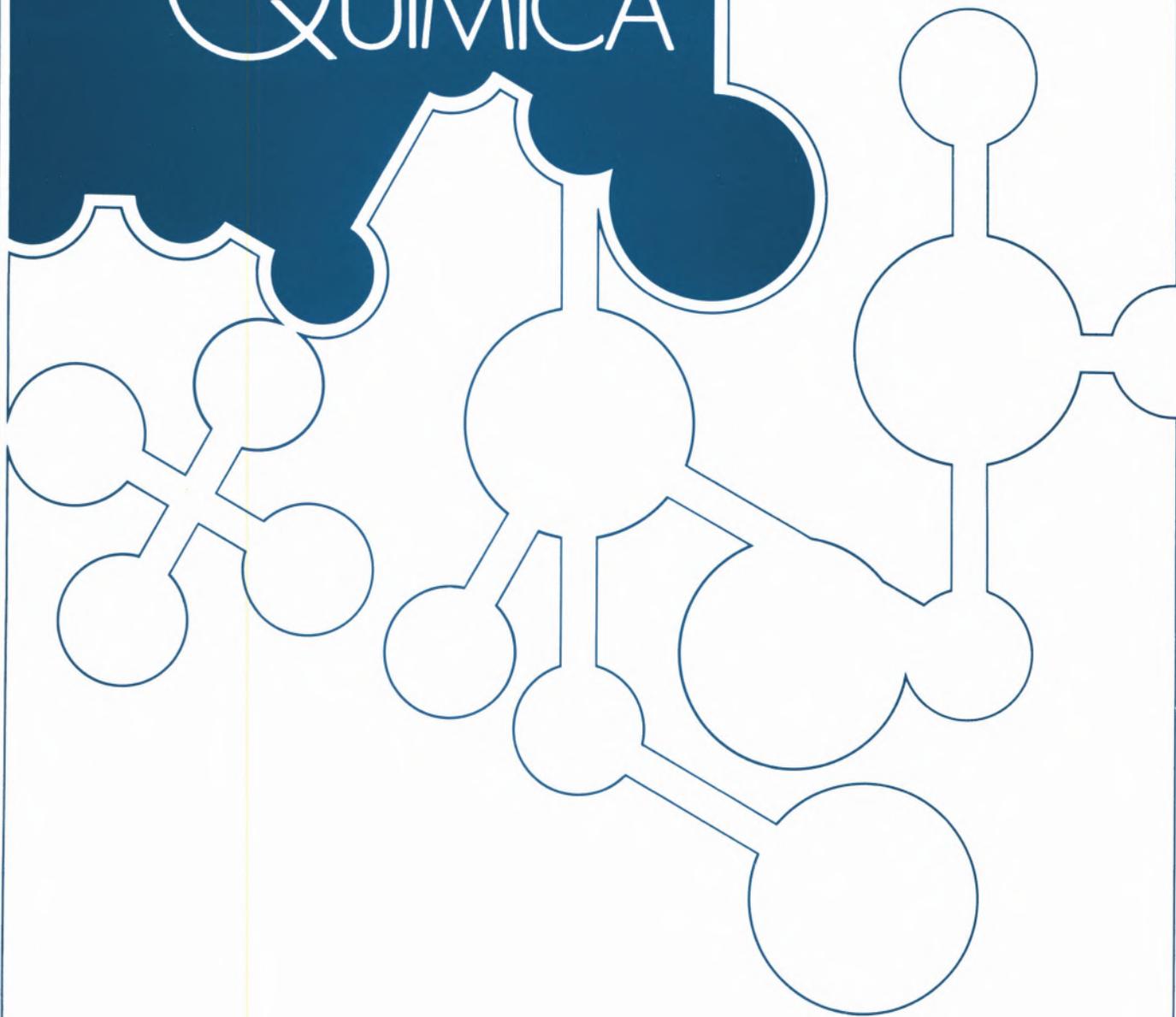
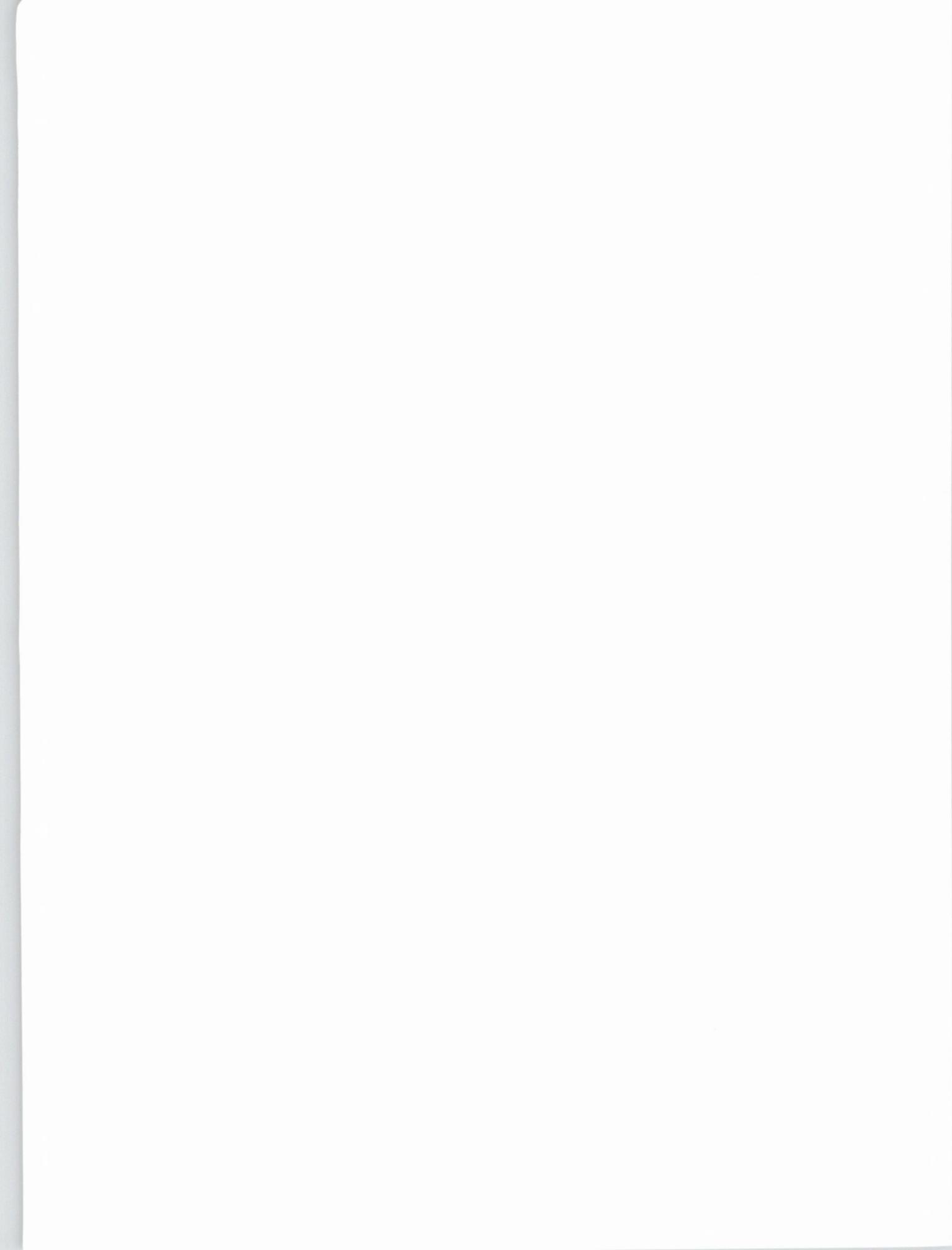


# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 32 (1/4) 1-87 (1991/92)  
ISSN 0035-0491





*Rev. Port. Quím.*, Vol. **32**, N.<sup>os</sup> 1/4  
Pp. 1-87 – Lisboa, 1998

# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

---

Fundador

A. HERCULANO DE CARVALHO

---

Editores

M. A. V. RIBEIRO DA SILVA  
Departamento de Química, Faculdade de Ciências,  
Universidade do Porto, 4000 Porto

A. J. C. VARANDAS  
Departamento de Química, Universidade de Coimbra,  
3049 Coimbra Codex

---

Comissão Redactorial

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

---

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

---

*Redacção e administração*

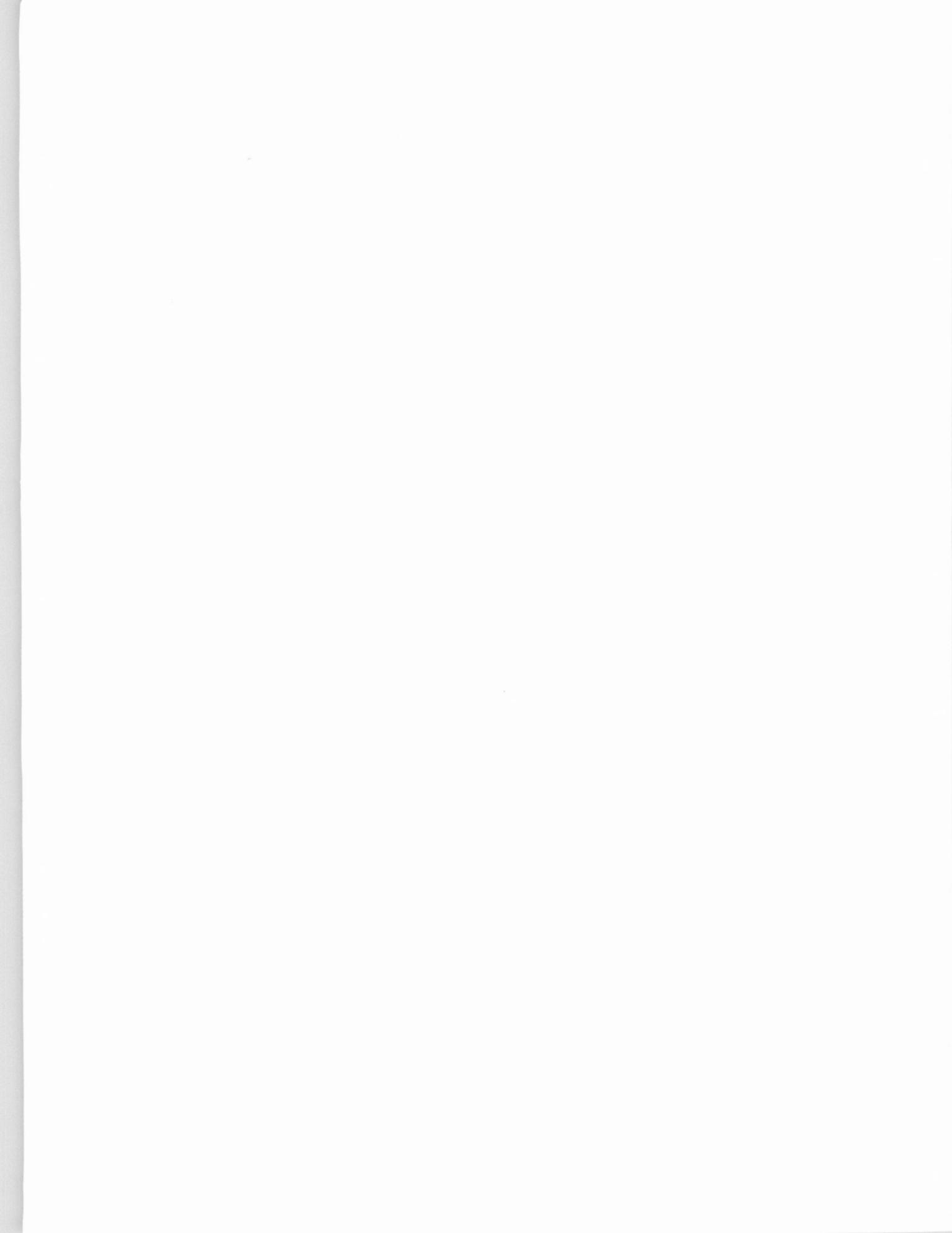
Departamento de Química-Faculdade de Ciências-Porto

*Impressão e acabamento*

Facsimile, Lda.,  
Lisboa

*Capa*

Luís Filipe de Abreu



---

## índice

---

M. F. B. MOURATO A. M. F. PALAVRA	<b>1</b>	MEDIDAS DE PRESSÃO DE FLUIDOS A ALTAS PRESSÕES I – MANÓMETROS PRIMÁRIOS
M. F. B. MOURATO A. M. F. PALAVRA	<b>11</b>	MEDIDAS DE PRESSÃO DE FLUIDOS A ALTAS PRESSÕES II – MANÓMETROS SECUNDÁRIOS
L. M. FERREIRA M. GABRIELA GIL M. F. C. FARELO	<b>23</b>	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS TERPENOS/IPA/ÁGUA
R. M. C. GONÇALVES	<b>31</b>	VIAS DE ACESSO AO MECANISMO REACCIONAL: FUNÇÕES TERMO- DINÁMICAS DE TRANSFERÊNCIA, EQUAÇÕES PARAMÉTRICAS DE CORRELAÇÃO E MÉTODO UNIFICADOR
U. SINGH S. G. TANDON	<b>47</b>	KINETICS OF ACID CATALYSED HYDROLYSIS OF N-SUBSTITUTED BENZOHYDROXAMIC ACID
M. T. BARROS C. MAYCOCK A. GIL O. SANTOS	<b>51</b>	SOLVENT EFFECTS IN THE DEPOLYMERISATION OF POLY-3-(R)- HYDROXYBUTANOIC ACID (PHB)
M. CARMEN C. GARCIA J. A. RODRIGUEZ VAZQUEZ	<b>55</b>	REACTIVITY OF SOME ORGANOMERCURY (II) COMPOUNDS TOWARDS INORGANIC ANIONIC SPECIES. ANALYTICAL APPLICATIONS
L. M. ABRANTES M. F. G. F. C. CAMÕES	<b>61</b>	MÉTODO GRÁFICO PARA CORRELAÇÃO DE ESTADOS PADRÃO E DE ACTIVIDADES
M. F. G. F. C. CAMÕES L. M. ABRANTES	<b>67</b>	SOLUÇÕES IÓNICAS: SOBRE OS CONCEITOS DE ESTADO PADRÃO E DE POTENCIAL PADRÃO DE ELÉCTRODOS
A. M. A. HELMY M. A. MORSY	<b>71</b>	POLAROGRAPHIC AND SPECTROPHOTOMETRIC BEHAVIOUR OF 1,3,4-THIAZOLE DERIVATIVES
P. M. S. ROMÃO A. M. ALARCÃO C. A. N. VIANA	<b>79</b>	UTILIZAÇÃO DE SALIVA NA RECUPERAÇÃO DE BENS PATRIMONIAIS

---



---

## MEDIDAS DE PRESSÃO DE FLUIDOS A ALTAS PRESSÕES

### I - MANÓMETROS PRIMÁRIOS

### 1 - INTRODUÇÃO

Em 1917 iniciou-se na Alemanha (Oppau) a síntese do amoníaco numa instalação de altas pressões [1]. Vinte e dois anos mais tarde, em Inglaterra (Norwich [2]), a I.C.I. começou a produzir polietileno à pressão de  $\approx 150$  MPa. Estas duas unidades fabris representam marcos fundamentais na utilização da tecnologia de altas pressões pela Indústria Química [3]. Desde então, até aos nossos dias, esta tecnologia tem sido usada de uma forma crescente na síntese de compostos.

O projecto de instalações deste tipo necessita do conhecimento da equação de estado de fluidos no domínio das altas pressões. Com o aumento do custo das matérias primas, esse conhecimento tem de ser rigoroso, de molde a garantir a sua viabilidade económica, o que se reflectirá na escolha dos aparelhos de medida de pressão. Estes instrumentos são designados por manómetros\* e podem ser de dois tipos:

- 1 - Manómetros primários
- 2 - Manómetros secundários

Nos primeiros, a pressão é obtida a partir da medida de unidades fundamentais, como sejam a massa e o comprimento. Nos segundos, ela é determinada com base numa curva de calibração conseguida com a ajuda de um manómetro primário.

### 2 - MANÓMETROS PRIMÁRIOS

Os dois padrões primários mais utilizados na medida de pressão são o manómetro de mercúrio e a balança de pressão.

\* Na literatura inglesa a palavra correspondente é "manometer". Só que para os ingleses este instrumento mede a pressão através da leitura da altura de colunas de líquido. Os outros instrumentos de medida de pressão são designados habitualmente pela expressão "pressure gage".

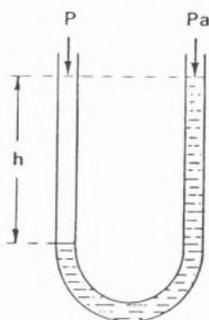


Figura 1

Manómetro de mercúrio em U

## 2.1 - Manómetro de mercúrio

Neste tipo de manómetro a pressão  $P$  de um fluido é equilibrada através de uma coluna de mercúrio, a qual tem habitualmente a forma em U (Figura 1).

Atendendo à situação de equilíbrio é possível deduzir a relação:

$$P - P_a = g h (\rho_{\text{Hg}} - \rho) \quad (1)$$

em que

$\rho_{\text{Hg}}$  - densidade do mercúrio

$\rho$  - densidade do fluido

$P$  - pressão do fluido

$P_a$  - pressão atmosférica

$g$  - aceleração da gravidade

$h$  - altura

Da relação 1 pode-se concluir que a medida de pressão necessita do conhecimento da aceleração da gravidade,  $g$ , das densidades,  $\rho_{\text{Hg}}$  e  $\rho$ , da altura,  $h$ , e da pressão atmosférica,  $P_a$ . Este valor é determinado actualmente, com rigor, com um barómetro do tipo Fortin. Por sua vez, o valor de  $h$  pode ser obtido rigorosamente através de vários métodos [4], sendo o mais utilizado o que envolve o uso do catetómetro (Figura 2). Mais recentemente, particular atenção tem sido dada à utilização da interferometria por laser [5].

Os valores de  $\rho_{\text{Hg}}$  e  $\rho$  são funções da temperatura e da pressão. A baixas pressões  $\rho_{\text{Hg}} \gg \rho$ ,

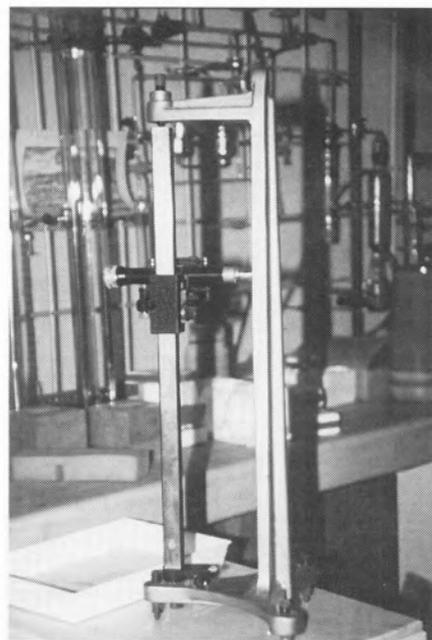


Figura 2

Catetómetro usado no Laboratório de Termodinâmica Experimental - I.S.T.

pelo que a relação 1 se simplifica. O efeito da temperatura em  $\rho_{\text{Hg}}$  pode ser controlado introduzindo o tubo em U dentro de um banho termostático. De acordo com J.L. Gross *et al.* [6] uma incerteza na temperatura do mercúrio de  $\pm 0,6$  °C corresponde a um erro na pressão de 0,01%. Cálculos rigorosos da sua densidade podem ser realizados utilizando a expressão  $\rho = \rho(T, P)$ , sugerida pela "International Practical Temperature Scale of 1968" [7].



Figura 3

Simulação do manómetro de mercúrio de Cailletet

A utilização do manómetro de mercúrio como padrão primário enfrenta dificuldades à medida que a pressão sobe. Com efeito, tal significa um aumento da coluna de mercúrio, o que se traduz não só no problema da estrutura de apoio, mas também na sua termostatização. Uma das primeiras tentativas para o uso deste manómetro a altas pressões foi realizada por L. Cailletet em 1894 utilizando como suporte a estrutura da torre Eiffel (Figura 3). Posteriormente, A. Michels [8] e H. Bauer *et al.* [9] construíram manómetros rigorosos deste tipo até  $\approx 10$  MPa.

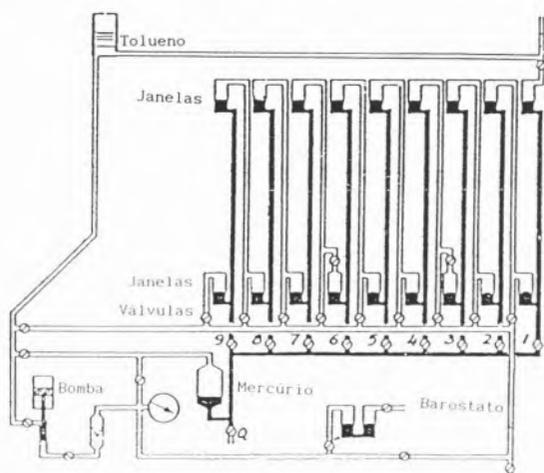


Figura 4

Manómetro de mercúrio com várias colunas  
(Reprodução autorizada)

Pressões superiores podiam ser medidas rigorosamente utilizando manómetros com várias colunas. Neste instrumento, tubos em U com mercúrio são ligados em série, sendo o intervalo entre os meniscos deste elemento preenchido com um líquido orgânico. No modelo construído por J.R. Rochuck e H.W. Ibsen [10], representado na Figura 4, o líquido orgânico usado foi o tolueno e as colunas têm cada uma cerca de 17 metros.

Tendo em consideração que o manómetro tem várias colunas e para cada uma delas é necessário realizar as leituras de dois níveis de mercúrio, as quais devem ser efectuadas o mais rapidamente possível, compreende-se que a

utilização deste instrumento não será muito simples.

Neste manómetro o controlo de temperatura é realizado com um erro de  $\pm 0,3$  °C. Este instrumento permite, com as correcções adequadas, medir a pressão com um rigor de 1 em  $10^4$ .

Em virtude das dificuldades de utilização dos manómetros de mercúrio a altas pressões, eles só devem ser utilizados acima de 3 MPa na calibração de outros instrumentos, nomeadamente de balanças de pressão. Com esse objectivo, um manómetro diferencial deste tipo foi utilizado por K.E. Bett e D.M. Newitt [10] no Imperial College, podendo a calibração ser realizada até 250 MPa.

## 2.2. Balança de pressão

Este tipo de manómetro foi construído pela primeira vez por L. Cailletet em 1880. Posteriormente, foi desenvolvido por E. Amagat [11], que o utilizou nos seus estudos a altas pressões.

Existem actualmente vários modelos comerciais, um dos quais está representado na Figura 5:

Para compreensão do seu funcionamento considere-se a Figura 6, na qual estão representados com detalhe cada um dos seus componentes.



Figura 5

Balança de pressão da Ruska Instruments Co.  
existente no Laboratório de Termodinâmica  
Experimental. (I.S.T.)

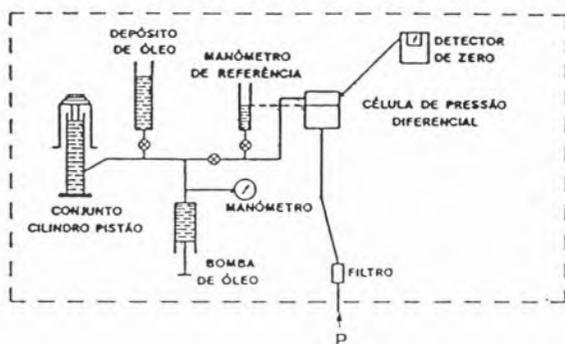


Figura 6

Diferentes componentes do modelo da Ruska representado na figura anterior

A pressão de um fluido determina-se através de uma célula de pressão diferencial, a qual é constituída por duas câmaras separadas por um diafragma fino. Se o fluido for um gás, ele é introduzido na câmara inferior e a sua pressão é equilibrada pela de um óleo existente na cavidade superior e proveniente do depósito respectivo. Para sua compressão utiliza-se a bomba de óleo.

Enquanto as pressões do óleo e do fluido forem diferentes, o diafragma sofre uma deformação mecânica, que um transdutor, cujo núcleo lhe está ligado, transforma num sinal eléctrico. Este é transmitido, por sua vez, ao detector de zero, cuja leitura permite regular a compressão do óleo, de molde a

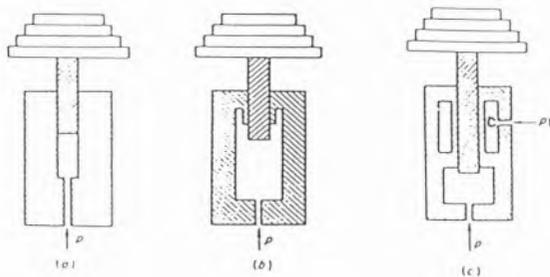


Figura 7

Diferentes tipos de conjuntos cilindro-pistão. Conjunto simples (a), conjunto de cilindro reentrante (b) e conjunto de folga controlada (c)

obter-se o equilíbrio. Uma vez atingido tal estágio, o problema da medida de pressão de um fluido resume-se à determinação da pressão do óleo. Com esse objectivo, utiliza-se o conjunto cilindro - pistão, que consiste num cilindro cheio de óleo, no qual está mergulhado um pistão.

Existem fundamentalmente três tipos de conjuntos cilindro-pistão [12], os quais estão representados na Figura 7.

Sob a acção da pressão do óleo, há que ter em consideração não só a distorção do pistão, mas também a do cilindro. No arranjo simples, o efeito sobre o cilindro será mais importante, pelo que a altas pressões a fuga do óleo entre o cilindro e o pistão passará a ser demasiado elevada. Consequentemente, o pistão cairá rapidamente, o que não permitirá a realização da medida de pressão. Por outro lado, este conjunto não pode ser usado acima de 100 MPa, pois a correcção devida à distorção do conjunto cilindro - pistão torna-se difícil de calcular [13].

O problema da fuga de óleo a alta pressão, anteriormente focado, pode ser ultrapassado com a utilização do conjunto de cilindro reentrante, o qual foi desenvolvido por P. Bridgman [14], que o usou para medidas até 1,3 GPa. Com efeito, à medida que a pressão aumenta, a folga entre o cilindro e o pistão tende a diminuir até que ambos se tocam, como se pode compreender da figura. A pressão correspondente representará o limite superior de utilização do conjunto. O uso deste arranjo como padrão primário está também dificultado pelas limitações no cálculo da deformação elástica correspondente.

O modelo de balança de pressão, representado na Figura 5, tem um conjunto cilindro - pistão deste tipo.

Para resolver os problemas da fuga de óleo e do cálculo da deformação elástica do conjunto cilindro - pistão, D.P. Johnson e D.H. Newhall [15] introduziram o conjunto de folga controlada. Neste arranjo, o fluido, C, rodeia o cilindro, pelo que a folga entre este e o pistão pode ser controlada através

da sua pressão. Por outro lado, o efeito da deformação elástica do cilindro, devido à pressão do óleo que se pretende medir, pode ser compensada externamente pela pressão do fluido auxiliar, C. Deste modo, o problema da distorção elástica do conjunto cilindro - pistão, que é um dos factores limitativos do rigor dos dois conjuntos anteriores, devido à sua complexidade, limitar-se-á ao da distorção do pistão, que é muito mais simples [16]. Este arranjo tem sido usado na construção de balanças de pressão até 2,6 GPa [17].

Poder-se-ia ainda considerar um outro arranjo designado por "differential piston and cylinder". Este arranjo foi desenvolvido por A. Michels [18] no Van der Waals Laboratory e permite medir pressões até 300 MPa. No entanto, as dificuldades que apresenta relativamente ao cálculo da deformação elástica, ao controlo da fuga de óleo e à sua construção limitaram a sua aceitação.

Para determinar a pressão do óleo colocam-se pesos de aço calibrados sobre o pistão de molde a contrabalançar a força sobre ele exercida. Um ajustamento final é realizado pondo o pistão em rotação e colocando pequenos pesos até se atingir a situação de equilíbrio indicada pelo detector (Figura 6). O movimento considerado processa-se a velocidade constante e tem por objectivo eliminar a fricção entre o pistão e a parede do cilindro [19].

Quando o equilíbrio é atingido, a soma dos pesos colocados sobre o pistão permitirá determinar a pressão do óleo e conseqüentemente a do fluido. Para tal, utiliza-se a relação:

$$P = \frac{F}{A_e} \quad (2)$$

em que F é a força exercida pelo pistão, pesos considerados e pressão atmosférica e  $A_e$  a área efectiva do pistão.

Estes dois valores F e  $A_e$  são calculados tendo em consideração os efeitos da temperatura, da gravidade, da impulsão do ar, das

diferenças de pressão hidrostática, da distorção elástica do pistão e da tensão superficial do óleo [20, 21].

Particularmente importante é o conhecimento da correcção devida à distorção elástica do pistão com a pressão, que se vai reflectir no valor de  $A_e$ . À pressão atmosférica, o valor da área efectiva pode ser determinado rigorosamente com base nas medidas dos diâmetros do cilindro e do pistão, mesmo para pistões de pequeno diâmetro, que são os usados para pressões elevadas [22]. No entanto, à medida que a pressão aumenta tem de se ter em consideração a variação de  $A_e$ . O conhecimento da relação  $A_e = A_e(P)$  é possível através de dois métodos:

1 - O primeiro consiste na utilização da teoria da elasticidade e está dependente das formas do cilindro e do pistão. Este foi o método usado por D.P. Johnson *et al.* [15] para uma balança com o arranjo de folga controlada.

2 - O segundo é baseado na calibração do pistão com um padrão primário. Na Figura 8 está representada a variação da área efectiva com a pressão de uma balança de pressão com um arranjo cilindro pistão simples.

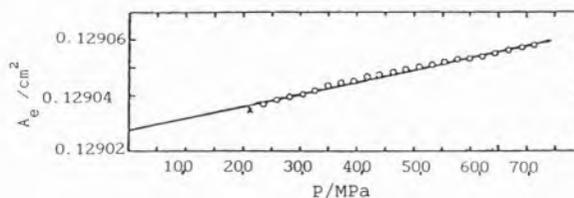


Figura 8

Varição da área efectiva com a pressão para uma balança de pressão com arranjo cilindro - pistão simples

Neste modelo a calibração foi realizada até  $\approx 70$  MPa por K. Bett e D.M. Newitt [10] com um manómetro de mercúrio diferencial.

Cuidados especiais devem ser tomados em consideração na utilização de balanças de pressão. Assim, os modelos normais não

devem ser utilizados em medidas envolvendo fluidos com hidrogénio e oxigénio livres. Com efeito, o primeiro gás provoca, a alta pressão, fragilização do corpo da célula de pressão diferencial. O segundo, por sua vez, pode tornar-se perigoso, desde que consiga passar, por perfuração do diafragma, para a cavidade superior. Tal facto resulta de nesta cavidade existirem vários materiais orgânicos, que são um perigo na presença deste gás. Uma das causas principais da perfuração focada reside nas partículas metálicas transportadas pelos fluidos. Um processo eficiente de evitar tal situação consiste na utilização de filtros colocados antes da célula de pressão diferencial.

O fluor é outro gás para o qual a perfuração do diafragma seria perigosa. Com efeito, o seu contacto a alta pressão com o óleo existente na cavidade superior provocaria uma situação de explosão. G.C. Straty *et al.* [23] usaram um método especial para trabalhar com segurança em medidas de pressão de vapor de fluor até  $\approx 5$  MPa.

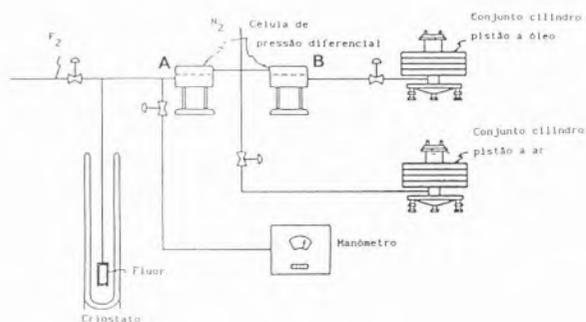


Figura 9

Aparelho de medida de pressão de vapor.  
(Reprodução autorizada)

Como é explícito da Figura 9 duas células de pressão diferencial foram usadas. Na célula, A, a pressão de vapor de fluor é equilibrada com azoto, cuja pressão é posteriormente medida com uma balança de pressão. Nesta balança a pressão do azoto foi equilibrada com o óleo da célula de pressão diferencial,

B. Deste modo, se houver rotura no diafragma da célula com óleo é o azoto que contacta com ele e não o fluor.

Na balança de pressão descrita (Figura 5) não existia contacto directo entre o fluido, cuja pressão se pretendia medir, e o pistão. O óleo actuava como intermediário e devia ter uma composição química de molde a não afectar o pistão. No entanto, para pressões inferiores a 17 MPa a Ruska Instrument Co. comercializou modelos em que existe esse tipo de contacto. Simplesmente, neste caso, o fluido é um gás inerte ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ). Na figura seguinte está representada uma balança de pressão utilizada para medidas até 4 MPa. A campânula, A, representada é colocada de molde a envolver o pistão e a permitir através do vácuo medidas absolutas. Deste modo, é também possível medidas de pressão inferiores à atmosférica.

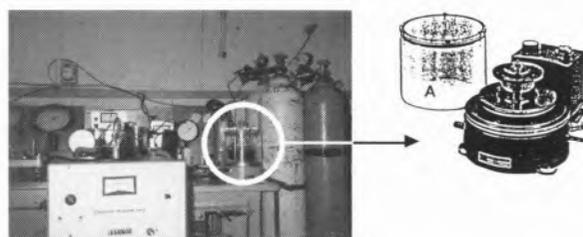


Figura 10

Balança de pressão com pistão em contacto com gás comprimido inerte, existente no N.B.S.\*  
- U.S.A. e utilizado na calibração de manómetros secundários.\*\*

### 3 - DISCUSSÃO

A utilização dos manómetros primários representa o melhor meio para a medida rigorosa da pressão. No entanto, não há um manómetro deste tipo que possa ser usado em toda a gama de pressão em que existam os estados gasoso e líquido das diferentes substâncias. Para além dos problemas de construção e de preço, a opção depende do conhecimento rigoroso das correcções à

\* Boulder

\*\* Na figura o manómetro secundário é uma "Texas gage"

medida de altura num manómetro de mercúrio ou de massa e área na balança de pressão. O manómetro de mercúrio de coluna simples é o meio mais correcto para medidas até cerca de 4 MPa (correspondente a uma coluna de cerca de 30 metros). Não tão rigoroso, mas mais fácil de utilizar, é a balança de pressão referida na Figura 5. Manómetros de mercúrio podem ser utilizados até 250 MPa [24]. No entanto, até este limite, a opção habitual reside na utilização de uma balança de pressão de modelo simples com um manómetro de mercúrio diferencial acoplado.

Como já foi referido, os manómetros de mercúrio apresentam duas limitações que condicionam a sua utilização a alta pressão. Uma era a necessidade de manter uma temperatura uniforme ao longo da coluna. Isso determina que nos de coluna simples a altura não ultrapasse os 30 m. A outra é o conhecimento da variação da densidade com a pressão. Para pressões inferiores a  $\approx 4$  MPa existem os resultados rigorosos de R. Dadson [25]. Para pressões mais elevadas a opção reside nas medidas experimentais de M. Trappeniers [26] ou na correlação de K.E. Bett e D.M. Newitt para o coeficiente de compressibilidade isotérmica a 25 °C [10].



Figura 11

Balança de pressão com conjunto cilindro - pistão de folga controlada da Harwood Engineering Co. À esquerda, sobre a mesa, encontra-se uma ponte Carey Foster de um manómetro de manganina. (Reprodução autorizada)

Acima de 250 MPa até  $\approx 2,6$  GPa a escolha recai na balança de pressão com o conjunto de folga controlada [27]. No National Bureau of Standards é utilizada uma balança deste tipo como padrão primário no domínio das altas pressões. Tal deve-se à possibilidade de cálculo correcto da área efectiva do pistão e por ser possível o controlo da força do óleo. Na Figura 11 está representado um modelo comercial da Harwood Engineering Co. que permite medidas até  $\approx 1,4$  GPa.

Uma balança com um arranjo de folga controlada foi usada para determinar a função  $A_e = A_e(P)$  na balança existente no Laboratório de Termodinâmica Experimental (I.S.T.). Com essa calibração é possível medir neste laboratório a pressão de gases liquefeitos até 400 MPa com o rigor de 1 em  $10^4$ .

Para valores superiores a  $\approx 2,6$  GPa e até  $\approx 8$  GPa o melhor meio de medir a pressão é com um dispositivo cilindro - pistão especial [28]. Devido às dificuldades no cálculo das correcções relativas à área do pistão e aos efeitos da fricção à medida que a pressão aumenta, o rigor da medida com este manómetro não será melhor que 1 a 2%. Consequentemente, este dispositivo não pode ser considerado um padrão primário.

### 3.1. Escala de pressão

O rigor com que alguns pontos fixos podem ser determinados com os manómetros primários permite a construção de uma escala de pressão\*. A sua importância é muito grande, pois, uma vez que os pontos estejam bem definidos, é possível utilizá-los na calibração de manómetros secundários. Eles devem apresentar uma elevada reprodutibilidade, além de serem de fácil determinação experimental. No domínio das altas pressões os pontos fixos correspondem a transições de fase de substâncias puras:

\* Os pontos fixos da escala de temperatura estão actualmente muito melhor definidos que os de pressão.

1 - Transições sólido - líquido para pressões mais baixas,

2 - Transições sólido - sólido para pressões mais elevadas

Alguns critérios na escolha destes pontos para a construção da escala foram já sistematizados por D.L. Decker [29].

Existe actualmente concordância entre medições efectuadas em vários laboratórios [30] relativas à pressão de determinadas transições até 10 GPa. Na tabela seguinte encontram-se representados valores de pressão correspondentes a pontos fixos escolhidos no "Symposium on the Accurate Characterization of the High-Pressure Environment", realizado em 1968 no N.B.S. (Gaithersburg - U.S.A.).

Tabela I - Pontos fixos da escala de pressão

Transição	Temperatura/°C	Pressão/GPa
Hg (fusão)	0	0,7569 ± 0,0002
Bi (I-II)	25	2,55 ± 0,006
Th (I-II)	25	3,67 ± 0,03
Ba (I-II)	25	5,5 ± 0,2
Bi (III-IV)	25	7,7 ± 0,3

Para o estudo de fluidos adquire particular importância o ponto fixo do mercúrio. Foi P. Bridgman [31] quem sugeriu pela primeira vez a sua utilização na calibração de manómetros secundários. A opção por este elemento deve-se ao facto de poder ser obtido em elevado estado de pureza, pelo que a pressão se mantém constante durante a fusão. Outra vantagem reside no facto de não apresentar fricção excessiva quando comprimido.

P. Bridgman utilizou-o na calibração de um manómetro de manganina, tendo obtido o valor de 748,2 MPa a 0 °C. Trabalhos mais recentes confirmaram que este valor não era correcto. Com efeito, R.S. Dadson *et al.* [32] sugeriram em 1965 o valor de 756,92 MPa, o qual está de acordo com a tabela.

Para pressões muito mais baixas poderá ser usado na calibração de manómetros o valor da pressão de vapor de CO<sub>2</sub> à temperatura de fusão do gelo à pressão atmosférica. O valor obtido por A. Michels *et al.* [33] foi de 3,3844 MPa.

Acima dos 10 GPa as medidas de pressão de transições deixam de ser concordantes. Um exemplo significativo é o que respeita à transição I-II do estanho para a qual H. Driehamer *et al.* [34] sugeriram uma pressão de 11,3 a 11,5 GPa. Este valor está em excelente concordância com o de 11,4 GPa de F. Bundy [35]. No entanto, a discordância passa a existir em relação aos valores de 9,9 ± 0,4 GPa de W. Stark *et al.* [36] e de 10,7 GPa de H. Stromberg *et al.* [37].

Medidas de pressão no domínio das pressões extremamente elevadas têm sido efectuadas usando técnicas especiais [30, 38], nomeadamente a baseada em medidas de ondas de choque [39]. Elas são realizadas em sólidos, uma vez que a maior parte dos líquidos solidificam a pressões inferiores a 2 GPa [40, 41]. Medidas com gases estão limitadas por problemas técnicos, particularmente a sua compressibilidade.

Finalmente, será importante referir que tentativas têm sido feitas no sentido de se utilizar métodos rigorosos de medida na zona em que tem sido usada a balança de pressão ou de preferência acima dela. Uma das possibilidades reside no uso de equações termodinâmicas nas quais a pressão está directamente relacionada com grandezas de determinação absoluta mais acessível. Uma dessas equações é a relação

$$P = - N F \int \left( \frac{dE}{\Delta V} \right)_T \quad (3)$$

em que E é a f.e.m. de uma célula galvânica, N o n° de faradays envolvidos no processo e  $\Delta V$  uma diferença obtida a partir dos volumes molares dos produtos e reagentes.

A hipótese da sua utilização foi sugerida por B. Bridgman [42]. Posteriormente, B.C. Lloyd e A.A. Giardini [43] tornaram-na experimentalmente viável.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Tongue, "The Design and Construction of High Pressure Chemical Plant", Chapman and Hall, London (1959).
- [2] W.R.D. Manning, "The Development of Kilobar Pressure Equipment from the Laboratory to Industrial Scale", *Proc. 2nd Int. Conf. on High Pressure Engineering*, University of Sussex (1975).
- [3] E.W. Coming, "High Pressure Technology", Mc. Graw-Hill Book Co. (1956).
- [4] L.A. Guilden e J. Terrier, "Mercury Absolute Manometer", *Experimental Thermodynamics*, cap. 4 Butterworths (1975).
- [5] S.J. Bannet, P.B. Capham, J.E. Daborn e D.L. Simpson, *J. Phys. E.*, **8**, 5 (1975).
- [6] W.G. Brombacher, D.P. Johnson e J.L. Cross, "Mercury Barometer and Manometers", *N.B.S. Monograph 8*, PB 186237 (1960).
- [7] "The International Practical Temperature Scale of 1968" H.M.S.O., *Metrologia*, **5**, 35 (1969).
- [8] A. Michels, *Proc. Sect. Sci. K. Ned Akad. Wed.*, **35**, 994 (1932).
- [9] H. Bauer, J. Gielessen e J. Jäger, *P.T.B. - Mitteilungen*, **87**, 384 (1977).
- [10] K.E. Bett e D.M. Newitt, "The Physics and Chemistry of High Pressure", Society of Chemical Industry, London, pag. 99 (1963).
- [11] E.H. Amagat, *Ann. Chim. Phys.*, **29**, 68 (1983).
- [12] P.L. Heydeman e B.E. Welch, "Experimental Thermodynamics", vol. 11, chap. 4, Butterworths, London (1975).
- [13] R.S. Dadson, R.G.P. Greig, Brit, *J. Phys.*, **16**, 1711 (1965).
- [14] P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **47**, 321 (1911).
- [15] D.P. Johnson e D.H. Newhall *Trans. A.S.M.E.*, **75**, 301 (1953).
- [16] D.P. Johnson, J.L. Cross, J.D. Hill e A.H. Bowman, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 2046 (1957).
- [17] D.P. Johnson e P.L.M. Heydeman, *Rev. Sci. Instr.*, **38**, 1294 (1967).
- [18] A. Michels, *Engineering*, **135**, 17 (1933).
- [19] I.A. Rogovaya e M.G. Kaganer, *Russian J. Phys. Chem.*, **34**, 917 (1960).
- [20] P.L. Heydeman, "High Pressure Chemistry", *Proceedings of Nato Advanced Study Institute*, Corfu, Greece, D. Reidel Publish. Co. (1978).
- [21] A.M.F. Palavra, Tese, Lisboa (1980).
- [22] R.S. Dadson, R.G.P. Greig e A. Horner, *Metrologia*, **1**, 55 (1965).
- [23] R. Prydz e G.C. Straty, *N.B.S. Technical Note 392* (1970).
- [24] K.E. Bett, P.F. Hayes e D.M. Newitt, *Phyl. Trans. Roy. Soc. London*, **254**, 59 (1954).
- [25] R.S. Dadson, *Nature*, **176**, 188 (1955).
- [26] N.J. Trappenters, Resultados não publicados.
- [27] D.J. Johnson e P.L.M. Heydeman, *Rev. Sci. Instr.* **68**, 1294 (1967).
- [28] J.D. Haygarth, I.C. Getting e G.C. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, **8**, 4557 (1967).
- [29] D.L. Decker, "Experimental Thermodynamics", vol. II, Cap. IV, Butterworths, London (1975).
- [30] D.L. Decker, W.A. Basset, L. Merrill, H.T. Hall, *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, **1**, 773 (1972).
- [31] P.W. Bridgman, "The Physics of High Pressure", G. Bell and Sons Ltd., London (1949).
- [32] R.S. Dadson e R.G.P. Greig, Britt, *J. Appl. Phys.*, **16**, 1714 (1965).
- [33] A. Michels, T. Wassennar, T. Zwietering e P. Smits, *Physica*, **16**, 501 (1950).
- [34] H.G. Drichamer e A.S. Balcham, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 308. (1961).
- [35] F.P. Bundy, *Phys. Rev.*, **110**, 314 (1964).
- [36] W. Stark e G. Jura, *Am. Soc. Mech. Engrs.*, Publication 64-WA/PT-28 (1964).
- [37] H.D. Stromberg e D.R. Stephens, *Am. Soc. Mech. Engrs.*, Paper 64-WA/Pt-13 (1964).
- [38] R.H. Roy e H.M. Cohen, *Nature*, **190**, 798 (1961).
- [39] G.E. Duval e G.R. Fowles, "High Pressure Physics and Chemistry" 2nd Ed., Cap. 9, Academic Press N.Y. (1963).
- [40] P.W. Bridgman, "Collected papers", (Harvard, P. Cambridge, Mass. 1964) vol, VI Paper n° 137, Paper n° 138.
- [41] S.H. Gelles, *J. Chem. Phys.*, **48**, 526 (1968).
- [42] P.W. Bridgman, *Mech. Eng.*, **111**, 111 (1953).
- [43] E.C. Loyd e A.A. Giardini, "Acta IMEKO", North Holland Publishing Co. Amesterdam (1964).





---

## MEDIDAS DE PRESSÃO DE FLUIDOS A ALTAS PRESSÕES

### II - MANÓMETROS SECUNDÁRIOS

#### I - INTRODUÇÃO

Embora os manómetros primários permitam as medidas mais rigorosas, eles são de difícil obtenção, quer pela dificuldade da sua construção, quer pelo preço elevado dos modelos comerciais. Por estes motivos a maior parte dos manómetros utilizados a altas pressões são do tipo secundário. Por outro lado, eles apresentam-se hoje com frequência na forma de modelos digitais, o que permite a automatização da medida.

O funcionamento destes manómetros é baseado na variação de uma propriedade física de um material com a pressão. Para que eles funcionem convenientemente, essa variação deve satisfazer as seguintes condições:

- 1 - Ser tão grande quanto possível
- 2 - Ser monótona e de preferência linear
- 3 - O efeito da temperatura sobre ela ser o menor possível
- 4 - Apresentar elevada reprodutibilidade

#### 2 - MANÓMETROS SECUNDÁRIOS

Dentre os vários tipos de manómetros secundários existentes [1], os mais utilizados no estudo de fluidos a altas pressões são o de Bourdon, o de manganina, o de capacitância e o com transdutor de pressão.

##### 2.1 - Manómetro de Bourdon

Este manómetro foi construído pela primeira vez em 1852 por E. Bourdon. O seu funcionamento é análogo ao de uma língua da sogra quando insuflada (Figura 1). O tratamento teórico de tal comportamento com base na teoria da elasticidade é muito complicado [2], pelo que ele é expresso habitualmente através de relações empíricas.

Manómetros deste tipo, com um rigor na medida de pressão de 0,1% do valor máximo da escala, são construídos pela Heise Gage



Figura 1

Simulação do funcionamento de um tubo de Bourdon através do comportamento de uma língua da sogra.

Co. - U.S.A.\*. Um modelo até 50 MPa está representado na figura seguinte.

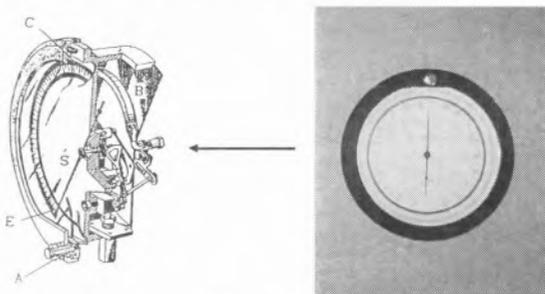


Figura 2

Manómetro de Bourdon existente numa instalação de extracção supercrítica do Laboratório de Energias Renováveis. INETI (Reprodução autorizada)

Por análise do esquema, verifica-se que a deformação do tubo de Bourdon, B, é comunicada ao ponteiro, S, sendo a sua posição final no mostrador uma indicação da pressão. Para facilitar a leitura, a graduação é envolvida por uma coroa espelhada, C, e o ponteiro tem uma ponta espalmada, E. O funcionamento dos manómetros do tipo Bourdon é afectado pelo fenómeno da histerese [3]. Isto obriga a que eles tenham de ser calibrados com frequência. Uma consequência deste fenómeno reside na alteração do

\* Possui modelos até  $\approx 690$  MPa

zero, o que pode ser compensado muitas vezes nos modelos Heise através do botão de correcção, A.

Mais recentemente, esta empresa introduziu no mercado modelos de leitura digital.

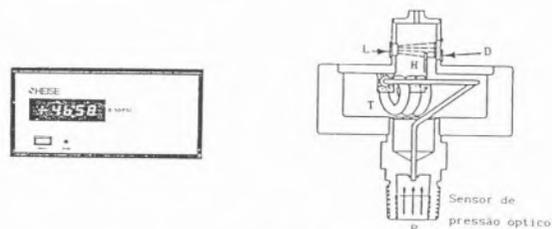


Figura 3

Indicador de pressão digital de Heise Gage Co. (Reprodução autorizada)

A deformação do tubo de Bourdon, T, é transmitida à haste, H, cuja posição é detectada através do sistema lâmpada L - díodo D.

Um outro manómetro do tipo Bourdon usado frequentemente em medidas de pressão é o de espiral da Texas Instrument Co (Figura 4).



Figura 4

Manómetro de espiral da Texas Instrument Co. existente no Laboratório de Termodinâmica Experimental (I.S.T.)

Este manómetro permite uma medida rápida e com elevado rigor da pressão. Basicamente é constituído por uma cápsula, C, com uma espiral, E, e por uma unidade de leitura (Figura 5). A cápsula é permutável, dependendo a opção do intervalo da pressão a medir. Entre 34 KPa e 3,45 MPa as espirais são de quartzo, enquanto que acima deste valor até  $\approx 69$  MPa são metálicas.

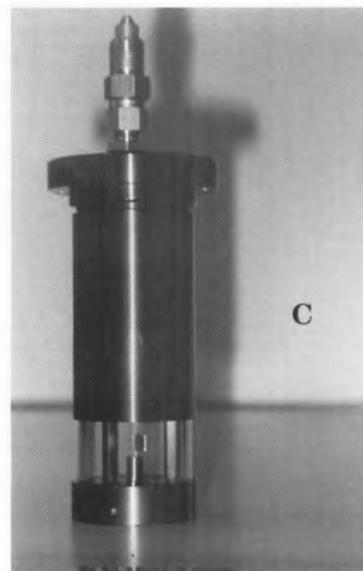
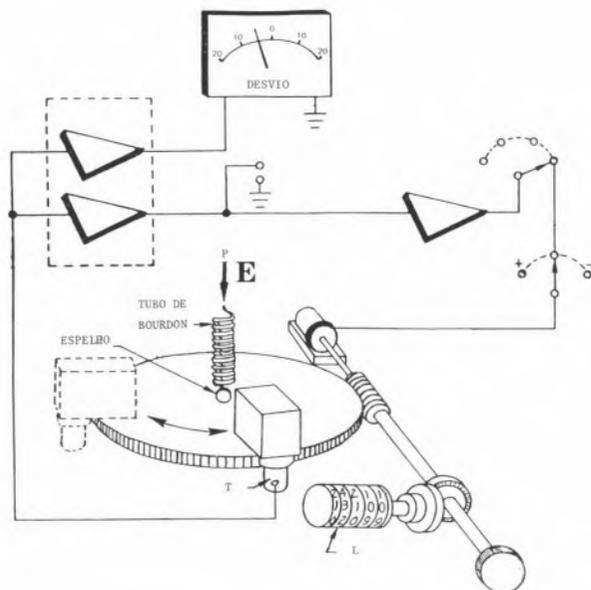


Figura 5

Esquema do manómetro de espiral da Texas e uma cápsula de altas pressões.

Sob a acção da pressão, P, a espiral sofre uma deformação elástica, que se manifesta na posição do espelho acoplado à sua extremidade inferior. A posição deste espelho é indicada através da movimentação de um transdutor óptico, T, a qual é transmitida ao contador digital, L.

A pressão é determinada multiplicando a leitura,  $L_G$ , do contador por um factor,  $K_G$ , obtido por calibração do manómetro com um padrão primário. Em geral, os valores da calibração são adaptados a uma equação polinomial da forma.

$$K_G = A + B L_G + C L_G^2 \quad (1)$$

Modelos mais recentes como o PPG 149 têm uma leitura digital directa. Por outro lado, é possível introduzir neste modelo uma unidade de memória\* que permite armazenar a calibração de 4 cápsulas.

Em virtude do rigor com que a pressão pode ser medida com este instrumento, ele é frequentemente utilizado na calibração de outros manómetros secundários menos sensíveis.

\* "Multiple calibration storage"

## 2.2 - Manómetro de Manganina

Foi E. Lisell [4] que em 1903 sugeriu a possibilidade de utilização da variação da resistência eléctrica de uma liga com a pressão como base de construção de um manómetro. Uma liga particularmente interessante é a manganina\*\*, uma vez que essa variação é quase linear até altas pressões. O primeiro manómetro deste tipo foi construído por P. Bridgman [5], o qual verificou que a linearidade se manifesta até  $\approx 1300$  MPa.

Como a variação da sua resistência com a pressão é pequena ( $\frac{1}{R} \frac{dR}{dP} \approx 2,4 \times 10^{-8} \text{ kPa}^{-1}$ ) há que minimizar o efeito da temperatura. Um processo de o conseguir reside na utilização de dois enrolamentos de manganina em vez de um só. Tal foi a opção da Harwood Engineering Co. U.S.A. na construção de manómetros deste tipo.

\*\* A manganina é uma liga com uma composição aproximada de 84% de cobre, 12% de manganésio e 4% de níquel. É uma marca registada da Isabellenhutte, Dillenberg, Alemanha.

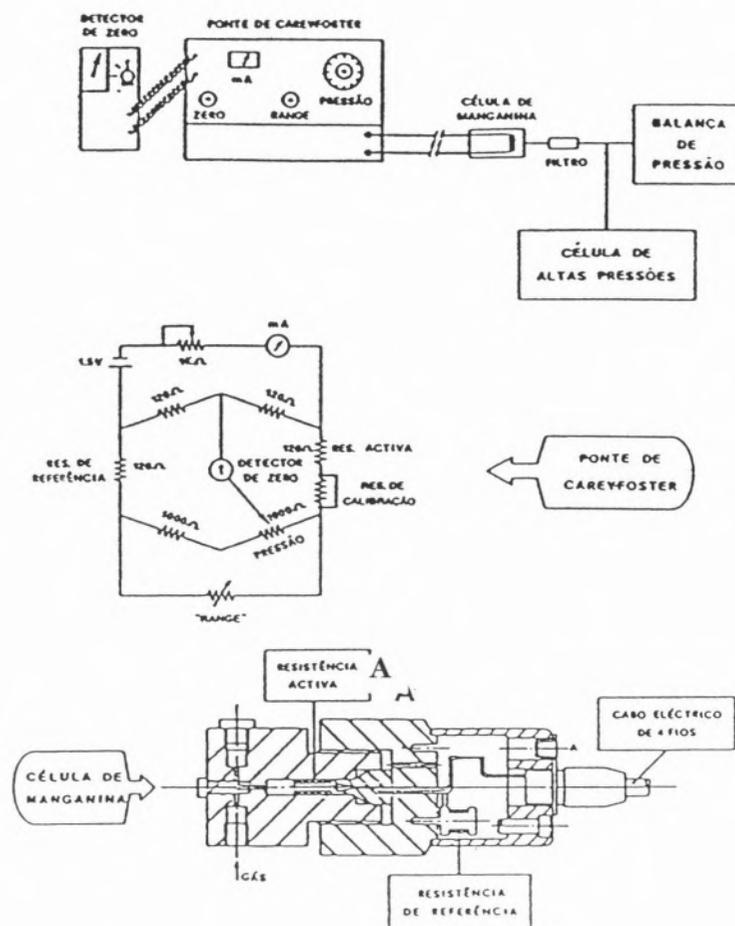


Figura 6

Esquema do manómetro de manganina da Harwood Engineering Co. existente no Laboratório de Termodinâmica Experimental.

Neste modelo comercial as resistências dos enrolamentos são praticamente iguais ( $R \approx 120 \Omega$ ) e encontram-se colocadas num bloco de aço, A, constituindo um conjunto designado por célula de manganina (Figura 6). Cada uma das resistências encontra-se num compartimento separado, estando uma sujeita à pressão que se pretende medir (resistência activa) e a outra à pressão atmosférica (resistência de referência). Como consequência da boa condutibilidade térmica de aço, a temperatura é a mesma para ambos os enrolamentos. Atendendo a que o coeficiente de variação da resistência com a pressão é muito pequeno, há necessidade de medir rigorosamente a

variação da resistência activa. O meio mais eficiente de o realizar é utilizar uma ponte. Com esse objectivo a Harwood Engineering Co. utiliza uma do tipo Carey-Foster, pois, para além de ser muito rigorosa, é de fácil utilização. Ela é essencialmente uma ponte de Wheatstone, dispoendo de um potenciómetro de 40 voltas ("Pressão"), cada uma com 100 divisões, através do qual se processa a leitura da pressão.

O potenciómetro, "Zero", serve para equilibrar a ponte quando ambos enrolamentos de manganina estão à pressão atmosférica. Por sua vez, o potenciómetro, "Range", tem por objectivo calibrar o manómetro. Como a resistência da manganina varia linearmente

com a pressão basta um ponto da curva pressão-resistência para se efectuar tal operação, desde que o zero tenha sido estabelecido.

Uma vez calibrado o manómetro, a determinação da pressão de um fluido é relativamente simples. Para tal, basta conhecer o número de divisões do potenciómetro, "Pressão", que levam o detector de zero à posição nula.

Apesar das características apresentadas pela liga de manganina, algumas dificuldades surgem na sua utilização, sobretudo se se pretende medir a pressão com uma certa precisão. Com efeito, os enrolamentos desta liga tendem a apresentar histerese quando sujeitos à acção da pressão. De molde a eliminar tal fenómeno, os enrolamentos, após a sua obtenção por uma técnica conveniente [7, 8, 9], devem ser submetidos a uma tratamento térmico designado por ciclo de Bridgman [10, 11]. Posteriormente, devem sujeitar-se à acção da pressão. A Michels *et al.* [12] sugeriram que uma melhoria na sua estabilidade podia ser obtida submetendo-os durante algumas horas a uma pressão 25% superior ao valor máximo da escala do manómetro.

Finalmente, quando a pressão sobre o enrolamento varia, o tempo para se atingir o equilíbrio limita a sua utilização em controlo na indústria.

Em virtude das limitações focadas, estudos têm sido realizados sobre outras ligas, como a "zeramin" [13], a "centamin" [14], a "Novokonstatan" [14] e a "chromamin" [15], etc. H. E. Darling *et al.* [6] sugeriram que uma excelente alternativa seria uma liga de 2,1% de crómio em ouro. Com efeito, embora a sua sensibilidade em relação à pressão seja  $\approx 1/3$  da manganina ela possui vantagens significativas. Com efeito, responde rapidamente às variações de pressão e atinge o equilíbrio em muito menos tempo ( $\approx 1$  segundo). Por outro lado, como se verifica na Figura 7, as flutuações de temperatura têm sobre ela um efeito muito menor.

As características dos enrolamentos de

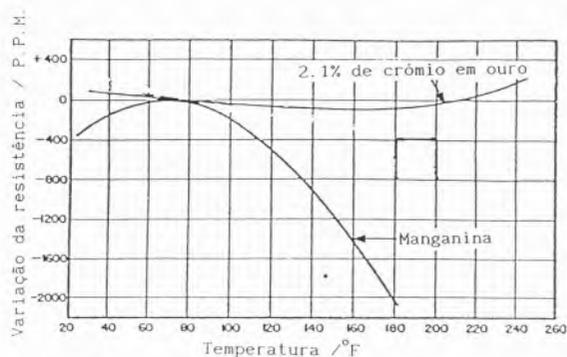


Figura 7

Efeito da temperatura na resistência da manganina e da liga de 2,1% de crómio em ouro.

manganina e a facilidade de construção deste tipo de manómetro tornaram o seu uso familiar nos laboratórios de alta pressão. Como manómetro secundário necessita ser calibrado. Tal é possível por dois processos: ou usando a balança de pressão como manómetro primário, ou utilizando pontos fixos da escala de pressão. Este último processo é mais frequente, devido ao custo extremamente elevado das balanças de pressão. Por outro lado, tem a vantagem de se a medida de pressão correspondente aos pontos de fixos for melhorada, a calibração do manómetro de manganina poderá ser posteriormente corrigida.

Será interessante ainda referir que este manómetro aparece frequentemente associado à balança de pressão, pois a actuação desta é muito simplificada através do conhecimento aproximado da pressão a medir. Ora, tal é possível facilmente através dum manómetro de manganina [19].

### 2.3 - Manómetro de capacitância

Quando um diafragma metálico\* é sujeito à acção de uma pressão diferencial  $\Delta P$  ele sofre uma deformação que é função desse valor.

\*Os materiais mais utilizados são o crómio, níquel e sobretudo o aço.

Na figura seguinte estão representados os tipos de diafragmas mais usados.

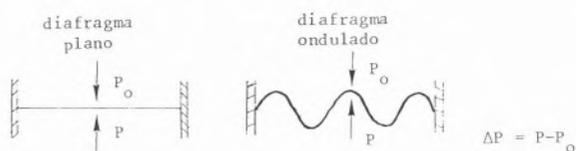


Figura 8

Principais tipos de diafragmas

Para além da influência de  $\Delta P$ , a deformação produzida vai depender também das características do diafragma:

- 1 - Módulo de elasticidade do material
- 2 - Espessura e diâmetro do mesmo

No caso do 2º tipo de diafragma há que ter também em consideração o número e forma do "ondulado".

Para determinar a deformação e conseqüentemente a pressão,  $P$ , que se pretende medir, existem vários dispositivos. Um dos mais utilizados é o sistema capacitivo. Da sua associação com o diafragma resulta o chamado manómetro de capacitância.

Um manómetro deste tipo foi comercializado pela M.K.S. Instruments Inc. - U.S.A. (Figura 9) Quando o diafragma é submetido a uma pressão,  $P$ , superior à de referência,  $P_r$ , o diafragma deforma-se (modelo I). Esta deformação é detectada graças à variação da capacitância entre cada um dos electrodos e o diafragma. Os electrodos são fabricados a partir de um suporte de cerâmica sobre o qual se depositou paládio. A sua excitação é realizada através de um sinal eléctrico de frequência fixa (10 KHz). Por sua vez, a voltagem de saída é proporcional à deformação.

Através de técnicas especiais de processamento e linearização, a não linearidade da leitura, realizada com uma unidade digital, não ultrapassa os 0,05%.

Nas células são usados filtros para evitar a introdução de partículas metálicas.

No caso em que se pretendam medir pressões envolvendo gases muito corrosivos, os electrodos devem ser colocados apenas do lado oposto ao do diafragma (modelo II).

Células para diferentes intervalos de pressão podem ser usadas simultaneamente, utilizando um selector de multicanal. Na figura está representada uma célula que permite medidas de pressão até 13,7 MPa.

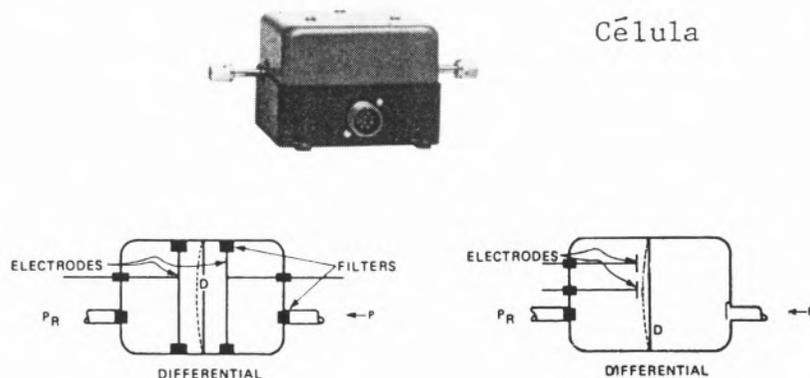


Figura 9

Manómetro de capacitância da M.K.S. Instruments  
(Reprodução autorizada)

## 2.4 - Manómetros com transdutor de pressão

Quando um meio elástico, tal como um diafragma ou um tubo metálico, sofre uma deformação por acção de uma pressão,  $P$ , ela pode ser detectada através de um transdutor de pressão. Este transdutor pode medir essa pressão, uma vez que a converte num sinal eléctrico, que lhe é proporcional. Os dois transdutores de pressão mais utilizados são a "strain gage" e o transdutor piezoeléctrico.

### 2.4.1 - "Strain gage"

Este transdutor pode estar ligado directamente, ou não, ao lado do diafragma, que não está em contacto com o fluido. Esta ligação pode ser feita através de um material adesivo. Consoante ela exista ou não, assim a "strain gage" se designa por "bonded gage" ou "unbonded gage".

Na Figura 10 está representado o 2º modelo. Neste transdutor fios finos foram esticados em torno de suportes de safira. Quando a força,  $F$ , resultante da acção da pressão sobre o diafragma, actua há deformação das lâminas,  $A$ . Consequentemente, a resistência dos enrolamentos,  $B$  e  $C$ , varia, devido à alteração da tensão a que estão sujeitos. No entanto, atendendo à sua disposição, o efeito será diferente para cada um deles, sendo a diferença uma função da pressão.

Muito mais utilizadas são as "bonded strain gages". Estes transdutores são constituídos

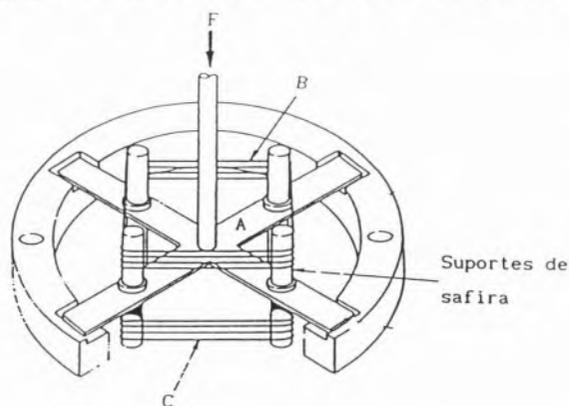


Figura 10  
"Unbonded gage"

por fio eléctrico fino ou fita metálica ("foil") ligado a uma matriz de suporte e disposto em forma de grelha (Figura 11). É esta matriz que está ligada ao diafragma através de um meio adesivo. A matriz e o adesivo devem ter características tais que permitam que a deformação do diafragma seja transmitida à grelha. Esta deformação provoca uma variação na resistência eléctrica da grelha, a qual pode ser medida através de uma ponte de Wheatstone.

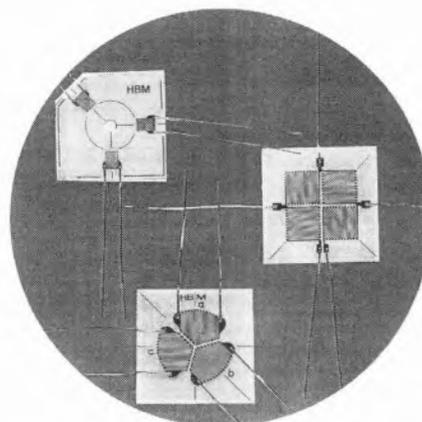


Figura 11  
"Foil Strain gages" da Omega

Um aumento significativo na precisão da medida de pressão pode ser obtido substituindo as "strain gages" anteriores, que se podem designar de metálicas, por outras em que os elementos sensíveis são semicondutores. O seu aparecimento é o resultado da aplicação de técnicas de construção de circuitos integrados. Deste modo, foi possível obter transdutores de elevada qualidade. A utilização de semicondutores conduziu à existência de dois modelos: a "bar gage" e a "diffused gage". No primeiro, os semicondutores estão ligados a um diafragma metálico através de uma resina epóxida. Normalmente são usados quatro semicondutores distribuídos de molde a formarem uma ponte de Wheatstone. Como se constata da Figura 12, dois estão ligados à parte central do diafragma, enquanto que os restantes à periferia. Esta disposição especial determina que quando a pressão é aplicada



Figura 12

“Bar gage transducer” de semicondutores da Omega

um “stress” compressivo existe na periferia, enquanto que no centro é tensil. Tal situação determina que a variação da resistência dos semicondutores, que se encontram no centro, seja simétrica da dos que estão na periferia.

Este tipo de “strain gages”, bem como as metálicas, apresentam problemas devido ao facto de a sua ligação ao diafragma ser feita através de uma resina. Com efeito, instabilidades surgem nos transdutores em virtude de a ligação se deteriorar com o tempo. Por outro lado, como os materiais das “gages”, da resina e do diafragma são diferentes, deformações termoelásticas aparecem, o que determina a existência de histerese.

Estes problemas foram solucionados graças

ao uso de um diafragma de silício, obtido de um cristal deste elemento, no qual foram difundidos por técnicas especiais 4 semicondutores também de silício. Deste modo, os semicondutores são como que uma parte integral do diafragma. Este novo tipo de transdutores são designados por “diffused gage transducers” (Figura 13).

A opção por um diafragma de silício é uma consequência das suas excelentes propriedades elásticas. Quando sujeito à acção da pressão, verifica-se que a deformação é máxima em determinadas posições. Ora é nelas que os semicondutores de silício são difundidos, pois deste modo a sensibilidade dos transdutores será maior.

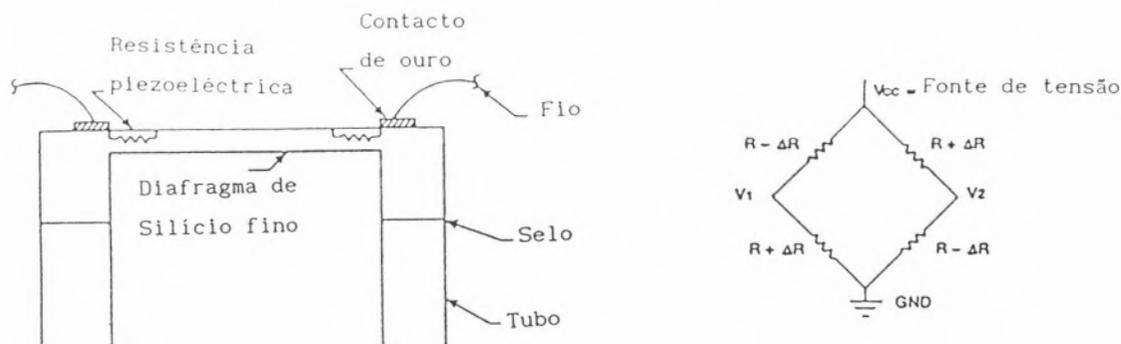


Figura 13

Esquema de um “diffused-gage transducer” da Omega

Transdutores deste tipo têm sido comercializados pela Omega Engineering Inc.-U.S.A.

A deformação provocada no diafragma pela pressão é transmitida aos semicondutores, o que determina uma variação na sua resistência. Se os semicondutores tiverem a mesma resistência  $R$ , a variação produzida estará de acordo com o esquema representado na Figura 13.

O sinal gerado na ponte é proporcional à pressão aplicada. No entanto, essa relação não é linear e depende da espessura do diafragma.

Uma vantagem significativa na utilização deste tipo de diafragmas reside na possibilidade de se obterem transdutores muito pequenos (miniaturização), o que pode ser importante no estudo de fluidos a altas pressões.

Na figura seguinte encontra-se representado um manómetro da Omega usando uma "strain gage".

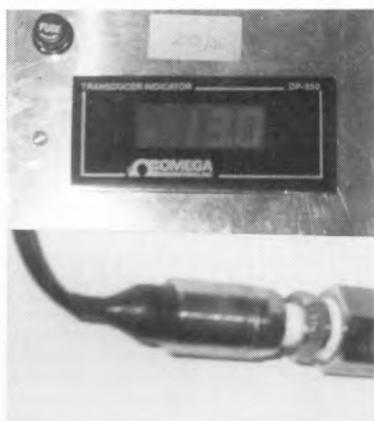


Figura 14

Manómetro da Omega com uma "strain gage" existente no Laboratório de Altas Temperaturas (FCL)

### 2.4.2 - Transdutores piezoeléctricos

Quando uma força,  $F$ , actua segundo determinados eixos num cristal de quartzo cargas eléctricas acumulam-se nas superfícies opostas. Tal efeito é designado por piezoeléctrico e está exemplificado na figura seguinte.

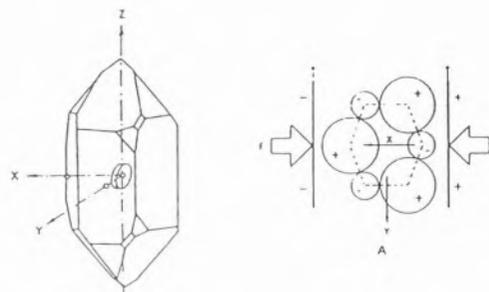


Figura 15

Representação do efeito piezoeléctrico num cristal de quartzo. Os círculos maiores representam átomos de silício e os menores os de oxigénio

Este fenómeno tem sido utilizado na construção de transdutores de pressão. Com efeito, um disco cortado no cristal de quartzo da figura perpendicularmente ao eixo do  $x$  se for ligado a um diafragma pode ser o elemento sensível na medida de pressão. De facto, a pressão é transmitida ao disco de quartzo, produzindo uma tensão na direcção  $x$ , o que determina que as superfícies que lhe estão perpendiculares fiquem carregadas. A carga produzida é proporcional à tensão e à área do disco. No entanto, é independente de sua espessura.

O sinal eléctrico produzido é amplificado e posteriormente utilizado como medida de pressão (Figura 16).

Para além do quartzo, outros materiais

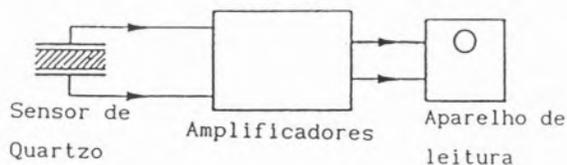


Figura 16

Transdutor piezoeléctrico e o circuito de medida

piezoeléctricos, tais como a turmalina e o sal de Rochelle, podiam ser utilizados. No entanto, o quartzo tem características especiais que o tornam o material de eleição a alta pressão:

- 1 - Tem um comportamento elástico até 2,5 GPa

2 - A resposta piezoelétrica é linear até praticamente o mesmo limite de pressão

3 - Até aproximadamente 500°C, a temperatura afecta pouco o seu comportamento piezoelétrico.

Uma das dificuldades experimentais, que limitaram durante muitos anos a sua utilização, residiu no problema da existência de cristais com as características para serem usados como transdutores. Existem hoje nos Estados Unidos firmas que os sintetizam em autoclaves em condições de alta pressão e temperatura.

Há ainda outros materiais cerâmicos, como o titanato de bário e o zirconato de chumbo, que embora não sejam naturalmente piezoelétricos podem adquirir tal característica por aplicação momentânea de uma corrente

eléctrica forte\*. Simplesmente, estes materiais só são utilizados no domínio das baixas pressões.

O efeito piezoelétrico inverso tem também sido utilizado na construção de transdutores de pressão. Com efeito, a Paroscientific, Inc. (USA) comercializou um manómetro desse tipo, o qual está representado na figura seguinte.

Quando a pressão,  $P$ , actua sobre o fole,  $A$ , uma força proporcional ao produto da sua área efectiva pela pressão vai manifestar-se sobre o ressonador de quartzo,  $B$ . O elemento sensível deste ressonador é uma lâmina oscilante de quartzo cristalino,  $L$ , cuja frequência de ressonância é uma função da força aplicada. O valor desta força depende do comprimento dos braços do sistema em relação ao ponto pivot, da área efectiva do

\* Este fenómeno é designado por "Poling"

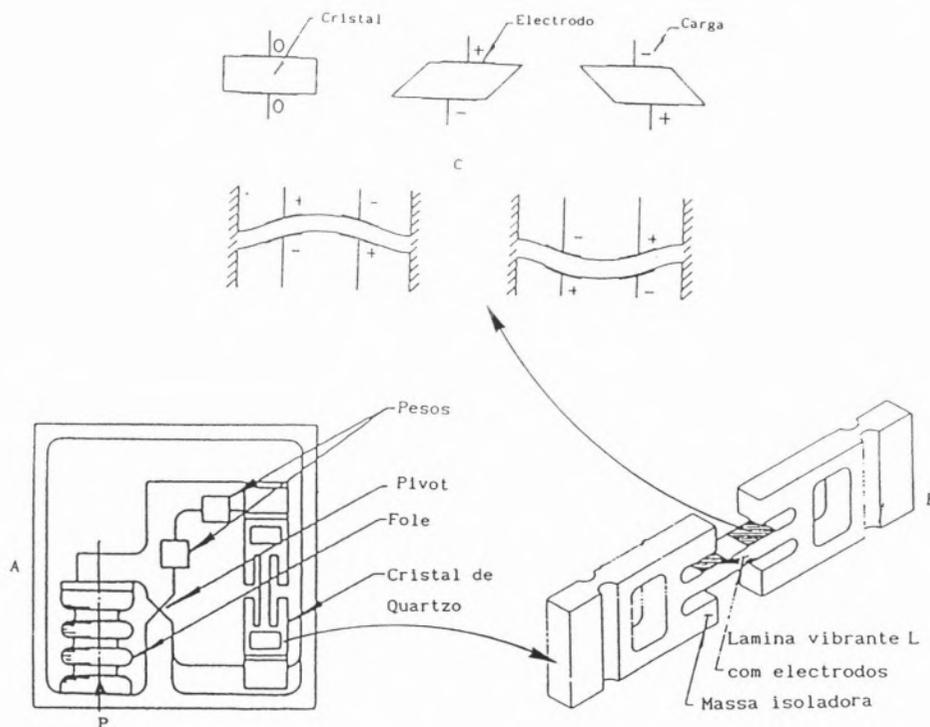


Figura 17

Transdutor da Paroscientific, Inc. baseado no efeito piezoelétrico inverso  
(Reprodução autorizada)

fole, do peso colocado sobre o braço em contacto directo com o ressoador e da pressão,  $P$ . Uma vez fixados os valores dos 3 primeiros factores, a força exercida sobre a lâmina de quartzo é função apenas da pressão, a qual determina a grandeza da sua frequência de ressonância. Com efeito, o valor desta característica da lâmina fica bem definido para um determinado material piezoeléctrico, desde que as suas dimensões sejam fixadas. Em conclusão, uma vez que os vários factores referidos estejam definidos, a medida da frequência de ressonância da lâmina permitirá conhecer o valor da pressão. À medida que a pressão aumenta o valor desta frequência diminui.

A excitação piezoeléctrica é o melhor processo [16] de obter a frequência de ressonância da lâmina. Com esse objectivo ela é sujeita a um campo eléctrico, graças à acção de 4 eléctrodos nela depositados sob vácuo e com a polaridade indicada (C). Devido ao efeito piezoeléctrico inverso a lâmina entra em vibra-

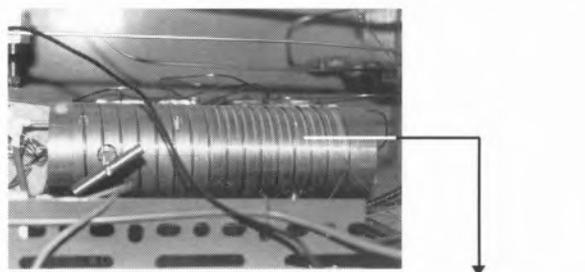


Figura 19

Transdutor da Paroscientific existente numa instalação de medidas P.V.T. do Laboratório de Termodinâmica Experimental. (IST)

ção flexural por acção de um circuito oscilante, que se sintoniza à frequência de ressonância da mesma. O valor desta frequência pode ser facilmente determinado através dum frequencímetro. A medida da pressão é imediata, desde que se conheça a curva de calibração da pressão em função da frequência.

Este tipo de transdutores é utilizado para medir pressões até cerca de 2,8 MPa. Para pressões mais elevadas (até 276 MPa), o mecanismo utilizado para converter a pressão na força axial aplicada sobre o cristal é um tubo de Bourdon, conforme esquematizado na Figura 18. Quando se aplica uma determinada pressão dentro do tubo de Bourdon, este tende a “desenrolar” colocando o cristal de quartzo sob tensão e aumentando a sua frequência de ressonância. Note-se que, ao contrário do caso anterior, neste sistema a frequência aumenta com a pressão, embora a variação relativa seja a mesma e a sua conversão numa leitura de pressão obedeça aos mesmos princípios físicos.

Manómetros deste tipo têm sido utilizados no Chemical Engineering Center do N.B.S. (Boulder) e no Laboratório de Termodinâmica Experimental (I.S.T.) (Figura 19) em instalações de medidas P.V.T. de fluidos a altas temperaturas [17].

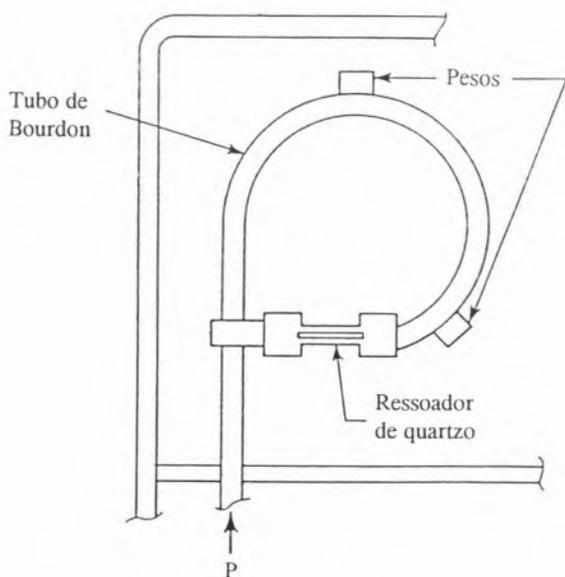


Figura 18

Transdutor da Paroscientific em que a pressão é transmitida ao cristal de quartzo por meio de um tubo de Bourdon  
(Reprodução autorizada)

### 3 - DISCUSSÃO

Realizou-se uma descrição sobre os principais manómetros secundários utilizados na medida da pressão de fluidos. No entanto, será interessante referir alguns pontos importantes:

1 - O futuro de medidas de pressão deve residir na automatização da medida. Por esse facto, os modelos mais recentes de manómetros apresentam-se com leitura digital. Interesse particular tem residido na utilização de transdutores de pressão, os quais têm a vantagem de permitirem não só medidas estáticas, mas também dinâmicas [18].

2 - Tal como já foi referido no artigo sobre manómetros primários [19], também com os secundários há que ter em conta a compatibilidade entre o fluido, cuja pressão se pretende medir, e a parte do manómetro que com ele contacta. Atenção particular deve ser tomada com o oxigénio. Um estudo detalhado sobre este fluido foi realizado por J.G. Hust e A.F. Clark em 1973 [20].

3 - Quando se mede a pressão de fluidos criogénicos, os sensores de pressão não devem ser colocados à temperatura dos mesmos. Isso deve-se principalmente ao facto de nessas condições apresentarem comportamento errático, alteração de sensibilidade, ou mudança do zero.

O processo habitual de resolver tal situação é colocar os sensores à temperatura ambiente e realizar a ligação através de um tubo capilar. Para a maior parte das situações a solução é adequada.

4 - Problemas surgem também em estudos de fluidos a alta temperatura. Por esse facto, os sensores são colocados à temperatura ambiente. Simplesmente, a situação é em geral muito mais complicada que a dos fluidos criogénicos, pois muitas vezes trabalha-se a temperaturas superiores à crítica da substância a estudar, pelo que haverá condensação da mesma no interior do sensor, o que levanta problemas graves no estudo de medidas P.V.T. Uma das vanta-

gens dos transdutores actuais é a sua miniaturização, pelo que o volume interno pode ser muito pequeno.

Para evitar esses problemas a Ruska Instruments Co. comercializa actualmente actualmente células de pressão diferencial de altas temperaturas, as quais têm, no entanto, a desvantagem de serem muito caras.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] J.N. Arvidson e J.A. Brenman, "Pressure Measurement", N.B.S., Boulder U.S.A. (1975)
- [2] K. Nakahara, T. Yamaguchi e K. Koizumi, *Bull. Natu. Res, Lab. Metrol. Japan*, pág. 20, (1962).
- [3] P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **44**, 201 (1909)
- [4] E. Lisell, Uppsala Univ. Arskr. N° 1 (1903)
- [5] P.W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.*, **47**, 331 (1912)
- [6] A.E. Darling e D.H. Newhall, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **75**, 311 (1953)
- [7] L.A. Adams, R.W. Goranson e R.E. Gibson, *Rev. Sci. Instr.*, **8**, 230 (1937)
- [8] H.A. Bowman e D.P. Jonhson, N.B.S. Report 5381 (1957)
- [8] E.C. Morris, *J. Instrum. and Control*, Australia, **32**, 77 (1976)
- [10] P.W. Bridgman, *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 7 (1946)
- [11] V.S. Lyakh, *Soviet J. Instrum. Contr.*, **12** 69 (1970)
- [12] A. Michels e M.J. Lensen, *J. Sci. Instr.*, **11**, 345 (1934)
- [13] R. Wisniewske, W.J. Bock, *Archwm. Elektrotech.*, **25**, 789 (1976)
- [14] J. Gielessen, *Instrumkde*, **72**, 182 (1964)
- [15] H. Lippman e M. Richard, *Wiss. Z. Karl Max-Univ., Lpg*, **21**, 740 (1972)
- [16] F.A. Norris, "Piezoelectric Force Transducer", U.S. Patent N° 3479536
- [17] G.C. Straty, A.M.F. Palavra e T.J. Bruno, *Int. J. Thermophys.*, **7**, 1077 (1986).
- [18] W.E. Deal Jr. "Dynamic High Pressure Techniques", *Modern Very High Pressure Techniques*, editado por R.H. Wentorf, Jr, Butterworths, London (1962).
- [19] M.F.B. Mourato e, A.M.F. Palavra, "Medidas de Fluidos a Alta Pressões" - I - Manómetros Primários, para melhor reflectir", *Rev. Port. Quím.*, **32**, 1 (1990).
- [20] J.C. Hust e A.F. Clark, *Cryogenics*, **13**, 325 (1973).

LICÍNIO M. FERREIRA\*,  
M. GABRIELA GIL  
M. FÁTIMA C. FARELO  
Departamento de Engenharia Química  
Instituto Superior Técnico  
Universidade Técnica de Lisboa  
1096 Lisboa Codex  
Portugal



## EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS TERPENOS / IPA / ÁGUA

*Neste trabalho analisa-se o equilíbrio líquido-líquido em sistemas constituídos por terpenos / IPA / água, que representam de forma simplificada o processo reaccional de produção de terpineol. As determinações foram efectuadas a 353 K, sendo as amostras analisadas por cromatografia gás líquido. O carácter dinâmico do sistema foi simulado através do estudo de misturas terpénicas de diferentes composições. As concentrações das fases em equilíbrio ("tie-lines") foram correlacionadas através das equações NRTL [1] e UNIQUAC [2]. Estas equações foram posteriormente testadas através do cálculo inverso: determinação de concentrações de equilíbrio, a partir dos parâmetros anteriormente obtidos e de composições de alimentação de novo conjunto de ensaios.*

\* - autor a quem deve ser endereçada a correspondência

## INTRODUÇÃO

Na indústria de derivados dos resinosos são vários os processos que exigem reacções de terpenos com ácidos inorgânicos, na presença de solventes orgânicos (dispersantes). Formam-se então sistemas heterogéneos, com duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio dinâmico: a fase orgânica, rica em terpenos, e a fase aquosa onde predominam a água e o ácido utilizado como catalisador da reacção.

Um dos processos mais importantes na área dos derivados da aguarrás é a hidratação do  $\alpha$ -pineno (ou da aguarrás) a  $\alpha$ -terpineol para produção de óleo de pinho. Emprega-se normalmente um álcool saturado leve como dispersante, e soluções de ácido sulfúrico ou fosfórico como catalisador, operando-se sob refluxo.

Para estudar o equilíbrio líquido-líquido deste sistema, testámos diversas misturas terpénicas, com diferentes teores em  $\alpha$ -terpineol (tabela 1). Cada mistura simula um diferente estágio de evolução da reacção caracterizado pelo respectivo teor em  $\alpha$ -terpineol.

Na composição das misturas terpénicas incluiu-se igualmente limoneno dado que a hidratação do  $\alpha$ -pineno a  $\alpha$ -terpineol é simultaneamente acompanhada pela sua isomerização a limoneno e terpinoleno (obtendo-se estes dois compostos em teor aproximadamente igual). Nos ensaios realizados a presença de terpinoleno foi simulada por um excesso de limoneno já que aquele composto não é comercializado.

Tabela 1 (% m/m)

Mistura	$\alpha$ -pineno	$\alpha$ -terpineol	limoneno
1	100	0	0
2	80	10	10
3	60	20	20
4	40	30	30
5	20	40	40
6	0	50	50

Como dispersante optou-se por um solvente típico destes processos, álcool isopropílico

(IPA). A água substituiu as soluções de ácidos inorgânicos como terceiro componente do sistema.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes e Equipamento

Na preparação das misturas a ensaiar utilizou-se IPA, PRONALAB, 99,8 % (m/m), Limoneno, FLUKA, 98 % (m/m),  $\alpha$ -Terpineol, Fluka, mistura de isómeros rica em  $\alpha$ -Terpineol e com um teor em água inferior a 0,5 % (m/m), bem como  $\alpha$ -Pinenos a 98 % (m/m), produzido pela TERPEX, Portugal.

As determinações foram realizadas a temperatura constante, 353,15 K, usando-se uma célula de vidro, de 100 cm<sup>3</sup> de capacidade, com camisa de circulação. A temperatura foi controlada através dum banho termostático Haake FS com circulação externa; a agitação foi obtida graças a um agitador magnético IKA - Combinag RTC e barra magnética imersa.

Nas análises utilizou-se um cromatógrafo Hewlett Packard 5890A, de detector FID e uma coluna de aço de 1/8" de diâmetro e 2 m de comprimento, com enchimento de Carbowax 20M. O processamento do sinal foi realizado por um integrador Hewlett Packard 3390A. As condições utilizadas nas análises constam da tabela 2:

Tabela 2  
Condições de análise cromatográfica

Caudais (cm <sup>3</sup> / min)	H <sub>2</sub> (combustível)	100
	ar (comburente)	300
	N <sub>2</sub> (gás de arraste)	30
Temperaturas (°C)	Injector	300
	Detector	250
	Forno (programação)	12 min a 80°C
		aquecimento a 20°C/min
		15 min a 140°C

### Técnica Experimental

Para a análise do conteúdo em água das fases decantadas, a utilização de um detector FID não é viável; mesmo dispondo de um detector de condutividade térmica, a análise das fases em equilíbrio, nomeadamente a determinação do teor em água na fase orgânica e dos terpenos na fase aquosa, seria bastante imprecisa dado os baixíssimos teores em que se encontram.

Estas dificuldades foram superadas, por divisão da parte experimental em duas etapas.

Na primeira, partiu-se de misturas heterogêneas de água e de terpenos de composição conhecida, juntando-se IPA até se obterem soluções homogêneas, cujas composições correspondem a pontos da curva de equilíbrio. Repetindo-se este procedimento para misturas binárias de teores suficientemente próximos e por forma a cobrir toda a gama de concentrações obtem-se a curva de equilíbrio com um rigor aceitável.

Na segunda etapa, utilizaram-se misturas ternárias de terpenos, IPA e água. Após uma hora de agitação e duas horas em repouso, procedeu-se à separação das fases e análise da fase orgânica sobrenadante. Como se conhece a composição de alimentação, e se possui já a curva de equilíbrio, torna-se possível estabelecer a composição da fase conjugada e portanto traçar a "tie-line" (linha de ligação) correspondente.

Nas análises cromatográficas usou-se o método da recta de calibração, pois apenas se analisam duas substâncias: IPA e terpenos.

### RESULTADOS E SUA ANÁLISE

Na figura 1 apresentam-se as "tie-lines" obtidas experimentalmente para as diferentes misturas terpénicas estudadas. Obtiveram-se em todos os casos diagramas tipo I, em que as zonas de imiscibilidade pouco variam com o teor em  $\alpha$ -terpineol na mistura terpénica inicial. A variação mais significativa observa-se no declive das "tie-lines".

As concentrações das fases em equilíbrio ("tie-lines") foram correlacionadas através da equação NRTL onde os parâmetros,  $\tau(i,j)$  e  $\alpha(i,j)$ , são definidos como:

$$\tau(i,j) = \frac{g(i,j) - g(i,i)}{RT} \quad (1)$$

$$\alpha(i,j) = \alpha(j,i) \quad (2)$$

sendo  $i$  (ou  $j$ ) = 1 (terpenos), 2 (IPA), 3 (água)

e da equação UNIQUAC a seis parâmetros, sendo os parâmetros de interacção:

$$a(i,j) = \frac{g(i,j) - g(i,i)}{RT} \quad (3)$$

Foram testadas as seguintes funções objectivo:

$$F01 = \sum (X_e(p,i,f) - X_c(p,i,f))^2 \quad (4)$$

$$F02 = \sum \left( \frac{X_e(p,i,f) - X_c(p,i,f)}{X_e(p,i,f)} \right)^2 \quad (5)$$

$$F03 = \sum (X_c(p,i,1) \cdot \gamma(p,i,1) - X_c(p,i,2) \cdot \gamma(p,i,2))^2 \quad (6)$$

$$F04 = \sum (\ln X_c(p,i,1) + \ln \gamma(p,i,1) - \ln \gamma(p,i,2) - \ln \gamma(p,i,2))^2 \quad (7)$$

onde  $X_e$ ,  $X_c$  e  $\gamma$  são, respectivamente, as concentrações experimentais, as calculadas e os coeficientes de actividade dos componentes  $i$  na fase  $f$  e correspondendo à "tie-line"  $p$ . Como método de ajuste das equações aos dados experimentais usou-se o de Nelder-

Mead. As funções objectivo F01 e F02, para obtenção de  $X_c(p,i,2)$  obrigaram ao uso simultâneo do método de Newton Raphson a três dimensões (cálculo de  $X_c(p,i,2)$  a partir de  $X_e(p,i,1)$  com  $i=1,2,3$ ). Ao aplicar-se o método de Newton Raphson considerou-se como função objectivo a minimizar:

$$F0(i) = \ln X_c(p,i,1) + \ln \gamma(p,i,1) - \ln X_c(p,i,2) - \ln \gamma(p,i,2) \quad (8)$$

Tanto para a equação NRTL como UNIQUAC foram impostas limitações aos valores dos vários parâmetros, a fim de garantir o seu significado físico:

$$-10 \leq \tau(i,j) \leq 10$$

$$0 \leq \alpha(i,j) \leq 0,47$$

$$-10 \leq a(i,j) \leq 10$$

*a) Recurso a dados de ELV do binário Água / IPA*

O elevado número de parâmetros a otimizar constitui indubitavelmente uma das principais limitações à aplicação das equações de correlação de dados de misturas multicomponentes (NRTL, UNIQUAC ou outra similar).

O recurso a valores tabelados para todos ou alguns dos binários constituintes do sistema torna-se pois vantajoso pela economia de tempo de exploração. Na ausência de valores tabelados é ainda por vezes compensador recorrer a dados termodinâmicos binários, como, por exemplo, os de equilíbrio líquido-vapor (ELV), embora frequentemente se verifique uma perda de rigor na correlação dos dados experimentais de partida. Dado que o equilíbrio líquido-vapor do sistema IPA / água se encontra bem estudado utilizaram-se, nesta primeira fase da previsão do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário, os parâmetros do binário IPA / água, obtidos por correlação de dados experimentais de ELV através das equações NRTL e UNIQUAC.

Para estes cálculos usaram-se os valores

publicados por Haía [3] relativos à pressão total de 1 atm absoluta. Como função objectivo optou-se pela equação:

$$FO = \sum_p \sum_i (P_{i,exp} - P_{i,calc})^2 \quad (9)$$

sendo  $P_{i,exp}$  e  $P_{i,calc}$  respectivamente as pressões parciais experimentais (publicadas) e calculadas do componente  $i$ .

As pressões de vapor necessárias para implementar este cálculo foram determinadas pela equação de Antoine, utilizando-se os valores dos parâmetros A, B e C indicados por Haía [3] (tabela 3).

$$\log Pv \text{ (mmHg)} = A - \frac{B}{C + T \text{ (}^\circ\text{C)}} \quad (10)$$

Tabela 3 [3]

Composto	A	B	C
IPA (2)	7,75634	1366,142	197,970
Água (3)	7,96681	1668,210	228,000

Obtiveram-se assim para o binário água / IPA, os parâmetros:

NRTL

$$\tau(3,2) = 0,124$$

$$\tau(2,3) = 0,276$$

$$\alpha(2,3) = \alpha(3,2) = 0,47$$

UNIQUAC

$$a(3,2) = 1,545$$

$$a(2,3) = 0,009$$

Após inserção destes parâmetros nas correspondentes equações de previsão do equilíbrio líquido-líquido (equações NRTL e UNIQUAC), a optimização dos restantes parâmetros livres conduziu aos resultados que se apresentam na tabela 4. Em ambas as equações a utilização da função objectivo FO4 produziu o ajuste mais elevado, sendo o desvio padrão de 0,0295 e 0,0438, respectivamente para as equações NRTL e UNIQUAC, tal como se indica na tabela 4.

Tabela 4

Parâmetro	Equação NRTL (FO4)					
	Sistemas					
	1	2	3	4	5	6
$\tau(2,1)$	-2,925	-2,779	-2,728	-2,592	-4,181	-4,411
$\tau(1,2)$	-0,526	-0,513	-1,357	-1,322	-2,299	-2,241
$\tau(3,1)$	-1,400	-1,376	-1,794	-1,692	4,361	4,287
$\tau(1,3)$	-0,768	-0,684	-0,461	4,489	0,951	0,939
Com $\alpha(1,2) = 0,421$ e $\alpha(1,3) = 0,470$ Desvio Padrão = 0,0295						
Parâmetro	Equação UNIQUAC (FO4)					
	Sistemas					
	1	2	3	4	5	6
$a(2,1)$	-0,493	-0,638	-0,606	-0,809	-0,695	-0,894
$a(1,2)$	3,186	2,855	2,783	2,919	3,051	0,292
$a(3,1)$	0,006	0,142	0,176	0,173	0,292	0,160
$a(1,3)$	4,389	10,000	10,000	10,000	9,822	9,700
Desvio Padrão = 0,0438						

b) *Parâmetros livres*

A otimização dos parâmetros das equações NRTL e UNIQUAC, foi realizada tomando como estimativa inicial os valores anteriormente obtidos. No caso da equação NRTL devido ao elevado número de parâmetros procedeu-se inicialmente ao cálculo dos nove parâmetros para cada uma das misturas estudadas. Seguidamente, o processo iterativo de

convergência foi retomado tomando-se para os parâmetros  $\alpha(i,j)$  os valores médios obtidos sobre os seis sistemas. Na tabela 5 apresentam-se os valores finais dos parâmetros das duas equações testadas bem como os desvios padrão encontrados. Aqui, também a otimização dos parâmetros foi melhor conseguida pela aplicação da função objectivo F04.

Tabela 5

Parâmetro	Equação NRTL (F04)					
	Sistemas					
	1	2	3	4	5	6
$\tau(2,1)$	-3,312	-3,464	-3,639	-4,588	-4,450	-5,130
$\tau(1,2)$	-0,681	-5,057	-4,854	-4,658	-4,976	-6,063
$\tau(3,1)$	-1,104	-0,598	-0,588	-0,505	-0,784	-1,089
$\tau(1,3)$	0,715	2,297	2,279	2,324	3,770	2,807
$\tau(3,2)$	-2,603	-3,438	-3,330	-3,223	-2,034	-2,682
$\tau(2,3)$	-2,429	-2,025	-2,008	-1,941	-1,746	-1,637

Com  $\alpha(1,2) = 0,252$  ;  $\alpha(1,3) = 0,364$  ;  $\alpha(2,3) = 0,320$

Desvio Padrão = 0,0467

Parâmetro	Equação UNIQUAC (FO4)					
	Sistemas					
	1	2	3	4	5	6
$a(2,1)$	-2,084	-2,279	-1,703	-1,922	-1,619	-1,345
$a(1,2)$	-8,099	-8,942	-9,591	-8,370	-8,577	-9,480
$a(3,1)$	-1,274	0,739	0,791	0,713	0,730	0,637
$a(1,3)$	9,998	9,998	9,998	9,910	9,826	9,999
$a(3,2)$	-9,461	-9,361	-7,247	-6,966	-6,841	-6,949
$a(2,3)$	-2,271	-2,170	-1,944	-1,866	-1,728	-1,702

Desvio Padrão = 0,0163

#### TESTE DO VALOR DOS PARÂMETROS: NRTL e UNIQUAC

Os valores obtidos para os diversos parâmetros foram testados através do cálculo das composições de fases em equilíbrio, partindo-se das composições de alimentação e dos valores anteriormente calculados para os parâmetros das equações .

Usou-se o método de Newton Raphson a três

dimensões para determinar a composição da fase aquosa, tendo-se usado como função objectivo:

$$FO(i) = \ln X_c(p,i,1) + \ln \gamma(p,i,1) - \ln X_c(p,i,2) - \ln \gamma(p,i,2) \quad (11)$$

Na fase orgânica as concentrações correspondentes foram calculadas por balanço mássico.

Em cada iteração do método de Newton Raphson, e para se poder efectuar o balanço mássico, necessita-se da razão de fases, o que pode ser determinado pelo método da Gold Section, recorrendo-se à função objectivo:

$$FO = \sum \ln X_c(p,i,1) + \ln \gamma(p,i,1) - \ln X_c(p,i,2) - \ln \gamma(p,i,2) \quad (12)$$

Utilizando-se este algoritmo de cálculo inverso calculámos as concentrações das fases em equilíbrio que foram comparadas com os correspondentes valores experimentais (cálculo do desvio padrão).

Simultaneamente usou-se o programa de cálculo para estimar novas curvas de equilíbrio, utilizando-se as concentrações de alimentação. Na figura 1 apresentam-se estas curvas estimadas, podendo ser comparadas com as "tie-lines" experimentais apresentadas na mesma figura.

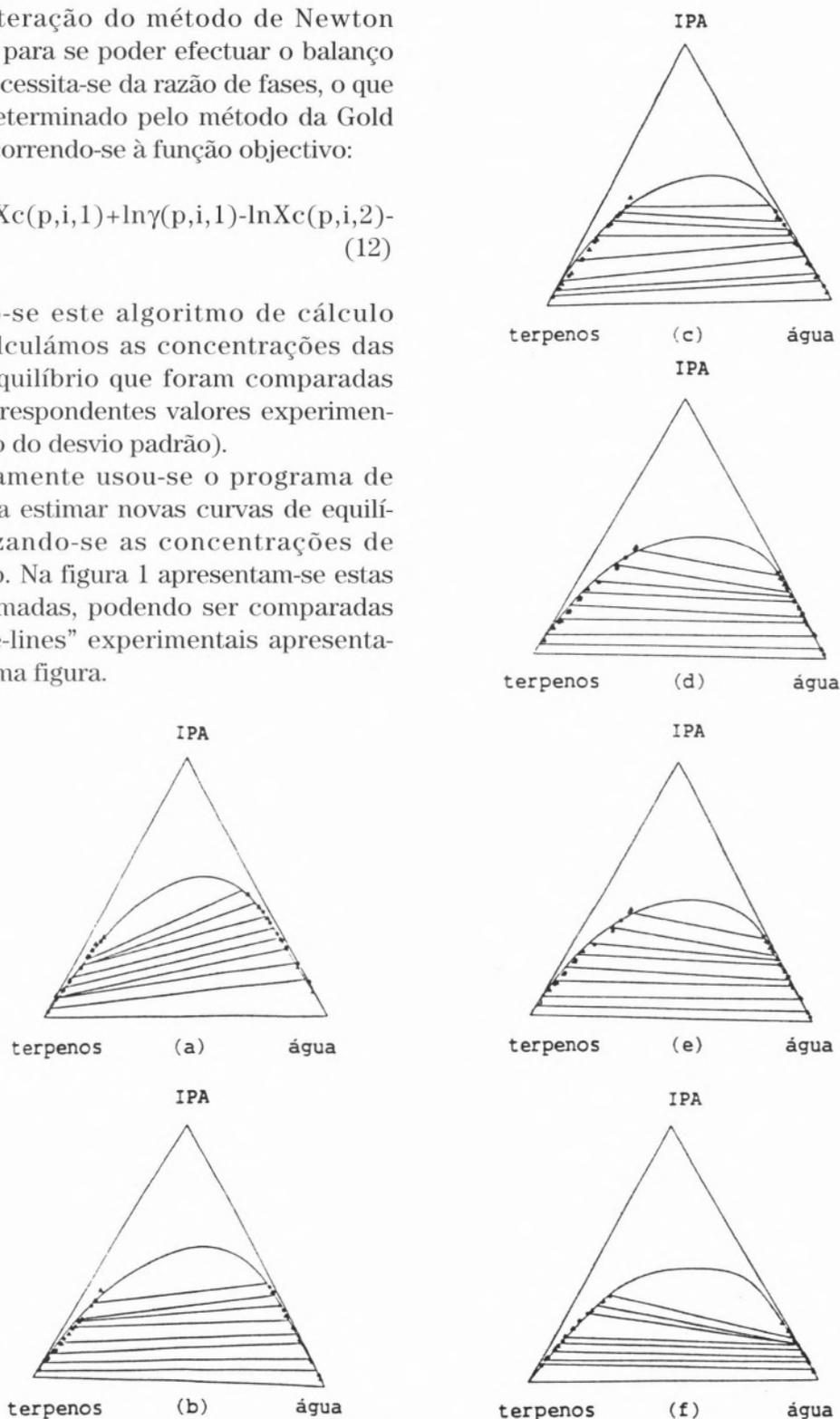


Figura 1

Diagramas de equilíbrio líquido-líquido, a 80°C, para sistemas terpenos / IPA / água, com misturas terpénicas de diferentes teor em  $\alpha$ -terpineol (a - 0 %, b - 10 %, c - 20 %, d - 30 %, e - 40 %, f - 50 % (m/m) ).

— Valores experimentais,  $\blacktriangle$  - equação NRTL,  $\bullet$  - equação UNIQUAC.

## CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos, permite concluir ser a equação UNIQUAC superior à NRTL na descrição de diagramas de ELL deste tipo de sistemas terpénicos apesar de, no entanto, o erro produzido não ser desprezável.

A inclusão de parâmetros obtidos a partir de dados de ELV do sistema binário IPA / água permite reduzir algum tempo de CPU, embora se perca rigor na descrição dos diagramas ELL. Nesta situação particular, a equação NRTL aparece como a mais adequada na descrição do sistema.

Para os sistemas em estudo os desvios padrão calculados são em geral superiores aos apontados na literatura. Tal facto pode eventualmente ser atribuído ao modo de avaliação dos desvios entre valores calculados e experimentais: a maioria dos autores parte, no cálculo inverso, da concentração numa das fases para estimar a concentração na fase conjugada (ou apresentam como erro o resíduo obtido no ajuste dos parâmetros - cálculo directo). No nosso caso, estimámos simultaneamente a concentração nas duas fases, o que além de aumentar a dificuldade dos cálculos, vai originar erros superiores. Esta opção apresenta-se no entanto como mais realista dado que o principal objectivo deste trabalho é o estudo da cinética reaccional do sistema, o que exige a estimativa da composição instantânea das fases em equilí-

brio, unicamente a partir da composição global do sistema.

Das funções objectivo inicialmente apresentadas concluiu-se ser a designada por F04 a mais adequada à optimização dos parâmetros. As funções F01 e F02, bastante mais complexas requerem maior consumo de CPU mas não permitem estimativas satisfatórias. A optimização por emprego da função objectivo F03 conduz frequentemente a valores muito elevados dos parâmetros, e a valores extremamente reduzidos de  $\gamma_i$  que embora minimizem a função objectivo, não possuem qualquer significado físico.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. M. PRAUSNITZ, *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Prentice Hall Inc., London, 1969.
- [2] D. S. ABRAMS, J. M. PRAUSNITZ, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, *AIChE J.*, **21**, 116 (1975).
- [3] E. HÁLA, I. WICHTERLE, J. POLAK, *V.L.E. data at normal pressures*, Pergamon Press, Oxford, 1968

*This paper forms part of a research programme on the hydration process of  $\alpha$ -pinene to  $\alpha$ -terpineol. Here, the liquid-liquid equilibria in several terpenes hydrocarbons / IPA / water systems are analysed. The determinations were made at 353.15 K, the samples being analysed by gas chromatography. The dynamic characteristics of the reactional system were simulated using several terpenic mixtures with different compositions. The equilibrium concentrations between phases (tie-lines) were correlated using NRTL [1] and UNIQUAC [2] equations. These correlations were tested by the inverse calculation: determination of equilibrium concentrations, using the values of the parameters previously obtained and the feed compositions, for a new set of experiments.*





## **VIAS DE ACESSO AO MECANISMO REACCIONAL: Funções Termodinâmicas de Transferência, Equações Paramétricas de Correlação e Método Unificador**

Em estudos de natureza cinética considera-se fundamental o conhecimento das vias de investigação que permitam, através da análise de resultados experimentais, concretizar propostas mecanísticas. Nesta perspectiva examinam-se as vias Funções Termodinâmicas de Transferência, Equações Paramétricas de Correlação e, ainda, o Método Unificador, proposto por Abraham em 1985, o qual congrega as duas aproximações anteriores com o fim de obter um rendimento informativo mecanístico-molecular superior. Exemplifica-se a aplicação das três vias ao estudo do mecanismo reaccional da solvólise do 2-cloro-2-metilpropano (*t*-BuCl), evidenciando as suas contribuições relativas.

### **1. INTRODUÇÃO**

A Cinética Química tem como primeiro objectivo a determinação de velocidades específicas de sistemas reaccionais; e, como último, a proposta de mecanismos que descrevam, a nível molecular, os seus comportamentos cinéticos. Entre um e outro, situa-se a análise de determinados efeitos sobre a velocidade específica:

- efeitos da temperatura e da pressão, que constituem os estudos mais vulgarizados (1-3);
- efeitos de solvente, que são muito importantes em reacções em fase líquida (4-6);
- efeitos isotópicos, que apresentam particular relevo em reacções no domínio da Química Orgânica (7-9);
- efeitos catalíticos, em fase homogénea ou heterogénea, cujo estudo é indispensável a nível da Química Industrial (10-12).

A análise deste conjunto de efeitos, com vista à formulação de mecanismos lógicos para as reacções em estudo, tem vindo a recorrer ao uso das seguintes vias:

- Funções Termodinâmicas de Transferência
- Equações Paramétricas de Correlação

A utilidade cinético-mecanística, quer dos estudos via Funções Termodinâmicas de Transferência, quer via Equações Paramétricas de Correlação, encontra-se bem definida, os seus fundamentos e limitações bem delineados (3,13-30). Recentemente, porém, um novo estímulo foi introduzido nestes estudos. De facto, Abraham, ao apresentar o Método Unificador, que se pode traduzir por uma convergência daquelas duas vias de acesso ao mecanismo reaccional, tradicionalmente paralelas, abriu caminho à obtenção de informações complementares sobre as interacções dominantes no percurso da reacção (31).

Neste artigo, definem-se e introduzem-se historicamente as Funções Termodinâmicas de Transferência,  $\delta X$ , as quais, como auxiliares cinéticos, pressupõem o conhecimento das correspondentes funções termodinâmicas

de activação. Por este motivo, refere-se sucintamente parte do formalismo termodinâmico associado à Teoria do Estado de Transição e analisa-se o significado das funções termodinâmicas de activação,  $\Delta^\ddagger X$ , obtidas a pressão constante. Mostra-se como é possível determinar experimentalmente energias de Gibbs,  $\delta G$ , e entalpias de transferência,  $\delta H$ , referentes ao estado inicial e deduzir as do estado de transição. Descreve-se, com brevidade, o Método do Soluto Modelo, evidenciando a sua contribuição para o esclarecimento mecanístico.

Igualmente se introduzem as Equações Paramétricas de Correlação, dando particular ênfase às que permitem investigar o efeito do solvente. Explicita-se o significado de alguns parâmetros empíricos de "polaridade". Apresentam-se equações uni e multiparamétricas, cuja conveniente estruturação muito tem contribuído para a obtenção de resultados mecanístico-moleculares satisfatórios. É, em seguida, analisada a fusão proposta por Abraham das duas vias de análise mecanística atrás citadas, Funções Termodinâmicas de Transferência e Equações Paramétricas de Correlação, através do Método Unificador.

Utilizando o Método Unificador, os efeitos parcelares provocados por um agente interno do sistema reaccional (solvente, substituinte, etc.) sobre a velocidade específica ou sobre uma função termodinâmica de activação (a energia de Gibbs, em geral) podem ser decompostos nas suas contribuições do estado inicial e do de transição, enriquecendo assim o conhecimento sobre as características relativas dos reagentes e do complexo activado.

Exemplifica-se a aplicação de Funções Termodinâmicas de Transferência e de Equações Paramétricas de Correlação ao estudo do mecanismo das reacções de solvólise do cloreto de butilo terciário, tendo-se, para isso, recorrido aos valores cinéticos experimentais de um grande número de investigadores. Finalmente, analisa-se e critica-se a informação suplementar que se obtém por

utilização do Método Unificador no estudo do efeito de solvente nestas reacções.

## 2. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO

O problema cinético da determinação de velocidades específicas, desde que aceites os pressupostos da Teoria do Estado de Transição, tem as características de um problema de equilíbrio (1,32,33). A partir da sua equação fundamental,

$$k = \chi (k_B T/h) K^\ddagger \quad [1]$$

onde  $k$  é a velocidade específica,  $\chi$  o coeficiente de transmissão,  $(k_B T/h)$  o factor de frequência universal ( $k_B$  e  $h$  são as constantes de Boltzmann e de Planck, respectivamente, e  $T$  é a temperatura absoluta) e  $K^\ddagger$  a pseudo-constante (expressa em termos de concentração) do pseudo-equilíbrio entre reagentes e complexo activado postulado pela teoria, por aplicação de formalismo termodinâmico adequado, podem obter-se as funções termodinâmicas de activação apresentadas no Esquema 1.

$$\begin{array}{l} k \xrightarrow{\Delta^\ddagger G = -RT \ln(hk/k_B T)_p} \\ \downarrow \\ \Delta^\ddagger H = RT^2 \left[ \frac{\partial \ln(k/T)}{\partial T} \right]_p \quad \Delta^\ddagger S = R \ln(h/k) + R \left[ \frac{\partial [T \ln(k/T)]}{\partial T} \right]_p \\ \downarrow \\ \Delta^\ddagger C_p = \left( \frac{\partial \Delta^\ddagger H}{\partial T} \right)_p \end{array}$$

Esquema 1

Formalismo termodinâmico de activação

$\Delta^\ddagger G$ ,  $\Delta^\ddagger H$ ,  $\Delta^\ddagger S_p$ , e  $\Delta^\ddagger C_p$  são, respectivamente, a energia de Gibbs, a entalpia, a entropia e a capacidade calorífica de activação. A termodinâmica aplicada não pressupõe modelos

específicos, a nível atómico-molecular, para reagentes e complexos activados, tal como o desenvolvimento da própria Teoria do Estado de Transição; a informação contida numa das funções termodinâmicas de activação encontra-se igualmente em qualquer das outras. Estas duas afirmações tendem para a conclusão de que não é possível inferir particularidades mecanísticas do sistema reaccional por recurso a valores de  $\Delta^\ddagger X$ . A organização de muitos resultados experimentais, contudo, veio provar que as várias funções termodinâmicas de activação apresentam sensibilidades diferentes aos diferentes factores que influenciam uma reacção (34,35); e que a concepção, *a posteriori*, de um modelo reaccional compatível com os resultados auxilia a compreensão cinética do sistema e de desejáveis intervenções sobre ele.

A energia de Gibbs de activação não é muito discriminativa, quer às variáveis externas, temperatura e pressão, quer às variáveis internas. Um dos motivos que tem sido apontado para tal ocorrência, refere as compensações entálpicas e entrópicas traduzidas pela conhecida relação termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Assim, variações acentuadas na entalpia e na entropia podem provocar pequenas alterações na energia de Gibbs de activação (13,36). Quanto à entalpia de activação, verifica-se que varia sobretudo com a formação e destruição de ligações e, embora em menor grau, com a contracção e estiramento das mesmas, quando se passa da estrutura de reagente para a de complexo activado (14,37). A entropia de activação, por seu lado, é sensível ao aumento e à diminuição da liberdade de movimentos moleculares, rotacionais e translacionais, em particular, aquando da formação do estado de transição. Nas reacções de dissociação, porém, são as alterações dos movimentos vibracionais e rotacionais que maior significado apresentam no valor da entropia de activação. Nas reac-

ções em fase líquida, o efeito dominante na entropia é, sem duvida, a solvatação (14,38,39).

Em relação à capacidade calorífica de activação poder-se-á dizer que parece ser muito discriminativa no que respeita a diferenças estruturais e de carga das partículas no estado inicial e de transição (40-44).

Uma análise mecanístico-molecular de um sistema reaccional em termos de funções termodinâmicas de activação basear-se-á na interpretação que se expôs. Nas reacções em solução, a conjugação das características dos solventes e dos substratos, determinam os valores assumidos pelas diferentes funções termodinâmicas de activação.

Um aspecto que influencia decisivamente estes estudos, que lhes impõe limites para além dos previsíveis teoricamente, é o do valor das incertezas que afectam as funções termodinâmicas de activação calculadas.

O modo como elas foram escritas no Esquema 1 pretende sugerir a gradação do seu cálculo em relação a  $k$  e, simultaneamente, o das incertezas que lhes estão associadas. A energia de Gibbs obtém-se directamente dos valores da velocidade específica; calcula-se, pois, com maior precisão do que qualquer das outras funções. A Teoria do Estado de Transição fornece, de acordo com o Esquema 1, equações diferenciais de variação das funções termodinâmicas de activação com a temperatura; não identifica, todavia, quais as correspondentes equações integradas.

Consequentemente, é por um processo, mais ou menos empírico, mais ou menos fundamentado teoricamente, de ajuste de dados a uma função matemática, que se obtém os valores das funções termodinâmicas de activação, entalpia, entropia e capacidade calorífica (1,45-54). À incerteza experimental na determinação de velocidades específicas há, então, de associar a incerteza do ajuste (1,3,50,55). A entalpia e a entropia de activação podem considerar-se obtidas a partir da primeira derivada da velocidade específica em ordem à temperatura, enquanto que a capacidade calo-

rífica é-o da sesunda. Só valores extremamente precisos de velocidade específica permitem a análise mecanística de um sistema através de capacidades caloríficas de activação. Apenas um número limitadíssimo de reacções foram estudadas recorrendo a esta função, sendo por vezes discutível o significado de tal análise (2,56-62).

À dúvida que porventura poderia surgir quanto ao interesse de determinar energias de Gibbs de activação (e consequentes estudos sobre esta função via Funções Termodinâmicas de Transferência e via Equações Paramétricas de Correlação), uma vez que as considerámos pouco discriminativas, poder-se-á responder que, apesar de poderem sofrer pequenas variações com a modificação de variáveis externas e internas do sistema reaccional, essas variações são significativas do ponto de vista estatístico. O mesmo poderá não ser verdadeiro, inclusive para grandes variações, se estiver em causa qualquer das outras funções mencionadas.

Outra limitação interpretativa das funções termodinâmicas de activação, com particular interesse no desenvolvimento deste trabalho, diz respeito ao facto destas grandezas serem relativas. Por definição, uma função termodinâmica de activação,  $\Delta^\ddagger X$ , é a diferença entre o valor da função no estado de transição,  $X^\ddagger$ , e no estado inicial,  $X^i$ :

$$\Delta^\ddagger X = X^\ddagger - X^i \quad [2]$$

Em princípio, não se conhece o valor da função num e noutro estado. Sendo assim, diferenças encontradas em funções termodinâmicas de activação de reacções distintas apenas numa variável interna do sistema, o solvente, um substituinte, etc., não podem ser claramente atribuídas a modificações no estado inicial, no de transição ou em ambos. A reacção de solvólise do 2-cloro-2-metilpropano, vulgarmente designado por cloreto de butilo terciário, foi estudada a 25°C utilizando o metanol e o etanol como solventes (63-68). Obtiveram-se os seguintes valores

para as energias de Gibbs de activação, infinita:  $\Delta^\ddagger G^\infty(\text{MeOH}) = 107,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta^\ddagger G(\text{EtOH}) = 113,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

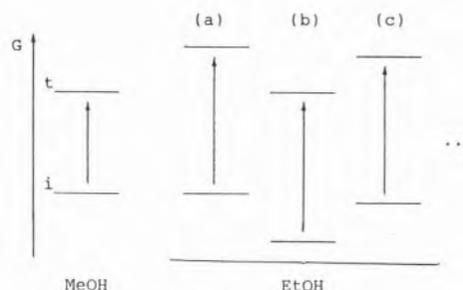
No Esquema 2, representaram-se as variações energéticas de activação para a reacção nos dois álcoois: à esquerda, em metanol; à direita, algumas das versões possíveis para a reacção em etanol, por comparação com a reacção em metanol.



$T = 25^\circ\text{C}$

$$\Delta^\ddagger G^\infty(\text{MeOH}) = 107,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta^\ddagger G^\infty(\text{EtOH}) = 113,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Esquema 2

Energia de Gibbs de activação,  $\Delta^\ddagger G$ , da solvólise de *t*-BuCl em metanol e etanol

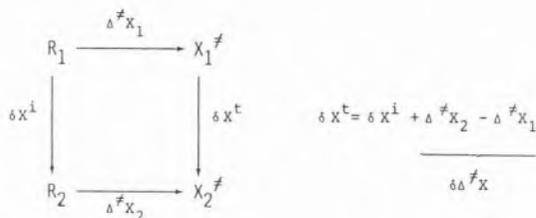
O estado inicial é energeticamente semelhante em (a) e em metanol, mas o complexo activado é mais instável no primeiro; pelo contrário, o estado de transição assemelha-se em (b) e em metanol e os reagentes são mais estáveis em etanol; em (c), existe efeito da alteração do solvente em ambos os estados, inicial e de transição, embora predomine no segundo, relativamente ao metanol.

Os conhecimentos descritos até este ponto não permitem optar pela variação energética que traduz adequadamente a reacção do cloreto de butilo terciário em etanol, face ao padrão metanol. Foi exactamente para ultrapassar este problema que, nos anos 50, Winstein e Fainberg propuseram, pela primeira

vez, analisar sistemas reaccionais recorrendo a Funções Termodinâmicas de Transferência para assim se poderem decompor os valores das funções termodinâmicas de activação nas contribuições relativas ao estado inicial e ao de transição (13). Posteriormente, no decurso dos anos 60 e 70, muitos investigadores desenvolveram trabalho neste domínio, sendo de salientar os nomes de Arnett e de Abraham (15,16,69,70).

### 3. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE TRANSFERÊNCIA

Se se considerarem duas reacções que apenas diferem numa característica interna do sistema reaccional (solvente, substituinte, etc.), cujo efeito cinético-mecanístico pretendemos analisar, pode traduzir-se esta situação pelo Esquema 3, onde a diferença em causa foi assinalada pelos índices 1 e 2.



Esquema 3

Funções termodinâmicas de activação,  $\Delta^{\ddagger} X$ ,  
e de transferência,  $\delta X$

R representa os reagentes,  $X^{\ddagger}$  o complexo activado,  $\Delta^{\ddagger} X$  uma função termodinâmica de activação e  $\delta X$  uma função termodinâmica de transferência. O índice i refere-se ao estado inicial e o t ao estado de transição. As funções termodinâmicas de transferência podem definir-se, não só para espécies moleculares (reagentes, complexos activados, etc.), mas também para processos reaccionais, o de activação,  $\delta\Delta^{\ddagger} X$ , neste caso. O operador  $\Delta$  relaciona-se com a reacção e o  $\delta$  com o efeito em estudo. São, porém, permutáveis.

O ciclo termodinâmico do Esquema 3 permite escrever a seguinte equação:

$$\delta X^t = \delta X^i + \Delta^{\ddagger} X_2 - \Delta^{\ddagger} X_1 = \delta X^i + \delta\Delta^{\ddagger} X \quad [3]$$

o que significa que a determinação de funções termodinâmicas de transferência para o complexo activado depende do conhecimento da correspondente função para os reagentes e para o processo de activação. Podendo calcular-se cineticamente esta última, por recurso à Teoria do Estado de Transição, o problema resume-se à obtenção de  $\delta X^i$ .

#### 3.1 Energias de Gibbs de Transferência

Se a característica em estudo for o solvente e a função termodinâmica X a energia de Gibbs, o método mais comum de determinação de energias de Gibbs de transferência relativas ao estado inicial de uma reacção é através de medições de pressão de vapor (16,17,70-72). De acordo com a lei de Henry, o coeficiente de actividade de um soluto num dado solvente, em condições de diluição infinita, pode ser obtido de uma forma aproximada (desde que as pressões de vapor sejam inferiores a 1 atm) pela expressão:

$$\gamma^{\infty} = \lim_{x \rightarrow 0} (p x / p_0) \quad [4]$$

onde  $p_0$  e  $p$  são as pressões de vapor do soluto puro e sobre a solução, respectivamente, e  $x$  a sua fracção molar. Assim, dispondo dos valores de  $\gamma^{\infty}$  de um soluto reagente em dois solventes diferentes, 1 e 2, a energia de Gibbs de transferência do primeiro para o segundo é dada por:

$$\delta G_i^{\infty} = -T \ln (\gamma_2^{\infty} / \gamma_1^{\infty}) \quad [5]$$

relacionando-se  $G$  com a unidade de concentração fracção molar. Também medições de solubilidade, para solutos não voláteis, e do coeficiente de partição, para solventes imiscíveis, têm permitido o cálculo de  $\delta G_i$  (16,73).

É conveniente referir que: (i) o método só pode ser utilizado para reacções lentas ou moderadamente lentas, de tal modo que o tempo necessário para as determinações experimentais que conduzem ao valor de  $\delta G^i$  se possa considerar desprezável face ao tempo reaccional; (ii) a complexidade da obtenção de energias de Gibbs de transferência das espécies reagentes aumenta quando estas se encontram dissociadas (16,74,75).

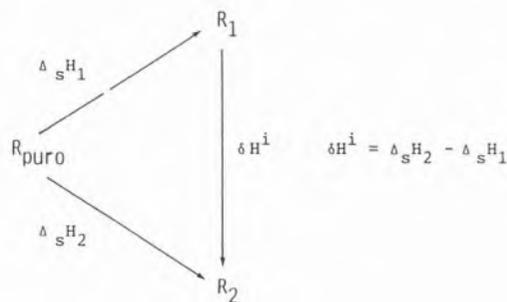
O exemplo de reacção anterior, a solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol e etanol, no qual se expôs o problema da decomposição do efeito do solvente nos estados inicial e de transição, tem solução desde que se utilizem os valores dos coeficientes de actividade, a diluição infinita, do substrato nos dois solventes alcoólicos. As energias de Gibbs de transferência do estado inicial e do de transição, obtidas recorrendo a resultados de pressão de vapor, são as seguintes:  $\delta G^{i,\infty} = -1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\delta G^{t,\infty} = +4,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (20,75), o que mostra que a diferença entre as energias de Gibbs de activação se deve, prioritariamente, a modificações de estabilidade no estado de transição. É agora claro que a opção (c) apresentada no Esquema 2 e a que melhor traduz a variação energética ocorrida na reacção em etanol, referenciada à reacção em metanol.

### 3.2. Entalpias de Transferência

Estudos de efeito de solvente via Funções Termodinâmicas de Transferência foram também já efectuadas em termos entálpicos (e entrópicos, quando se dispunha de  $\delta G$  e  $\delta H$  para o mesmo sistema reaccional, nas mesmas condições experimentais) (15, 20, 62, 76-81). As entalpias de transferência para o estado inicial podem obter-se por diferença entre as entalpias de solução, determinadas calorimetricamente, dos solutos (espécies reagentes) em dois solventes, 1 e 2,

$$\delta H^i = \Delta_s H_2 - \Delta_s H_1 \quad [6]$$

de acordo com o Esquema 4 (15,62,64,84).



Esquema 4

Entalpias de solução,  $\Delta_s H$ ,  
e de transferência,  $\delta H^i$ , dos reagentes

Na solvólise de *t*-BuCl nos dois álcoois mencionados, estudos condutimétricos para o processo reaccional (13,62,64,84) e calorimétricos para a transferência no estado inicial (82,85,86), conduziram aos seguintes resultados:  $\Delta^\ddagger H^\infty$  (MeOH)  $\approx 101,0 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta^\ddagger H^\infty$  (EtOH)  $\approx 75,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_s H^\infty$  (MeOH)  $= 1,56 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta_s H^\infty$  (EtOH)  $= 1,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A substituição destes valores nas expressões [3] e [6] permitiram a obtenção das entalpias de transferência do metanol para o etanol no estado inicial e de transição, respectivamente,  $\delta H^{i,\infty} = -0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\delta H^{t,\infty} \approx 25,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De acordo com o significado atribuído à entalpia nos processos de activação, exposto em 2., poder-se-á concluir que, em etanol, apesar do complexo activado dever apresentar um estiramento elevado da ligação C-Cl, as forças de interacção entre ele e as moléculas do solvente são muito menores do que em metanol. A incerteza associada aos valores de activação limita, porém, o âmbito das conclusões. A análise de sistemas reaccionais via Funções Termodinâmicas de Transferência é, em geral, efectuada para um conjunto extenso de condições da variável interna em estudo, uma das quais funciona como padrão.

Na Tabela 1, colunas 2, 3 e 4, apresentam-se valores da energia de Gibbs de transferência

do processo de activação, do estado inicial e, do estado de transição, para a reacção de solvólise de *t*-BuCl, obtidos por selecção de valores de velocidade específica em 15 solventes alifáticos (13,56,58,59,62,64-67,84,87-102).

Tabela 1

Energias de Gibbs de transferência para a solvólise do cloreto de butilo terciário, a 25°C

Solvente	$\delta\Delta^\ddagger G^\infty$	$\delta G^{1,\infty}$	$\delta G^{t,\infty}$	$\delta G^\infty(\text{Me}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-)$
Água	-26,0	19,1	-6,9	-12,5
DMSO	-3,5	2,6	-0,9	---
Metanol	0	0	0	0
NMP	2,4	0,2	2,6	---
Etanol	5,5	-1,1	4,4	6,3
1-Propanol	7,0	-1,4	5,6	8,0
1-Butanol	8,1	-1,9	6,2	9,2
2-Propanol	9,4	-1,3	8,1	9,6
Nitrometano	11,6	-0,8	10,8	13,0
<i>t</i> -Butanol	12,4	-1,9	10,5	16,3
DMF	13,6	-2,3	11,3	14,6
Acetonitrilo	15,0	-1,6	13,4	18,8
Etilacetato	16,9	-2,3	14,6	---
Acetona	22,5	-3,5	19,0	27,6
Éter	37,9	-4,0	33,9	63,2

Como se pode ver na Tabela 1, o valor de  $\delta\Delta^\ddagger G^\infty$  em relação ao metanol, para a água, é principalmente devido a uma grande diminuição de estabilidade do estado inicial (provável rotura de ligações de hidrogénio no solvente na esfera de solvatação do substrato), enquanto que, para os outros solventes, é consequência primeira de uma diminuição de estabilidade do estado de transição, em geral, tanto maior quanto menores as características de polaridade do solvente (provável existência de um complexo activado com separação de carga elevada, em relação à correspondente molécula reagente).

### 3.3. Método do Sóluto Modelo

Estudos mecanísticos com base na determinação de Funções Termodinâmicas de Transferência associa, com frequência, uma hipótese extra-termodinâmica: entidades moleculares (moléculas propriamente ditas, iões, complexos activados) que tenham valores semelhantes de funções de transferência são estruturalmente semelhantes. A utilização deste postulado mostra-se útil em Cinética Química na comparação estrutural de (i) reagentes ( $\delta X^i$ ), complexo activado ( $\delta X^t$ ) e produtos da reacção ( $\delta X^f$ ); (ii) complexo activado ( $\delta X^t$ ) e solutos modelo do complexo activado ( $\delta X^M$ ). É esta última situação que constitui o fundamento do Método do Sóluto Modelo desenvolvido por Abraham e col. após 1970 (16,20,103).

A escolha de possíveis solutos modelo do complexo activado recai sobre moléculas cujas dimensões, comprimentos e ângulos de ligação, momento dipolar, etc., condigam com os previstos para o complexo activado. A semelhança de comportamento dos valores das funções termodinâmicas de transferência do complexo activado e dos solutos seleccionados determina os verdadeiros solutos modelo.

O cloreto de tetrametilamónio é, de entre vários, o soluto que melhor parece traduzir as propriedades do complexo activado da reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário, pelo menos em solventes media e altamente polares (16,20,75,104). O gráfico de variação de  $\delta G^{t,\infty}$  com  $\delta G^{M,\infty}$  (valores na 5ª coluna da Tabela 1) mostra que existe uma relação linear, de bom significado estatístico, entre eles - Figura 1.

A consideração do conjunto total de solventes apresentado na Tabela 1, conduz ao valor de 0,6 para o coeficiente angular da recta de variação de  $\delta G^{t,\infty}$  com  $\delta G^{M,\infty}$ , enquanto que a restrição ao subconjunto dos solventes hidroxílicos indica o valor de 0,7. Podendo atribuir-se ao coeficiente angular da recta o significado de grau de separação de carga do

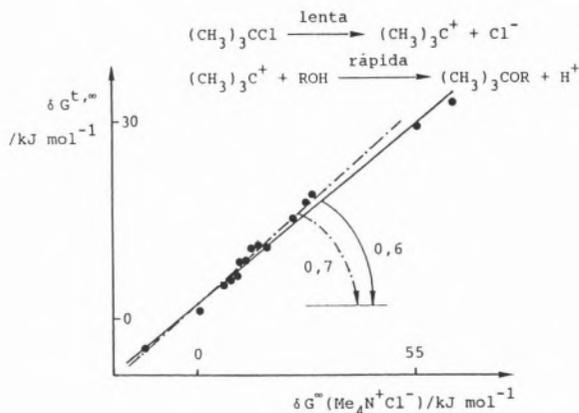
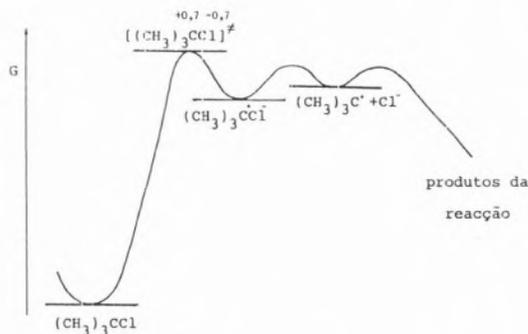


Figura 1

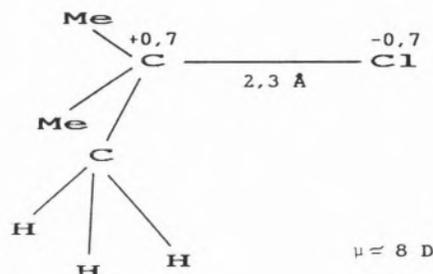
Relação entre as energias de Gibbs de transferência do complexo activado da solvólise de *t*-BuCl e do cloreto de tetrametilamônio

complexo activado (unitário para o par-iônico modelo), a sua estrutura deve situar-se entre a do reagente ( $d(\text{C}-\text{Cl}) = 1,8\text{Å}$ ;  $\mu = 2,14\text{ D}$ ) e a do par-iônico correspondente, mas mais próxima deste. Em solventes hidroxílicos foi estimado para a distância C-Cl no complexo activado o valor de  $2,3\text{ Å}$  e para o momento dipolar o de  $\approx 8\text{ D}$  (16,75). Um perfil energético reaccional e uma estrutura do complexo activado possíveis para a solvólise do cloreto de butilo terciário em solventes hidroxílicos, obtidos via Funções Termodinâmicas de Transferência e fazendo uso do Método do Soluta Modelo, são apresentados nos Esquemas 5 e 6 (16,82).



Esquema 5

Perfil energético da solvólise de *t*-BuCl em solventes hidroxílicos



Esquema 6

Estrutura do complexo activado da solvólise de *t*-BuCl em solventes hidroxílicos

#### 4. EQUAÇÕES PARAMÉTRICAS DE CORRELAÇÃO

É de sempre o interesse dos químicos de relacionar estrutura e reactividade e foi no domínio da Química Orgânica que surgiu a primeira relação, a tradicional equação de Hammett,

$$\log k = \log k_0 + \rho \sigma \quad [7]$$

onde  $k$  tanto pode representar a velocidade específica como a constante de equilíbrio da reacção de um derivado benzénico meta- ou para-substituído,  $k_0$  é a correspondente grandeza para a reacção do composto não substituído, a reacção padrão, e  $\sigma$  e  $\rho$  são as constantes características do substituinte e do tipo de reacção, respectivamente (105).

Também para estudos de efeito do solvente se geraram relações estrutura-actividade, sendo a devida a Grunwald e Winstein, proposta em 1948, uma das primeiras que obteve êxito, principalmente quando aplicada a solventes mistos (13,43,63,64,106-108):

$$\log k = \log k_0 + m Y \quad [8]$$

Trata-se de uma equação formalmente análoga à equação [7] representando, neste

caso,  $k$  e  $k_0$  as velocidades específicas de uma solvólise unimolecular num solvente em estudo e no solvente padrão, 80% etanol-20% água, a 25°C.  $Y$  é um parâmetro do solvente, designado por “poder ionizante” e  $m$  um parâmetro da reacção.  $Y$  toma o valor 0 para o solvente padrão e  $m$  o valor 1 para a reacção modelo, a solvólise do cloreto de butilo terciário. Na Figura 2 representou-se  $\log k$  em função de  $Y$  para a solvólise mencionada nos primeiros 11 solventes da Tabela 1 (valores de  $Y$  das ref. 64 e 109).

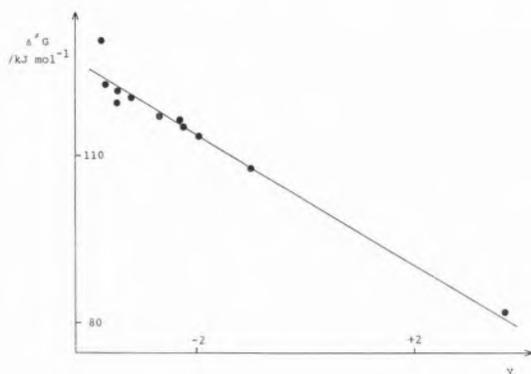


Figura 2

Aplicação da equação de Grunwald e Winstein à solvólise de *t*-BuCl

Conclusões recentes sobre a natureza mista do parâmetro  $Y$  mostram, a sua insuficiência em quantificar os efeitos de solvente na reacção em causa (110).

As relações empíricas estrutura-reactividade, porém, sofreram uma enorme expansão nas décadas de 60 e 70, quer no número de equações sugeridas, quer no número de parâmetros a incluir nessas equações: de simples equações uniparamétricas passou a dispor-se de complicadas equações multiparamétricas; de um pequeno conjunto de parâmetros característicos do solvente, a constante dieléctrica, o momento dipolar, o índice de refração e o “poder ionizante”, passou a dispor-se de 24 para citar, como o fez Reichardt, em 1979, “apenas os mais impor-

tantes” (25). O progresso e a simplificação crescente do uso de computadores foram, sem dúvida, o meio onde germinou tão rápida evolução. Na Tabela 2 incluiu-se uma lista de alguns dos parâmetros de polaridade do solvente mais frequentemente utilizados (27,30,63,64,111-121).

Tabela 2

Parâmetros empíricos de polaridade

Símbolo	Investigadores proponentes	Natureza
$Y$	Grunwald e Winstein	cinética
$Z$	Kosower	espectroscópica
$E_T$	Dimroth e Reichardt	”
$AN$	Gutmann	”
$DN$	Gutmann	equilíbrio
$\pi^*$	Kamlet e Taft	espectroscópica
$\alpha$	Kamlet e Taft	”
$\beta$	Kamlet e Taft	”

#### 4.1. Equações Multiparamétricas

As equações multiparamétricas de correlação, quando criteriosamente estruturadas (não utilização de: (i) parâmetros correlacionados entre si na mesma equação; (ii) parâmetros sem significado apenas com o fim de obter bom ajuste (3,21,26,27,122)), mostram, em geral, um ajuste muito superior ao apresentado pelas equações uniparamétricas, com a conseqüente melhoria do uso preditivo destas análises.

Do ponto de vista cinético-mecânico, as equações multiparamétricas têm, sobre as uniparamétricas, a vantagem de quantificarem, separadamente, efeitos específicos e não específicos, de acordo com os parâmetros que as integram (3,30).

No que respeita ao estudo do efeito do solvente, duas equações multiparamétricas, graças à sua boa estruturação, reflectida na generalidade da sua aplicação, merecem particular referência: a equação de Koppel e Palm, introduzida em 1971 (123),

$$A = A_0 + g f(\epsilon) + p f(\eta) + e E + b B \quad [9]$$

com  $f(\epsilon) = (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$  ou  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$

e  $f(\eta) = (\eta^2-1)/(2\eta^2+1)$  ou  $(\eta^2-1)/(\eta^2+2)$

e a equação de Kamlet e Taft, proposta em 1976 (118-121),

$$XYZ = XYZ_0 + s \sigma^* + a \alpha + b \beta \quad [10]$$

Na equação [9], A representa uma propriedade físico-química dependente do solvente. Em termos cinéticos, tem sido utilizado o logaritmo da velocidade específica ou a energia de Gibbs, atendendo a razões referidas em 2..  $A_0$  é o correspondente valor da propriedade em fase gasosa ou num solvente tomado como referência, inerte, em princípio. Os parâmetros do solvente,  $f(\epsilon)$  e  $f(\eta)$  são, como a sua escrita indica, funções da constante dielétrica e do índice de refração, respectivamente. O primeiro mede a polaridade do solvente e designa-se por função de Kirkood; o segundo mede a polarizabilidade do mesmo. E e B são de natureza espectroscópica e caracterizam o poder electrofílico e nucleofílico do solvente, respectivamente.

Na equação [10], XYZ e  $XYZ_0$  têm as características de A e  $A_0$ ; assim, em estudos cinéticos, são frequentemente substituídos por  $\ln k$  ou por  $\Delta^\ddagger G$ .

Os "parâmetros solvatocrómicos",  $\sigma^*$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , são conhecidos por esta designação em consequência dos seus valores, para os vários solventes, serem obtidos por medidas de comprimentos de onda de máximos de absorção de solutos indicadores convenientemente escolhidos.  $\sigma^*$  é um parâmetro de polaridade-polarizabilidade do solvente,  $\alpha$  da sua acidez e  $\beta$  da sua basicidade (124).

Os coeficientes, s, a e b, tal como os da equação anterior, g, p, e e b medem a susceptibilidade da propriedade XYZ ou A ao parâmetro correspondente.

As equações [9] e [10], apesar de serem

compostas por parâmetros diferentes na sua definição, têm por base uma ideia comum: a necessidade de contemplar, numa mesma equação de ajuste aos valores experimentais, efeitos de solvente específicos e não específicos. Os primeiros são referidos aos parâmetros E, B,  $\alpha$  e  $\beta$  e, os segundos, aos  $f(\epsilon)$ ,  $f(\eta)$  e  $\sigma^*$ .

O grau de aplicabilidade das Equações Paramétricas de Correlação tem sido tema de debate (125,126): "leis fundamentais" ou "regras empíricas locais"? Embora a resposta definitiva esteja longe de ter sido encontrada, a extensão do ajuste das duas equações citadas é muito vasta. Em 1985, tinham já sido comprovadas 377 relações apenas com o uso dos parâmetros solvatocrómicos (126). A solvolise de *t*-BuCl foi estudada por aplicação das equações [9] e [10] aos valores de  $\Delta^\ddagger G$  (29,100,102,123,127). No que respeita à reacção nos 15 solventes da Tabela 1, embora ambas as equações se adaptem bem aos valores experimentais, e conduzam a conclusões de carácter mecanístico concordante, o ajuste da equação de Kamlet e Taft tem nível de significância superior. Foi o seguinte o resultado obtido neste caso:

Tabela 3

Valores dos parâmetros solvatocrómicos

Solvente	$\sigma^*$	$\alpha$	$\beta$
Água	1,09	1,17	0,18
DMSO	1,00	0,00	0,76
Metanol	0,60	0,93	0,62
NMP	0,92	0,00	0,77
Etanol	0,54	0,83	0,77
1-Propanol	0,52	0,78	0,84
1-Butanol	0,47	0,79	0,88
2-Propanol	0,48	0,76	0,95
Nitrometano	0,85	0,22	0,30
<i>t</i> -Butanol	0,41	0,68	1,01
DMF	0,88	0,00	0,69
Acetonitrilo	0,75	0,19	0,37
Etilacetato	0,55	0,00	0,45
Acetona	0,71	0,08	0,48
Éter	0,27	0,00	0,47

$$\Delta^\ddagger G^\infty (\text{kJ mol}^{-1}) = 159,77 - 43,38 \Psi^* - 23,59 \alpha - 5,39 \beta$$

(N=15;  $\sigma = 3,8$ ) [11]

Os valores dos parâmetros solvatocrômicos utilizados na correlação encontram-se na Tabela 3.

O termo em  $\Psi^*$  é dominante e a sua importância advém dos efeitos de polaridade do solvente e não de polarizabilidade, uma vez que, segundo a equação de Koppel e Palm, o coeficiente de  $f(\eta)$  é desprezável. Verifica-se, ainda, que a influência do termo em  $\beta$  não tem significado estatístico em comparação com a do termo em  $\alpha$ , evidenciando assim, surpreendentemente, que os efeitos de solvatação nucleofílica são diminutos face aos de solvatação electrofílica no decurso da reacção. Esta conclusão acorda com a obtida através da equação [10], baseada na análise estatística do coeficiente do parâmetro B, relativamente ao do parâmetro E. Face ao descrito, foi efectuada nova correlação da energia de Gibbs de activação apenas com os parâmetros  $\Psi^*$  e  $\alpha$ , o que conduziu à seguinte expressão:

$$\Delta^\ddagger G^\infty (\text{kJ mol}^{-1}) = 154,96 - 41,06 \Psi^* - 23,97\alpha$$
 [12]

(N=15;  $\sigma = 3,8$ )

sem perda significativa da qualidade do ajuste.

### 5. MÉTODO UNIFICADOR

Segundo a via de pesquisa do mecanismo reaccional Funções Termodinâmicas de Transferência pode decompor-se o efeito de uma variável interna do sistema reaccional, sobre uma função termodinâmica de activação, nas suas contribuições relativas ao estado inicial e ao de transição; segundo a outra via analisada, Equações Paramétricas de Correlação, é possível decompor o efeito total de uma variável interna do sistema reac-

cional, sobre uma função termodinâmica de activação, nos seus efeitos parcelares, específicos e não específicos.

Os resultados obtidos por ambas as vias, quando reflectidamente aplicadas, são informadores excelentes de características mecanístico-moleculares dos sistemas reaccionais em estudo. Poucas são, contudo, as reacções que tem sido analisadas por recurso às duas vias - sendo a solvólise do 2-cloro-2-metilpropano apresentada um exemplo para o qual a elaboração de propostas mecanísticas, entendidas na sua maior generalidade (caracterização dos passos reaccionais, reagentes, intermediários, complexos activados e produtos da reacção) envolve o somatório das interpretações sugeridas por uma e outra via. Os fundamentos que permitem as propostas mecanísticas podem, todavia, ser suplementados. Assim o demonstrou Abraham, em 1985, ao propor uma nova aproximação aos estudos desta natureza - o Método Unificador (31).

De acordo com o Método Unificador, equações paramétricas de correlação não são aplicadas a funções termodinâmicas de activação mas sim a funções termodinâmicas de transferência correspondentes ao: (i) processo de activação, (ii) estado inicial, (iii) estado de transição e, eventualmente, também ao (iv) estado final e (v) composto modelo do complexo activado,

$$(i) \delta\Delta^\ddagger X = \delta\Delta^\ddagger X_o + c_\ddagger C + d_\ddagger D + \dots$$
 [13]

$$(ii) \delta X^i = \delta X_o^i + c_i C + d_i D + \dots$$
 [14]

$$(iii) \delta X^t = \delta X_o^t + c_t C + d_t D + \dots$$
 [15]

$$(iv) \delta X^f = \delta X_o^f + c_f C + d_f D + \dots$$
 [16]

$$(v) \delta X^M = \delta X_o^M + c_M C + d_M D + \dots$$
 [17]

As várias parcelas que constituem, no seu conjunto, o efeito geral podem, então, ser identificadas, em separado, através dos coefi-

cientes  $c$ ,  $d$ , ... dos parâmetros  $C$ ,  $D$ , ..., como contribuintes maiores ou menores desse mesmo efeito geral.

O Método Unificador permite, então, decompor os efeitos parcelares de uma variável interna do sistema reaccional, numa função termodinâmica de activação, nas suas contribuições relativas ao estado inicial e ao estado de transição.

A aplicação do Método Unificador à solvólise do cloreto de butilo terciário, sendo a variável interna do sistema o solvente, a função termodinâmica de activação a energia de Gibbs, o solvente padrão o metanol, o soluto modelo o cloreto de tetrametilamónio e a equação multiparamétrica utilizada a de Kamlet e Taft (eq. [10]), resultou do seguinte modo:

$$\delta\Delta^\ddagger G^\infty = 47,95 - 43,84 \rho^* - 22,76 \alpha \quad (\sigma = 4,7)$$

$$\delta G^{i,\infty} = -14,26 + 16,35 \rho^* + 7,69 \alpha \quad (\sigma = 3,1)$$

$$\delta G^{t,\infty} = 33,67 - 27,43 \rho^* - 15,09 \alpha \quad (\sigma = 5,0)$$

$$\delta G^\infty (\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-) = 58,13 - 41,99 \rho^* - 32,40 \alpha \quad (\sigma = 7,7)$$

para o mesmo conjunto de 15 solventes utilizado em análises anteriores.

Por comparação dos valores dos coeficientes dos termos em  $\rho^*$  e em  $\alpha$  pode concluir-se que, quer a contribuição do efeito de polaridade, quer o de assistência electrofílica do solvente, em relação ao metanol, são opostas no estado inicial e no de transição, dominando neste.

Também é interessante verificar como os valores dos coeficientes da equação para o complexo activado se aproximam muito mais dos da equação para o soluto modelo do que para os da equação para o reagente, o que evidencia fortemente a existência de um grande aumento de separação de carga durante o processo de activação.

## COMENTÁRIO FINAL

Tópicos tais como Funções Termodinâmicas de Transferência e Equações Paramétricas de Correlação situam-se entre aqueles que mais têm contribuído para o esclarecimento de mecanismos reaccionais nas últimas décadas. O Método Unificador, apesar de ter sido até agora apenas aplicado ao estudo da variável interna solvente e à função termodinâmica energia de Gibbs, permite prever um largo campo de aplicação (31,128,129). De facto, quer este método, quer os anteriores, apresentam uma grande generalidade: podem ser aplicados a qualquer reacção, a qualquer efeito e a qualquer função termodinâmica de activação, desde que aceites as hipóteses da Teoria do Estado de Transição e o princípio da analogia química como condição necessária e suficiente.

Os conditionalismos mais importantes são, contudo, de ordem experimental, sendo o de maior destaque o grau de confiança com que são obtidas as funções termodinâmicas de activação. O refinamento das técnicas e dos métodos analíticos, químicos e matemáticos, poderá, num futuro próximo, dar resposta satisfatória a este problema.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. J. Blandamer, J. Burgess, R. E. Robertson e J. M. W. Scott, *Chem. Rev.*, **82**, 259 (1982).
- [2] M. J. Blandamer, J. M. W. Scott e R. E. Robertson, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **15**, 148 (1985).
- [3] L. Albuquerque e R. Gonçalves, "Cinética Química", Escolar Editora, Lisboa (1986).
- [4] E. S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, New York (1966).
- [5] E. S. Amis e J. F. Hinton, "Solvent Effects on Chemical Phenomena", vol. 1, Academic Press, New York (1973).
- [6] K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", 3ª ed., Harper and Row, New York (1987).
- [7] W. H. Saunders, Jr. em "Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions (Techniques of Chemistry)", vol. 6, Part I, Cap. 5, John Wiley, New York (1974).
- [8] R. A. Y. Jones, "Physical and Mechanistic Organic Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge (1979).

- [9] P. Zuman e R. Patel, "Techniques in Organic Reaction Kinetics", John Wiley, New York (1984).
- [10] J. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, New York (1976).
- [11] G. M. Panchenkov e V. P. Lebedev, "Chemical Kinetics and Catalysis", Mir, Moscow (1976).
- [12] G. M. Parshall, "Homogeneous Catalysis", John Wiley, New York (1980).
- [13] S. Winstein e A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
- [14] R. E. Robertson, R. L. Heppollette e J.M.W. Scott, *Can. J. Chem.*, **37**, 803 (1959).
- [15] E. M. Arnett, W. G. Bentrude, J. J. Burke e P. McC. Duggleby, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1541 (1965).
- [16] M. H. Abraham, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 1 (1974).
- [17] E. Buncl e H. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 42 (1979).
- [18] E. Buncl e H. Wilson, *J. Chem. Educat.*, **57**, 629 (1980).
- [19] E. Buncl e E. A. Symons, em "Advances in Solution Chemistry", ed. I. Bertini, L. Lunazzi e A. Dei, pag. 355-372, Plenum Press, New York (1981).
- [20] M. H. Abraham, em "Advances in Solution Chemistry", ed. I. Bertini, L. Lunazzi e A. Dei, pag. 341-354, Plenum Press, New York (1981).
- [21] F. W. Kowler e A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. (B)*, 460 (1971).
- [22] R. Fuchs e E. S. Lewis, em "Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions (Techniques of Chemistry)", vol. 6, Part. I, Cap. 14, John Wiley, New York (1974).
- [23] T. W. Bentley e P. von R. Schleyer, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **14**, 2 (1977).
- [24] "Correlation Analysis in Chemistry - Recent advances", ed. N. B. Chapman e J. Shorter, Plenum Press, New York (1978).
- [25] C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 98 (1979).
- [26] L. M. P. C. Albuquerque, "Relações Lineares de Energia Livre", Lisboa (1979).
- [27] C. Reichardt, em "Molecular Interactions", vol. 3, Cap. 5, John Wiley, New York (1982).
- [28] J. Shorter, em "Organic Reaction Mechanisms", ed. A. C. Knipe e W. E. Watts, Cap. 10, New York (1987).
- [29] M. H. Abraham, P. L. Grellier, J-L. M. Abboud, R. M. Doherty e R.W. Taft, *Can. J. Chem.*, **66**, 2673 (1988).
- [30] C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", ed., VCH, Weinheim (1988).
- [31] M. H. Abraham, *Pure App. Chem.*, **57**, 1055 (1985).
- [32] C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 20 (1967).
- [33] R. A. Marcus, em "Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions (Techniques of Chemistry)", vol. 6, Part. I, Cap. 2, John Wiley, New York (1974).
- [34] C. A. N. Viana, "Thermodynamics of Chemical Rate Constants in Solution", tese de doutoramento, Southampton (1966).
- [35] A. M. N. Simões, "Estudo Cinético e Mecânico de Reações de Alcoólise de 2-cloro e 2-bromo-2-metilpropano", tese de doutoramento, Lisboa (1986).
- [36] J. L. Leffler e E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley, New York (1963).
- [37] J. B. Hyne, em "Hydrogen-bonded Solvent Systems", ed. A. K. Covington e P. Jones, pag. 99-113, London (1968).
- [38] L. L. Schaleger e K. A. Long, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1**, 1 (1963).
- [39] E. K. Euranto e L. T. Kanerya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 1483 (1983).
- [40] R. E. Robertson, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **4**, 213 (1967).
- [41] E. M. Arnett, W. B. Kover e J. V. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4028 (1969).
- [42] R. E. Robertson e S. E. Sugamori, *Can. J. Chem.*, **50**, 1353 (1972).
- [43] R. K. Mohanty e R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **55**, 1319 (1977).
- [44] M. J. Blandamer e J. Burgess, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 1495 (1985).
- [45] E. C. W. Clarke e D. N. Glew, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 539 (1966).
- [46] S. Wold, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2321 (1970).
- [47] P. A. Adams, J. G. Sheppard, G. M. Ridler e P. F. Ridler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 1500 (1978).
- [48] P. A. Adams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 2124 (1980).
- [49] M. J. Blandamer, R. E. Robertson, J. M. W. Scott e A. Vrielink, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2585 (1980).
- [50] C. A. N. Viana, L. M. P. C. Albuquerque e R. M. C. Gonçalves, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 117 (1980).
- [51] M. J. Blandamer, J. Burgess, P. P. Duce, R. E. Robertson e J. M. W. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1157 (1981).
- [52] M. J. Blandamer, R. E. Robertson, E. Ralph e J. M. W. Scott, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 1289 (1983).
- [53] L. T. Kanerva, E. K. Euranto e N. J. Cleve, *Acta Chem. Scand.*, **B38**, 803 (1984).
- [54] R. M. C. Gonçalves e A. M. N. Simões, *Rev. Port. Quím.*, 1988.
- [55] R. J. Cvetanovic, D. L. Singleton e G. Paraskevopoulos, *J. Phys. Chem.*, **83**, 50 (1979).
- [56] W. J. Albery e B. H. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 980 (1969).
- [57] J. M. W. Scott e R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **50**, 167 (1972).
- [58] C. A. N. Viana, R. M. C. Gonçalves e M. V. C. Campos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 1541 (1976).
- [59] P. A. Adams, J. G. Sheppard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 2114 (1980).
- [60] M. J. Blandamer, J. Burgess, P. P. Duce, R. E. Robertson e J. M. W. Scott, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1999 (1981).
- [61] C. A. N. Viana e R. M. C. Gonçalves, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 753 (1980).
- [62] R. M. C. Gonçalves, A. M. N. Simões e C. A. N. Viana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1923 (1984).
- [63] E. Grunwald e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).

- [64] A. H. Fainberg e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1956).
- [65] E. S. Rudakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **127**, 1058 (1959).
- [66] J. Biordi e E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, 4291 (1962).
- [67] E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, 4301 (1962).
- [68] C. A. N. Viana, L. M. P. C. Albuquerque e M. I. S. Pereira, *Rev. Port. Quím.*, **14**, 40 (1972).
- [69] E. M. Arnett, W. G. Bentrude e J. J. Burke, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1350 (1963).
- [70] M. H. Abraham, *J. Chem. Soc. (B)*, 299 (1971).
- [71] M. H. Abraham e P. L. Grellier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1856 (1975).
- [72] W. Drenth e M. Cocivera, *Can. J. Chem.*, **54**, 3944 (1976).
- [73] K. F. Wong e C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 20 (1971).
- [74] A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
- [75] M. H. Abraham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1343 (1972).
- [76] P. Haberfield, A. Nudelman, A. Bloom, R. Room e H. Ginsberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 1792 (1971).
- [77] F. Fuchs e L. L. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3194 (1973).
- [78] R. M. C. Gonçalves e C. A. N. Viana, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 125 (1980).
- [79] P. Haberfield e J. Pessin, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 526 (1980).
- [80] V. A. Breus, S. A. Neklyudov, B. N. Solomonov e A. I. Konovalov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **19**, 1426 (1983).
- [81] M. H. Abraham, em "Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems", ed. M. A. V. Ribeiro da Silva, Nato ASI, Series C, vol. 119, pag. 393-409, Reidel Publishing Company, Dordrecht (1984).
- [82] M. H. Abraham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1028 (1977).
- [83] R. M. C. Gonçalves, A.M.N. Simões e C.A.N. Viana, *Rev. Port. Quím.*, **23**, 125 (1981).
- [84] C. A. N. Viana, M. I. L. T. Calado, *Rev. Port. Quím.*, **16**, 198 (1974).
- [85] R. M. C. Gonçalves e A. M. N. Simões, *J. Sol. Chem.*, **16**, 39 (1986).
- [86] R. M. C. Gonçalves e A. M. N. Simões, *Can. J. Chem.*, **65**, 1474 (1987).
- [87] W. H. Cropper, F. Spieth e A. R. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6248 (1954).
- [88] F. Spieth, W. C. Ruebsamen e A. R. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6253 (1954).
- [89] E. Tommila, M. Tulikainen e A. Voipio, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Sect. AII, Chem.*, **1** (1955).
- [90] Y. Pocker, *J. Chem. Soc.*, 1972 (1960).
- [91] E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, 1517 (1961).
- [92] E. S. Rudakov e V.P. Tretyakov, *React. Spos. Org. Soedinonii*, **2**, 135 (1965).
- [93] E. S. Rudakov e V. P. Tretyakov, *Reakts. Spos. Org. Soedinonii*, **2**, 142 (1965).
- [94] E. A. Moelwyn-Hughes, R. E. Robertson e S. Sugamori, *J. Chem. Soc.*, 1965 (1965).
- [95] D. N. Kevill e J. E. Dorsey, *Chem. Ind.* 2174 (1967).
- [96] P. O. I. Virtanen, *Suomen Kemistilehti*, **40B**, 1 (1967).
- [97] G. J. Hills e C.A.N.Viana, em "Hydrogen-bonded Solvent Systems" ed. A. K. Covington e P. Jones, pag. 261-273, Taylor and Francis, London (1968).
- [98] Y. Pocker e R. F. Buchlooz, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4033 (1970).
- [99] C. A. N. Viana, L. M. P. C. Albuquerque e M. A. Montenegro, *Rev. Port. Quím.*, **13**, 242 (1971).
- [100] M. H. Abraham, R. W. Taft e M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.*, **46**, 3053 (1981).
- [101] T. W. Bentley e G.E Carter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1633 (1982).
- [102] M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, J. M. Harris e R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 913 (1987).
- [103] J. J. Moura Ramos, J. Reisse e M. H. Abraham, *Can. J. Chem.*, **57**, 500 (1979).
- [104] R. W. Taft, M. H. Abraham, R. M. Doherty e M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3105 (1985).
- [105] L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry - Reactions rates, equilibria and mechanisms", 2<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, Tokyo (1970).
- [106] A. H. Fainberg e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1597 (1957).
- [107] A. H. Fainberg e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1602 (1957).
- [108] D. J. Raber, R. C. Bingham, J. M. Harris, J. L. Fry e P.von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5977 (1970).
- [109] S. D. Ross e M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4155 (1957).
- [110] M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, J. M. Harris e R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1097 (1987).
- [111] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958).
- [112] E. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", Wiley, New York (1968).
- [113] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Diepmann e F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).
- [114] C. Laurence, P. Nicolet e C. Reichardt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 125 (1987).
- [115] V. Gutmann, *Electrochim. Acta*, **21**, 662 (1976).
- [116] V. Gutmann, *Chimia*, **31**, 1 (1977).
- [117] V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Publ. Corp., New York (1978).
- [118] M. J. Kamlet e R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 377 (1976).
- [119] R. W. Taft e M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2886 (1976).
- [120] T. Yokoyama, R. W. Taft e M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3233 (1976).
- [121] M. J. Kamlet, J. L. Abboud e R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6027 (1977).
- [122] J. L. Abboud, M. J. Kamlet e R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8325 (1977).
- [123] I. A. Koppel e V. A. Palm, em "Advances in Linear Free Energy Relationships", ed. N.B. Chapman e J. Shorter, Cap. 5, Plenum Press, London (1972).
- [124] M. J. Kamlet e R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 349 (1979).

- [125] M. Sjoström e S. Wold, *Acta Chem. Scand.*, **B35**, 537 (1981).  
[126] M. J. Kamlet e R. W. Taft, *Acta Chem. Scand.*, **B39**, 611 (1985).  
[127] D. F. Dvorko, E. A. Ponomareva e N.I. Kulik, *Usb. Khim. Zh.*, **53**, 948 (1984).  
[128] R. M. C. Gonçalves, "Método Unificador de Abraham", lição síntese de agregação, Lisboa (1988).  
[129] M. H. Abraham, "Solvent Effect on Reaction Rates - The Unified Method", lição plenária, ESOR II, Padova (1989).

### AGRADECIMENTOS

O meu agradecimento especial a Ana Simões e Lídia Albuquerque pelo apoio crítico que

muito ajudou a realização deste trabalho. Agradeço ao Instituto Nacional de Investigação Científica o apoio financeiro.

### ABSTRACT

*In order to investigate reaction mechanisms from experimental kinetic data, three main methods have been developed over the years: Thermodynamic Functions of Transfer, Linear Correlation Analysis and the Unified Approach. In this approach, proposed by Abraham in 1985, the other two methods are combined and important mechanistic information is revealed, which could not be available by using them separately.*

*The usefulness of the methods is exemplified using the solvolytic reaction of 2-chloro-2-methylpropane (t-BuCl).*



USHA SINGH \*

S.G. TANDON

Department of Chemistry  
Ravishankar University, Raipur, INDIA

\* Present address for correspondence:  
Ward No. 14, BALAGHAT - 481001 INDIA



## KINETICS OF ACID CATALYSED HYDROLYSIS OF N-SUBSTITUTED- BENZOHYDROXAMIC ACID

*Kinetics of the acid catalysed hydrolysis of N-phenylbenzohydroxamic acid (PBHA) has been investigated in 50.0% (v/v) dioxan-water at 55° using sulphuric acid (1.8 - 6.3 M) as catalyst. The effect of catalyst concentration, temperature, deuterium kinetic solvent isotope effect and product identification has been investigated. The kinetic data are treated by means of  $w$ ,  $w^*$  Bunnett-Olsen  $\phi$ , and Yates-McClelland  $r$  treatments. The results show that the hydrolysis occurs by an A-2 mechanism giving the products benzoic acid and phenylhydroxylamine.*

Studies on acid catalysed hydrolysis of N-substituted hydroxamic acids are extremely limited [1-4]. In this paper a detailed study on the acid catalysed hydrolysis of N-phenylbenzohydroxamic acid (PBHA), is described. A mechanism consistent with the results is also proposed.

### RESULTS AND DISCUSSION

The hydrolysis was found to be first order with respect to both substrate and  $H_2SO_4$ . But in the presence of excess of hydronium ions pseudo-first order rates were ensured. Rate acidity profile shows an initial rate increase with acid concentration passing through a maximum at 4.5 M  $H_2SO_4$ , followed by a rate decrease with further increasing acid concentration (Table 1). This rate maximum is attributed to two opposing effects. On one hand, increased acidity raises the concentration of reactive conjugate acid form of the substrate, but at the same time reduces the available water needed to complete the hydrolysis. This is true only for A-2 hydrolyses. Similar rate maxima were

Table 1  
Observed Pseudo-First-Order Rate Constants  
for Hydrolysis of PBHA AT 55°C  
in 50% (v/v) Dioxan-Water

$[H_2SO_4]/M$	$k\psi/10^3 \text{ min}^{-1}$	$k_D/k_H$
1.80	4.17	2.81
1.80 <sup>a</sup>	11.7	
2.25	6.08	
2.25 <sup>a</sup>	13.9	2.29
2.70	8.00	
2.70 <sup>a</sup>	16.0	2.00
3.60	11.5	
3.60 <sup>a</sup>	19.3	1.68
4.05	15.1	
4.05 <sup>a</sup>	20.1	1.33
4.50	15.2	
4.50 <sup>a</sup>	19.1	1.26
4.95	13.0	
4.95 <sup>a</sup>	14.6	1.12
5.40	9.14	
5.40 <sup>a</sup>	9.52	1.04
6.3	3.95	

(a)  $D_2SO_4$  in  $D_2O$

observed in the hydrolysis of esters [5], amides [6] and hydrazines [7]. Studies at higher molarities of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $> 6.3 \text{ M}$ ) are not possible because in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dioxan gives a crystalline precipitate of the oxonium compound  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  [8]. Hence rate-acidity profile is limited to  $6.3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

#### Activation Parameters

The hydrolysis of PBHA was studied in  $3.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  in the temperature range  $40 - 60^\circ\text{C}$ . The rate constants ( $k_\psi \times 10^3$ ); 3.15, 4.89, 7.59, 11.5 and  $17.8 \text{ min}^{-1}$  at  $40^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $55^\circ$  and  $60^\circ\text{C}$  respectively are average of three kinetic runs with an error of 1% or less. The values of activation parameters fall in the range typical of a reaction proceeding by A-2 mechanism. The entropy of activation is negative ( $-21.2$ ) and falls in the range of  $-15$  to  $-30 \text{ e.u.}$ , characteristic of a bimolecular mechanism [9]. The values of  $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  and frequency factor  $A$  at  $45^\circ$  are  $17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $24.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  and  $8.2 \text{ sec}^{-1}$  respectively.

#### Solvent Isotope Effect

The deuterium kinetic solvent isotope effect on the hydrolysis of PBHA in 5% (v/v) dioxan- $\text{D}_2\text{O}$  with  $\text{D}_2\text{SO}_4$  ( $1.8 - 5.4 \text{ M}$ ) shows that the reaction in  $\text{D}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$  is faster than in  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . The rate-ratio  $k_D/k_H$  falls off with increasing acid concentration from 2.8 to 1.0 (Table 1). These values are consistent with the specific hydrogen ion catalysis involving a rapid pre-equilibrium proton transfer followed by a bimolecular nucleophilic deuterium oxide or protium oxide attack. The overall effect of deuterium isotope was to shift

the entire rate of acidity profile so that the maximum occurred at lower acid concentration ( $4.05 \text{ M}$ ) in  $\text{D}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$  than in  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

#### Treatment of Rate Data

The pseudo-first order rate constants,  $k_\psi$ , have been used in order to test several treatments which are useful for obtaining mechanistic conclusions in terms of the values of acidity functions,  $H_o$  [10],  $H_A$  [11], activity of water,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  [12], total concentration of hydrogen ion  $[\text{H}^+]$  and  $pK_{\text{SH}^+}$  of conjugate acid [13].

One of the difficulties in the present study in using criteria which utilize acidity function ( $H_o$  and  $H_A$ ) or activity of water ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) values is the difference between the temperature and medium of which the hydrolysis of PBHA was studied ( $55^\circ\text{C}$  in 50% (v/v) dioxan-water) and that for which the vast majority of such data is available ( $25^\circ\text{C}$  and aqueous medium). We have therefore, in the present study, used acidity function and water activity at  $25^\circ$  for the acid used. Bunnett and Olsen [14] adopted a similar approach in a study of the acid-catalysed hydrolysis of o-toluenitrile at  $133^\circ\text{C}$ .

The results of plotting  $(\log k_\psi + H_o)$  against  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $(\log k_\psi - \log [\text{H}^+])$  against  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $(\log k_\psi + H_o)$  against  $(H_o + \log [\text{H}^+])$  and  $(\log k_\psi - \log \frac{hs}{hs + K_{\text{SH}^+}})$  against  $\log (a_{\text{H}_2\text{O}})$ , give the values of Bunnett  $w$ ,  $w^*$ , [12] Bunnett-Olsen  $\phi$  [15] and Yates-McClelland hydration parameter  $r$  [16].

These criteria of mechanism give straight line plots in the acid range given in Table 2. The correlation coefficients of  $w$ ,  $w^*$  and  $\phi$  are quite good. All the values of  $w$ ,  $w^*$  and  $\phi$  fit clearly into

Table 2

Analysis of Rate-Data for Hydrolysis of PBHA with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $55^\circ$  in 50% (v/v) Dioxan-Water by use of Bunnett  $w$ ,  $w^*$ , Bunnett-Olsen  $\phi$  and Yates-McClelland Hydration Parameter  $r$  Treatments

	w		w*	$\phi$		r
	$H_o$	$H_A$		$H_o$	$H_A$	
Slope	6.7	4.2	4.1	0.82	0.74	3.3
Correlation coefficient	0.995	0.980	0.999	0.997	0.987	0.974
Acid range, M	1.8 - 6.3	1.8 - 5.4	4.5 - 6.3	1.8 - 4.5	1.8 - 4.5	1.8 - 5.4

the classification of water acting as a proton transfer agent in the rate-determining step.

An attempt is also made to plot Bunnett  $w$  and Bunnett Olsen  $\phi$  plots using acidity function,  $H_A$ . These treatments give better correlation coefficients with  $H_0$  than  $H_A$ . Use of  $H_A$  gave consistently lower values of  $w$  and  $\phi$  than with  $H_0$ . Variation in the magnitude of slopes are in accordance with deviations of  $H_A$  from  $H_0$  values at higher acid concentrations.

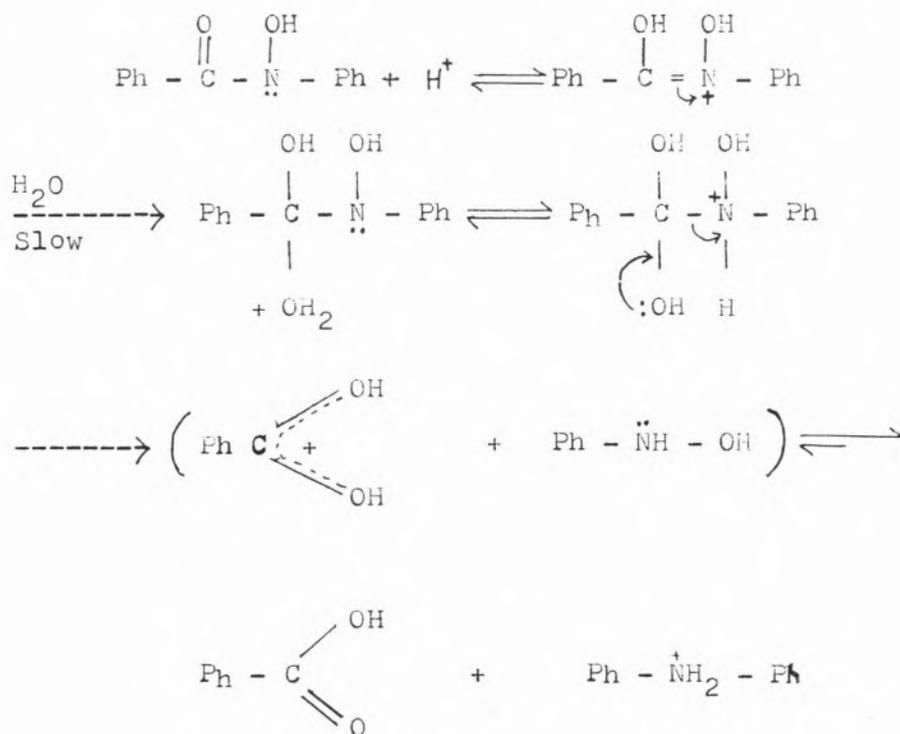
Yates-McClelland 'r' plot with slope 3.3 indicate that 3 water molecules are involved in the formation of transition state complex during the hydrolysis of PBHA. Thus on the basis of the above results the plausible mechanism (Scheme - 1) appears to involve a rapid protonation equilibrium of PBHA followed by a slow reaction of water with the protonated form leading to the transition complex and subsequent hydrolysis resulting in the fission of N-acyl bond giving benzoic acid and phenyl hydroxylamine as the products. Later product further decomposes via Bamberger rearrangement under reaction condi-

ons. Solid benzoic acid isolated from reaction mixture was characterised by m.p., U.V. and I.R. spectra. Lobo et al. [17] studied the protonation behaviour of N-methylhydroxamic acids in concentrated  $H_2SO_4$ . The studies reveal that below 60% (w/w)  $H_2SO_4$  N-protonation is preferred and above 60% (w/w)  $H_2SO_4$  O-protonation. Recently, Novak et al. [18] have suggested that for the acid catalysed hydrolysis of N-hydroxy-acetanilides, the protonation of the carbonyl oxygen is favoured over the hydroxyl oxygen by ca. 7 orders of magnitude.

### Experimental

Water used in the experiments was twice distilled. Sulphuric acid (BDH AnalaR) was used without further purification.

N-phenylbenzohydroxamic acid was prepared in the laboratory by benzoylating hydroxylamine. This was purified by crystallization from mixtures of benzene and petroleum ether and charac-



Scheme 1

terised by m.p., elemental analysis, U.V., I.R. and mass spectral data. Deuterium oxide, D<sub>2</sub>O (isotopic purity > 99.4%) and D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (isotopic purity > 95%) 16.6 M, were obtained from BARC, Bombay. Anhydrous ferric-chloride (Sarabhai Chemicals) 44 g and concentrated HCL 10 ml was dissolved in distilled water and diluted to 1 litre.

The hydrolysis rates were determined from the rate of disappearance of hydroxamic acid in aliquots withdrawn at regular time intervals colorimetrically using, a SPEKOL spectrophotometer (Carl Zeiss Jena). Iron (III) hydroxamic acid purple complex formed at pH < 1.5 showed absorption maximum at 530 nm.

#### REFERENCES

- [1] C. S. RAO and S.G. TANDON, *Indian J. Chem.*, **14A**, 765 (1976).
- [2] D. C. BERNDT and I.E. WARD, *J. Org. Chem.*, **41**, 3297 (1976).
- [3] J. MOLLIN and T. KUCEROVA, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **41**, 2885 (1976).
- [4] U. SINGH and S. G. TANDON, *Proceed., 9th IUPAC Conf. on Phys. Org. Chem.*, Regensburg (F.R. Germany), p. C-10, 106 (1988).
- [5] K. YATES, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 136 (1971); J. T. EDWARD and S. C. WONG, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7224 (1977).
- [6] C.R. SMITH and K. YATES, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6578 (1971); R. A. COX and K. YATES, *Can. J. Chem.*, **59**, 2853 (1981).
- [7] M. MASHIME, F. IKEDA, T. DOI and S. NISHIKAWA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3659 (1981).
- [8] V. SEDIVEC J. FLEK, "Handbook of Analysis of Organic Solvents", Ellis Harwood Ltd., (1976).
- [9] L. L. SCHALEGER and F. A. LONG. "Advances in Physical Organic Chemistry", Ed. by V. Gold, *Academic Press*, London, Vol. 1, (1963).
- [10] J. E. LEFFLER and E. GRUNWALD, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", Wiley, New York (1963).
- [11] R. H. BOYD, "Solute Solvent Interactions", Ed. by J. F. COETZEE and C. D. RITCHIE, MARCEL DEKKER, New York (1969).
- [12] J. F. BUNNETT, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4956, 4968, 4973, 4978 (1961).
- [13] V. C. KOSHY, Ph. D. Thesis, Ravishankar University, Raipur (1980).
- [14] J. F. BUNNETT and F. P. OLSEN, *J. Org. Chem.*, **39**, 1156 (1974).
- [15] J. F. BUNNETT and F. P. OLSEN, *Can. J. Chem.*, **44**, 1917 (1966).
- [16] K. YATES, R. A. MCCLELLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2686 (1967).
- [17] A. M. LOBO, S. PRABHAKAR, M.T.C. FONSECA, *Tetrahedron Letters*, **36**, 3167 (1977).
- [18] M. NOVAK, G.A. BONHAM, L. K. MUHLER, K. M. PREET, *J. Org. Chem.*, **53**, 3903 (1988).

#### RESUMO

Estudou-se a cinética da hidrólise com catálise ácida do ácido N-fenil-benzohidroxâmico. A análise dos resultados mostra que o mecanismo da hidrólise é do tipo A-2, sendo os produtos da reacção o ácido benzóico e a fenilhidroxilamina.

M.T. BARROS<sup>\*,a</sup>  
CHRISTOPHER D. MAYCOCK<sup>b</sup>  
A. GIL O. SANTOS

<sup>a</sup>Departamento de Química,  
Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra

<sup>b</sup>Departamento de Química,  
Universidade de Lisboa, 1200 Lisboa



---

## SOLVENT EFFECTS IN THE DEPOLYMERISATION OF POLY-3-(R)-HYDROXYBU- TANOIC ACID (PHB)

*The depolymerisation of PHB has been studied under a variety of conditions and a high yielding and simple method has been found for the preparation of optically pure 3-(R)hydroxybutanoates.*

## INTRODUCTION

The synthesis of optically pure compounds, where appropriate, is recognised as the only legitimate route to testing natural and unnatural products for biological activity. For this reason the preparation and use of chiral "building blocks" has become a salient aspect of organic chemistry<sup>1,2</sup>. These units have a few asymmetric centres and are available from a variety of sources but are normally derived from readily available natural sources. The use of microorganisms is becoming increasingly used for the preparation of "tailor made" chiral units with specific functionality<sup>3</sup>. 3-Hydroxyester and their derivatives have become very important in organic synthesis since they offer the opportunity of functionalisation at the 2-position and the option of chain elongation at the ester group<sup>4</sup>. They are available by two main routes a) diastereoselective aldol reaction using a chiral auxiliary at the carboxyl group (amides and esters) hence inducing asymmetry into the molecule and b) by the microbial reduction of 3-ketoesters<sup>6</sup>. By this latter method, for example, 3-(S)-hydroxybutanoates can be obtained in good yield and in up to 99% e.e. by the Baker's yeast reduction of the corresponding acetoacetate<sup>7</sup>. The 3-(R)-enantiomeric acid (2) is also formed by microorganisms, notably *Alcaligenes Entrophus H 16*<sup>8</sup>, but as its polyester. Since these units allow access to a number of useful products and intermediates we required an efficient process for the depolymerisation of poly-3-(R)-PH (1).

## RESULTS AND DISCUSSION

An involved method of depolymerisation using titanium alkoxides as the acid catalyst has been published<sup>9</sup> but suffers from the disadvantage of using conditions of high temperature and pressure and of being relatively expensive. We routinely depolymerised

PHB (obtained from ICI, England) by an alcoholic method using chloroform as cosolvent. The appearance of another publication on this subject prompted the present study<sup>10</sup>. PHB is only sparingly soluble in hot or cold methanol but is moderately soluble in most of the common chlorinated solvents on heating. It was therefore considered probable that depolymerisation would occur using normal Fischer esterification conditions (alcoholic hydrogen chloride) combined with a more suitable solvent for the substrate. Several solvents were tested for suitability and the results are outlined in Table 1.

In attempts to prepare the methyl ester (3) we tried to depolymerise PHB without the use of a cosolvent and although a clear solution was obtained at the end of the heating period, 3d. (an indication that depolymerisation had occurred) we only succeeded in isolating oligomeric esters. These oligomers could be converted into the monomeric acid salt by the prolonged action of aqueous potassium hydroxide solution and could subsequently be converted into monomeric ester by alcoholic acid. This process although useful for the preparation of the free acid was not efficient enough to be of general laboratory or industrial use for the preparation of the esters.

From Table 1 it can be concluded that the velocity of the depolymerisation is a function

of:

— the dielectric constant ( $\epsilon$ ) of the cosolvent.

— the boiling point of the cosolvent.

For example, the shortest reaction time (12h.) was observed when using 1,2-dichloroethane as cosolvent (relatively high boiling point and dielectric constant). When dichloromethane (low b.p. but high  $\epsilon$ ) was used, 60h. of reflux were necessary. Tetrachloroethane although having a much higher boiling point than the latter has a low dielectric constant and proved ineffective for the depolymerisation.

The published method<sup>10</sup> for the depolymerisation of a mixed 3-hydroxybutanoate/3-hydroxypentanoate (PHB/PHP) polymer when applied to the pure PHB required a period of 48h. at reflux in order to obtain complete reaction and afforded only 65% of product. The process used by us was catalysed by hydrogen chloride which was generated by the action of acetyl chloride upon the alcohol being used in the transesterification. We had in the mixture, therefore, the acetate of the corresponding alcohol which, undoubtedly also contributed to the overall polarity of the medium. We did not test the effect of the presence of the esters (by adding the HCl as the gas) since the method as described gives almost quantitative yields of the monomeric esters.

Two observations are worthy of further comment. If the reaction mixture was

Table I

Depolymerization Results and Physical Properties of Cosolvent

Alcohol	Cosolvent	ea		Reflux period h.	Yield %	[ $\alpha$ ] D	
			b.p. (°C)			Me(3)	Et(4)
MeOH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10.36	83	12	85	-47.5	-
MeOH	CHCl <sub>3</sub>	4.8	62	36	86	-47.4	-
MeOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.9	40	60	85	-47.4	-
MeOH	CCl <sub>4</sub>	2.2	77	72	-	-	-
MeOH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	10.36	83	48	65	-46.3	-
EtOH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10.36	83	12	95	-	-42.9

<sup>a</sup> Dielectric constant

<sup>b</sup> Conditions as in reference 10

concentrated without being neutralised (basified) then the acidic concentrated product began to repolymerise and the yield of monomer decreased as a function of time and temperature. We carried out the neutralisation with solid sodium hydrogen carbonate in order to simplify the work-up procedure. Secondly, although the yields appear to be in the order of 85% the amount of residue after distillation did not account for the rest. At no stage in the work-up was it likely that losses had occurred so we assume that the discrepancy was due to:

— water adsorbed on the surface of the polymer.

— water formed by the esterification of carboxylic acid end groups (the yields were calculated for a polymer having all the carboxyl groups in the ester form).

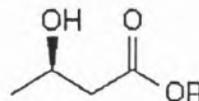
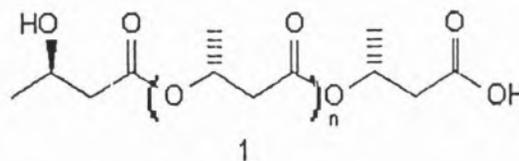
No loss in weight was observed when a known quantity of the polymer was stored under vacuum in a desiccator over phosphorus pentoxide for 1 week. The first hypothesis is therefore excluded. The yields, as calculated, are therefore a measure of the number of terminal groups and of the average polymer chain length.

Finally the specific rotations of the products are similar to those previously reported<sup>10</sup> indicating that the product is >99% optically pure. This was confirmed by NMR studies using europium shift reagents. It appears, therefore, that the presence of the nucleophilic chloride ion does not adversely effect the chemical or optical yields of the product.

## CONCLUSIONS

The method described here represents an excellent process for the depolymerisation of PHB and is probably general for 3-hydroxyester polymers. Depolymerisations of this type can be carried out at high or low temperatures but the dielectric constant of the cosolvent is important to the success of the reaction. This method should be adaptable to

an industrial scale.



- 2 R = H  
3 R = Me  
4 R = Et

## EXPERIMENTAL

The NMR spectra were recorded on a Varian EM-360L (60MHz) and a Varian XL-200 (220MHz) spectrometer.

The specific rotations were measured at the sodium D-line on a Bellingham and Stanley manual polarimeter suitably calibrated. Distillations were carried out using a Buchi GKR50 'Kugelrohr' apparatus. All the solvents used were dried and distilled by conventional procedures<sup>11</sup>.

### *General Method for the Depolymerisation of PHB using Alcohol/Chlorinated Solvent Mixtures.*

Freshly distilled acetyl chloride (4.9ml) was added dropwise with cooling to the dry alcohol (20ml). When the mixture attained room temperature PHB (2g) was added followed by the cosolvent (20ml). The mixture was heated to reflux during the period indicated in table 1 (until all the solid had disappeared). After cooling the mixture an excess of solid sodium hydrogen carbonate was added and after stirring for 30 min. the solution was filtered and the solvent removed by evaporation under vacuum. The residue was purified

by distillation.

*Two Step Depolymerisation of PHB to 3-(R)-Hydroxybutanoic Acid (2)*

A solution of anhydrous hydrogen chloride in methanol was prepared by the addition of acetyl chloride (9.78ml) to anhydrous methanol (60ml) as above. PHB (4g) was added and the mixture, initially a suspension, was refluxed for 3d. with vigorous agitation. The transparent solution was then cooled and the solvent evaporated to give a colourless oil which could not be distilled under water-pump vacuum without decomposition.

This oil was dissolved in a solution of 2M potassium hydroxide (104ml) in 1:1 ethanol: water and this was maintained at ambient temperatures with vigorous stirring for 3d. The solution was washed with dichloromethane to remove any neutral organic material and the aqueous phase resulting was then acidified to pH 1 with concentrated HCl. This solution was then extracted with ethyl acetate (3x) and the combined extracts were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent evaporated to give (2) as a viscous liquid (2.61g, 54%).

*Ethyl 3-(R)-Hydroxybutanoate (4) by the Esterification of the Acid (2).*

A solution of hydrogen chloride in ethanol was prepared by the addition of acetyl chloride (4.23ml) to ethanol (26ml) in the usual way and to this was added 3-(R)-hydroxybutanoic acid (2.61g 24mmol) and the mixture refluxed for 2h. The solution was neutralised with solid sodium hydrogen carbonate, filtered and the solvent evaporated. Distillation (b.p. 85°C/10mmHg) afforded ethyl 3-(R)-hydroxybutanoate (4) (2.92g, 82%). The spectral characteristics of the product correspond with those obtained by us and others for this compound.  $[\alpha]_D^{25} = -42.6$  (c.1 in CHCl<sub>3</sub>).

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to ICI, Great Britain for a generous gift of PHB and to JNICT Portugal for valuable financial support (contract I&D 506.83.18).

REFERENCES

- [1] S. HANESSIAN, *Total Synthesis of Natural Products: The 'Chiron' Approach.*, Pergamon Press, 1983.
- [2] E. HUNGERBUHLER and D. SEEBACH in *Modern Synthetic Methods 1980*, Ed. R. Scheffold, Salle and Sauerlander, 1980.
- [3] *Enzymes in Organic Synthesis-Ciba Foundation Symposium 111*, Pitman Press, Bath, 1985.
- [4] a) G. FRATER, U. MULLER and W. GUNTHER, *Tetrahedron*, 1984, **40**, 1277. b) T. CHIBA and T. NAKALI, *Tetrahedron Letters*, 1985, **26**, 4647. c) K. MORI and H. TANABE, *Tetrahedron*, 1986, **42**, 295. d) Z. XIE, K. FUMAKOSHI, H. SUEMUNE, T. OISHI, H. AKITA and K. SAKAI, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, **34**, 3058. e) H. AKITA, H. MATSUKURA and T. OISHI, *Tetrahedron Letters*, 1986, **27**, 5397. f) K. MORI and A.K. GUPTA *Tetrahedron*, 1985, **41**, 5295. g) K. MORI, H. MORI, and T. SUGAI, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 419. h) B.H. LEE, A. BISWAS and M.J. MILLER, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 106 and references therein.
- [5] For a list of references see C-N HSIAO, L. LIU and M.J. MILLER, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 2201.
- [6] C.J. SIH and C.-S. Chen, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 570.
- [7] B. WIPF, E. KUPFER, R. BERTAZZI and H. LEUENBERGER, *Helv. Chim. Acta*, 1983, **66**, 4 85.
- [8] a) V. OEDING and H.G. SCHLEGEL, *Biochem J.*, 1973 **134**, 239. b) E. A. DAWES and P.J. SENIOR, *Adv. in Microbial Physiol.*, 1973, **10**, 203.
- [9] D. SEEBACH and M. ZUGER, *Helv. Chim. Acta*, 1982, **65**, 495.
- [10] D. SEEBACH and M. ZUGER, *Tetrahedron Letters*, 1985, **25**, 2747.
- [11] J.A. RIDDICK and W.B. BUNGER, *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 3rd edition, 1970

RESUMO

Descreve-se um estudo da despolimerização de PHB sob uma variedade de condições. Apresenta-se um método simples e eficiente de obtenção de 3-(R)-hidroxibutanoatos opticamente puros e em altos rendimentos.

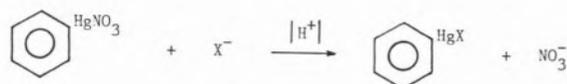


## REACTIVITY OF SOME ORGANOMERCURY(II) COMPOUNDS TOWARDS INORGANIC ANIONIC SPECIES. ANALYTICAL APPLICATIONS

*A number of organomercury(II) compounds, which have either an aliphatic or an aromatic moiety, show a tendency to react in acidic aqueous media with inorganic anionic species such as chloride, bromide and iodide, giving rise to the corresponding haloderivatives. The formed compounds are slightly soluble in water but more soluble in non polar organic solvents such as trichloromethane, carbon tetrachloride, benzene and toluene. In this work, the reactivity, as well as extraction conditions, of various phenylmercury(II) compounds (acetate, borate and hydroxide) towards halide and thiocyanate anions is investigated. The possibilities of their use for the determination of minute amounts of the above anions by extraction-UV absorption spectrophotometry in the normal and derivative modes, are also explored.*

## INTRODUCTION

A number of organomercury(II) compounds, which have either an aliphatic or an aromatic moiety, show a tendency to react in acidic aqueous media with inorganic anionic species such as chloride, bromide, iodide and thiocyanate, giving rise to the corresponding derivatives:



Phenylmercury(II) derivatives (acetate, borate, hydroxide and nitrate) are particularly suitable reagents for the formation of the desired anion derivatives, because the advantages they present with respect to other organomercury(II) compounds, particularly in terms of lower toxicity. The predominantly ionic character makes their solubility much greater in aqueous media than in organic solvents, in contrast with the predominantly covalent character of the halide and thiocyanate derivatives, which gives them much higher solubilities in organic than in aqueous media (1-3).

We describe in this paper the preliminary research work carried out with the ionic (nitrate, hydroxide, borate, acetate) phenylmercury(II) derivatives as potential analytical reagents for the determination of minute amounts of chloride, bromide, iodide and thiocyanate.

## EXPERIMENTAL

### Reagents

All chemicals used were of analytical-reagent grade. Aqueous solutions of the anions investigated ( $1.00 \text{ mg mL}^{-1}$ ) were prepared by dissolving appropriate amounts of its sodium or potassium salts in distilled-deionized

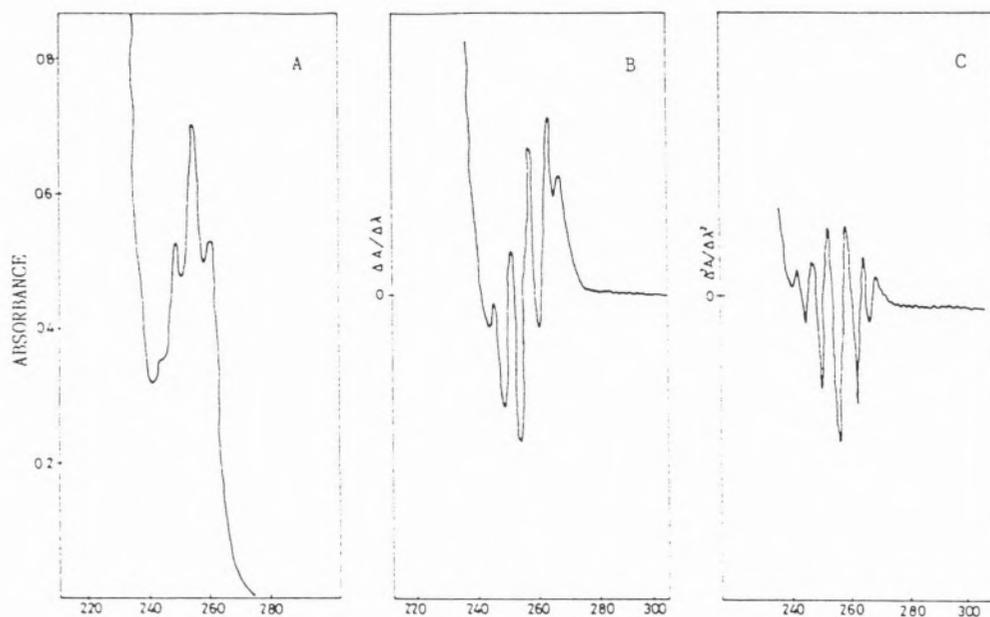


Figure 1

Absorption spectra of phenylmercury(II) nitrate, 0.01% (w/v) in aqueous solution: A) normal mode; B) first derivative; C) second derivative.

water. The reagents (i.e. phenylmercury(II) nitrate) were prepared in the convenient concentration (0.1% w/v) by dissolving them in distilled water with slow heating. Organic solutions into trichloromethane of the halide and thiocyanate derivatives were prepared from the corresponding commercial or synthesized organomercury compounds.

#### Apparatus

A Beckman mod. 24 and Perkin-Elmer lambda 5 UV-VIS. spectrophotometers, the latter with capabilities for derivative work, with 10 mm quartz cells, and a Gricel digital pH meter, with a combined glass-calomel electrode, were used.

#### Absorption spectra

UV absorption spectra for both reagents and anion derivatives were obtained in the normal and derivative modes, operating in the 200-350 nm wavelength range.

The spectra of reagents were obtained from their 0.01% aqueous solutions, against distilled water as a blank; they showed a very similar pattern for all the compounds (Fig. 1). The phenylmercury (II) derivatives produced spectra that showed some common features for chloride and bromide, with various absorption maxima, and iodide and thiocyanate, with only one absorption maxima (Fig. 2).

First and second derivative spectra for both reagents and derivatives follow the same pattern.

#### Formation and extraction behaviour

The phenylmercury(II) salts are quantitatively formed, as white precipitates, when the phenylmercury(II) reagents are added to halide and thiocyanate aqueous solutions in acidic media. Nitric, sulphuric and perchloric acid can be used as acidifying agents but perchloric acid was found most suitable. These compounds are also extracted into

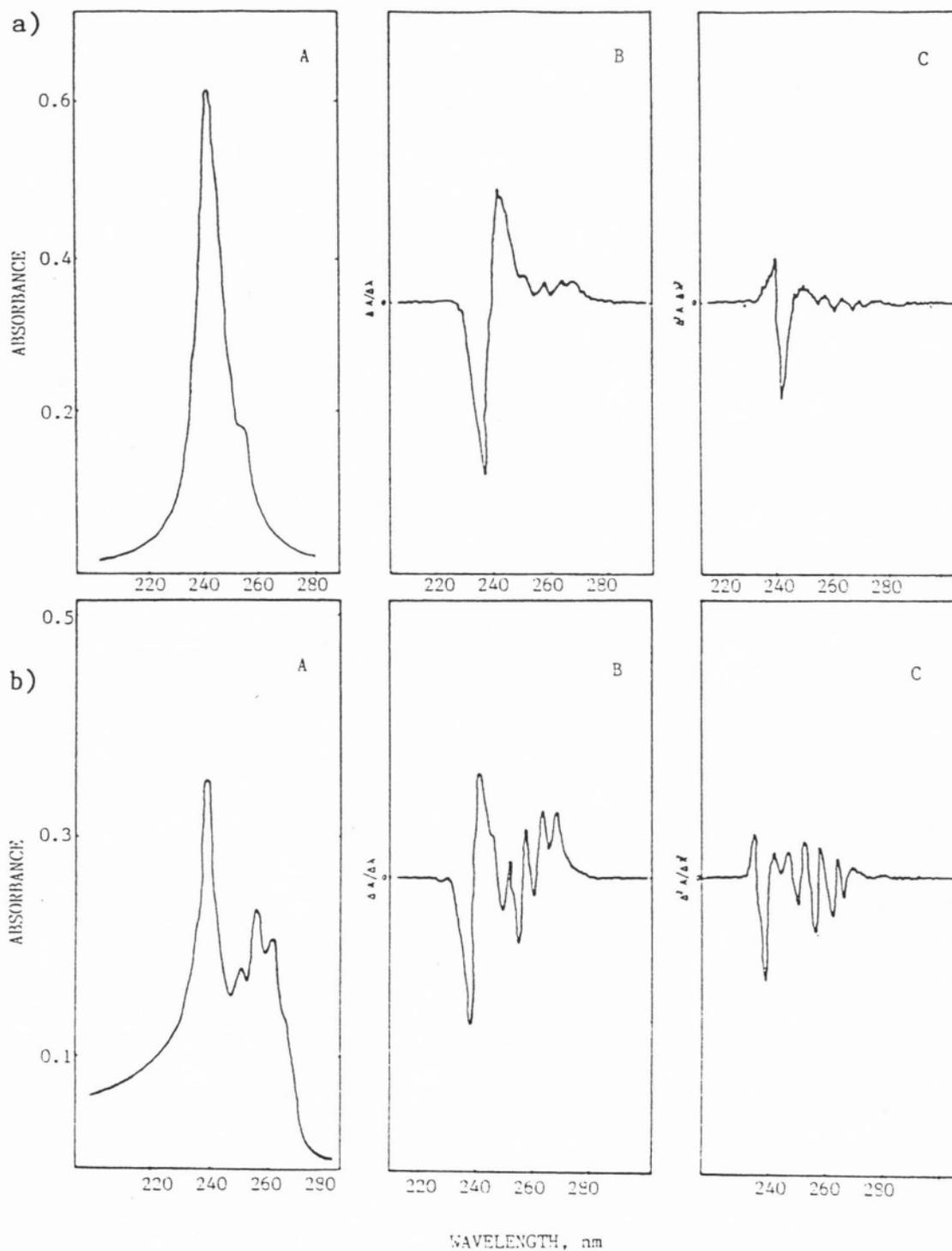


Figure 2

Absorption spectra of phenylmercury(II) thiocyanate (a) and phenylmercury(II) chloride (b) in trichloromethane ( $30 \mu\text{g cm}^{-3} \text{SCN}^-$  and  $70 \mu\text{g cm}^{-3} \text{Cl}^-$  respectively):  
 A) normal mode; B) first derivative; C) second derivative.

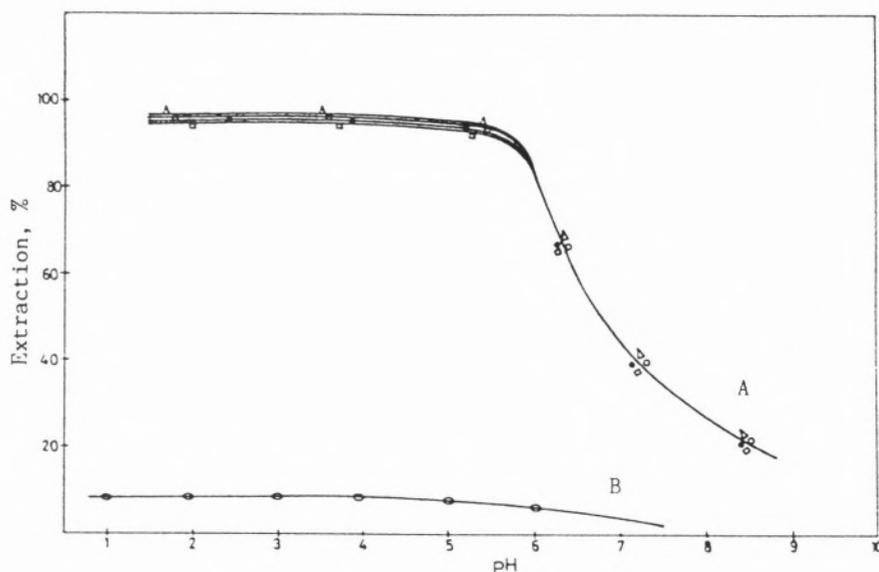


Figure 3

Effect of pH on percentage extraction for the anion derivatives (A) and for reagents (B).

trichloromethane in a quantitative fashion in the pH interval 0.0 - 5.0 as shown in Figure 3 (A).

Two extraction steps are needed and a concentration factor of about tenfold is readily achieved. Extraction efficiency decreases rapidly at higher pH values, presumably to produce the relatively soluble hydroxide species. Percent extraction of the reagents follows the same pattern but the amount extracted is negligible (Fig. 3 (B)).

#### Quantitative relationships

With the aim of fully explore the analytical possibilities of the investigated reagents a rough estimate of the working range for anion concentration versus absorbance or distance (in the derivative mode) was made for chloride, bromide, iodide and thiocyanate.

Following the procedure above described, plots of the corresponding parameters gave the linear range for the studied anions

Table I

Linear range and other quantitative parameters of the studied anions

Anion	$\lambda$ (nm)	Beer's law ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ )		Ringbom's interval ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ )	$\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Ph.e (%)	S ( $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ )
		normal mode	derivative mode				
$\text{SCN}^-$	242	0.6-24.0	3.0-24.0	3.0-18.0	$2.4 \times 10^3$	3.32	$24 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	240	2.0-55.0	1.0-55.0	10.0-50.0	$0.5 \times 10^3$	2.53	$71 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	259	5.0-80.0	5.0-80.0	20.0-70.0	$0.3 \times 10^3$	2.79	$12 \times 10^{-2}$
$\text{Br}^-$	240	3.0-60.0	1.0-60.0	10.0-60.0	$1.2 \times 10^3$	3.14	$65 \times 10^{-3}$
$\text{I}^-$	240	0.1-10.0	0.05-10.0	2.0-10.0	$13.3 \times 10^3$	3.60	$95 \times 10^{-4}$

summarised in Table I, together with some other useful parameters. Blank values for the four reagents employed, showed that phenylmercury(II) borate seems to be the most suitable as derivatising reagent for it gives the lowest blank correction (Table II).

In the first derivative spectrum of the extracted trichloromethane solutions, the distance between the maximum and the minimum was chosen for plotting versus concentration. In the second derivative spectrum that distance corresponded to that between the baseline and the minimum. The limits of detection can be conveniently increased using higher path length cells or concentrating the volume of the organic layer.

Table II

*Anion equivalent ( $\mu\text{g cm}^{-3}$  organic layer) of excess reagent extracted into trichloromethane*

Reagent ( $2\text{ cm}^3$ 0.01%)	Anion			
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$
Phenylmercury(II) acetate	0.020	0.020	0.024	0.026
Phenylmercury(II) borate	0.022	0.020	0.022	0.020
Phenylmercury(II) hydroxide	0.022	0.026	0.028	0.026
Phenylmercury(II) nitrate	0.028	0.026	0.026	0.030

## CONCLUSIONS

Phenylmercury(II) compounds such as nitrate, hydroxide, acetate and borate offer interesting possibilities as derivatising reagents for a number of anions (chloride, bromide, iodide and thiocyanate). In effect, their halide and thiocyanate derivatives are readily formed in acidic media and extracted into non polar organic solvents. This behaviour makes them amenable for the determination of those anions at low concentrations, by means of uv absorption spectrophotometry in both normal and higher order derivative modes.

Studies in this way are being carried on and their results will be reported in due time.

## REFERENCES

- [1] J.A. RODRIGUEZ VAZQUEZ, *Talanta* **25**, 299 (1978).
- [2] J.A. RODRIGUEZ VAZQUEZ, R. TEJO ESPERON, Euroanalysis IV, Helsinki, 23-28 Agosto (1981).
- [3] M.C. CISNEROS GARCIA, Tesis Doctoral, Santiago de Compostela, 1987.

## RESUMO

*Alguns compostos organometálicos de mercúrio (II) reagem em meio aquoso ácido com aniões inorgânicos, tal como os halogenetos, produzindo-se os haloderivados correspondentes. Estes produtos são pouco solúveis em água mas solúveis em solventes orgânicos apolares. Neste trabalho estuda-se a reatividade e as condições de extração de vários compostos de fenilmercúrio (II) (acetato, borato e hidróxido) na presença de aniões halogeneto e tiocianato. As implicações analíticas são também exploradas.*





## MÉTODO GRÁFICO PARA CORRELAÇÃO DE ESTADOS PADRÃO E DE ACTIVIDADES

*A quantificação de funções de estado caracterizadoras dos sistemas, faz-se em termos relativos, logo implicando o estabelecimento de estados padrão arbitrários, com os quais se podem comparar os sistemas reais, através de valores de actividades ou de coeficientes de actividade. Neste trabalho apresenta-se um método gráfico que permite a fácil visualização das características de diferentes estados padrão e a interconversão de actividades e de coeficientes de actividades, a eles referentes.*

## INTRODUÇÃO

A Termodinâmica apresenta uma limitação intrínseca na avaliação absoluta das funções de estado caracterizadoras dos sistemas. A quantificação possível, em termos relativos, obriga à necessidade de estabelecer estados de referência, ou estados padrão.

No caso de soluções não electrolíticas, soluções ideais ou idealmente diluídas constituem uma base lógica para aferir o comportamento da realidade [1]. Não obstante, são reconhecidas as dificuldades de aprendizagem concernentes ao significado de estado padrão [2], nomeadamente quando tal implica a adopção de estados hipotéticos, sem contrapartida física real.

O conhecimento da energia livre  $G = G(p, t, n_i)$  permite obter toda a informação sobre o sistema com ela relacionada. Recorrendo ao formalismo usual,

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

onde

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i} = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (1)$$

é o potencial químico,  $\mu_i^o$  o potencial químico do estado padrão e  $a_i$  a actividade da espécie  $i$  em solução.

Para soluções ideais ou idealmente diluídas com estados padrão adequados é,  $a_i = x_i$ , sendo  $x_i$  a fracção molar. No domínio real, os desvios à idealidade são traduzidos pelo coeficiente de actividade,  $\gamma_i$  e  $a_i = \gamma_i x_i$ .

Mesmo quando os estudantes possuem razoável compreensão das convenções usuais para o estabelecimento de estados padrão, relacionadas com as leis de Raoult e de Henry [3], a assimilação conceptual é mais fácil se complementada com elucidação visual. Assim, é comum o recurso a gráficos, traduzindo exemplos reais ou hipotéticos de soluções binárias, onde se representam  $p_i = p_i(x_i)$ ,  $\mu_i = \mu_i(x_i)$ , ou  $a_i = a_i(x_i)$ , promovendo o destaque de pontos relevantes para a aprendizagem.

No entanto, usando unidades práticas de concentração para o soluto, molalidade (ou a menos recomendada molaridade), a ilustração do estado padrão-solução idealmente diluída,  $m^\theta = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ , é raramente apresentada e, quando o é, surge geralmente confusa [4].

Com o objectivo de facilitar um melhor entendimento dos referidos conceitos, neste trabalho sugere-se uma nova e mais clara metodologia.

### O ESTADO PADRÃO MOLAL

A definição do estado padrão como a solução hipotética idealmente diluída de molalidade unitária permite expressar o potencial químico de um soluto  $i$  em solução real, por

$$\mu_i = \mu_{m,i}^\theta + RT \ln \gamma_{m,i} \frac{m_i}{m^\theta} \quad (2)$$

com  $\gamma_{m,i} \rightarrow 1$  quando  $m_i \rightarrow 0$  e  $m^\theta = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ .

Para soluções extremamente diluídas, a lei de Henry é válida,

$$p_i = k x_i \quad (3)$$

Considerando, por simplicidade, uma solução binária, designando o solvente por A, omitindo o índice para o soluto, e relembrando a relação entre fracção molar e molalidade

$$x = x_A M_A m \quad (4)$$

$$x_A = \frac{1}{1 + m M_A} \quad (5)$$

a equação 3 pode escrever-se

$$p = k \frac{M_A}{1 + m M_A} m \quad (6)$$

onde  $M_A$  é a massa molar ( $\times 10^{-3}$ ) do solvente. Como

$$\left(\frac{dp}{dm}\right)_{m=0} = k M_A,$$

$k M_A = k_m$  é o declive da recta definida por

$$p = k M_A m = k_m m \quad (7)$$

Esta equação representa, na gama total de concentrações, a condição de idealidade e define, para a concentração  $m^\theta$ ,  $p_{m^\theta}$ , ou seja, a pressão do estado padrão considerado:  $p_{m^\theta} = K_m$  (figura 1).

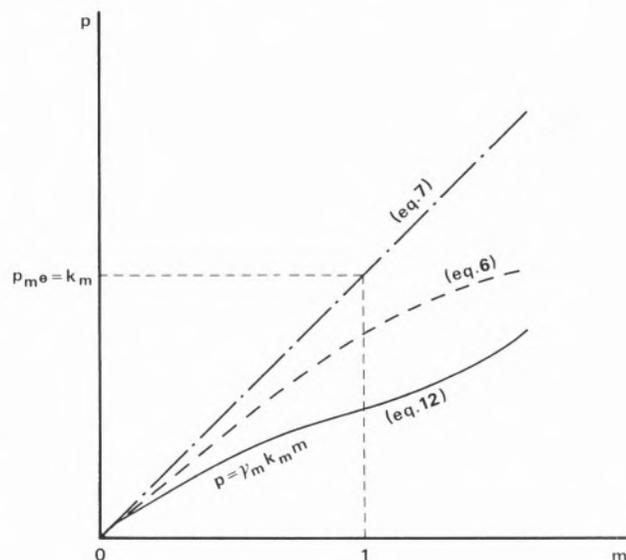


Figura 1

*Estabelecimento de um Estado Padrão*

Analogamente, é fácil relacionar os vários estados padrão que se podem assumir. No caso do soluto puro,  $p=p^\theta$ , ou no de solução idealmente diluída,  $p = K$ , a actividade do estado padrão  $m^\theta$  é,

$$a_{m^\theta, 0}^\theta = \frac{k_m}{p^\theta} = \frac{k M_A}{p^\theta} = \gamma^\theta M_A \quad (8)$$

ou,

$$a_{m^\theta, \infty}^\theta = \frac{k_m}{k} = M_A \quad (9)$$

Os correspondentes potenciais químicos padrão serão

$$\mu_{m^\theta}^\theta = \mu^\theta + RT \ln \gamma^\theta M_A \quad (10)$$

e

$$\mu^o_m = \mu^\infty + RT = \ln M_A \quad (11)$$

onde  $\mu^o$  e  $\mu^\infty$  são os potenciais químicos dos estados padrão definidos para solutos puros (eq. 10) ou soluções infinitamente diluídas (eq. 11).

Os coeficientes de actividade nas escalas correspondentes são, também, facilmente correlacionáveis. A pressão de uma solução real é dada por

$$p = \gamma_m k_m m = \gamma p^o x = \gamma_H k x \quad (12)$$

Atendendo às equações 4 e 5, resulta

$$\gamma_m = \gamma \frac{p^o}{k} x_A \quad (13)$$

$$\gamma_m = \gamma_H x_A = \frac{\gamma_H}{1+m M_A} \quad (14)$$

**REPRESENTAÇÃO GERAL DE ACTIVIDADES EM ESCALAS DIFERENTES**

Mantendo o exemplo de uma solução não electrolítica binária e admitindo solubilidade completa, a figura 2 representa  $a = a(x)$ , permitindo a visão dos estados padrão considerados nas escalas apropriadas, assinalados pelos pontos de actividade unitária, i.e., P(puro) e S(idealmente diluído  $m^0$ ). P e H são obtidos do modo usual, pela intercepção das linhas de comportamento ideal e idealmente diluído com  $x = 1$ , enquanto S resulta de uma construção auxiliar, baseada no seguinte raciocínio:

Para uma fracção molar  $x$ , correspondendo à composição molal  $m_B$ , a recta definida por B(1,0) e respectiva actividade  $\gamma^o x_B$  (relativa a solução ideal) é

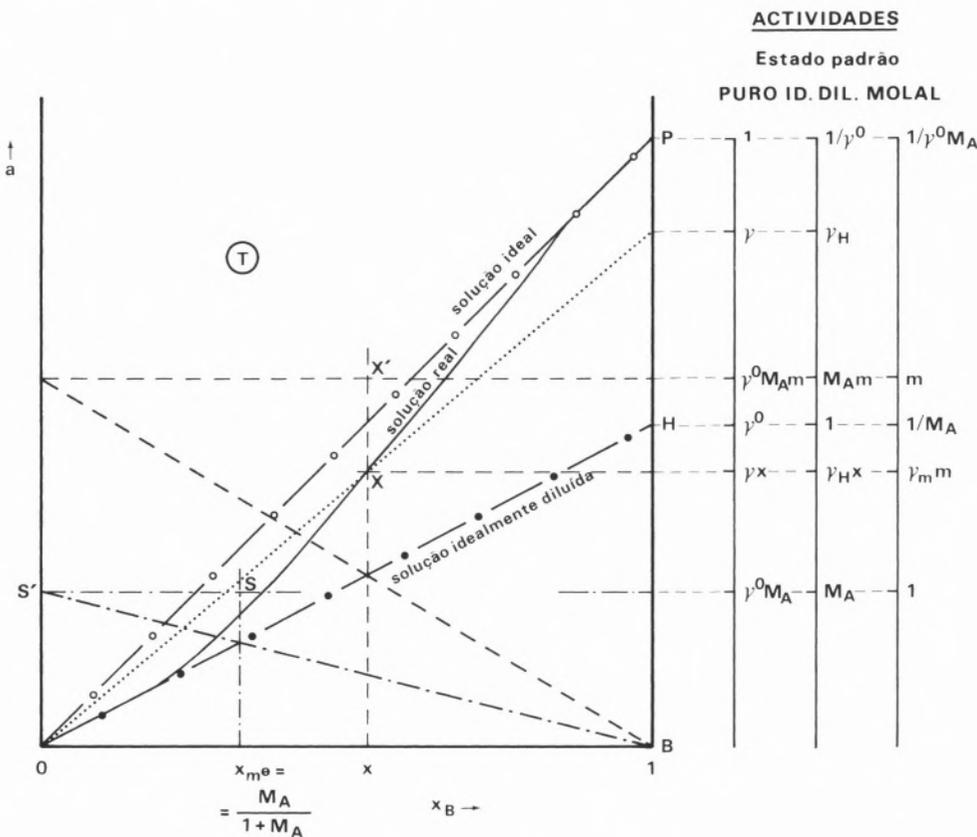


Figura 2

Actividades de Estados Padrões e de Soluções Reais

$$a = \gamma^{\circ} M_A x_A m \tag{15}$$

ou

$$a = M_A x_A m \tag{16}$$

usando, respectivamente, as escalas de actividade soluto puro e idealmente diluída.

Para  $x_{m^{\theta}} = \frac{M_A}{1 + M_A}$ , i.e., x equivalente à solução  $m^{\theta}$ , a intercepção,  $S'$ , da equação 15 - linha tracejada - com  $x_B = 0$ , dá  $a = \gamma^{\circ} M_A$  (ou  $a = M_A$  no caso da equação 16), que é precisamente a actividade da solução idealmente diluída  $m^{\theta}$ , relativamente aos estados padrão soluto puro (eq. 8) ou idealmente diluída (eq. 9). Assim, o ponto S para a concentração m no eixo fracção molar, equivale ao valor de actividade  $S'$ .

Pode concluir-se que a construção descrita definirá, para cada x, o comportamento de solução idealmente diluída, quando se trabalha com a escala molal (ponto X' para uma fracção molar x particular).

As actividades para cada composição x

podem ser obtidas em qualquer das diferentes escalas, por leitura directa.

Os coeficientes  $\gamma$  e  $\gamma_H$  são, também, rapidamente determinados, por extrapolação da recta definida pelos pontos 0 (o,o) e  $X_r(x,a)$ , até  $x_B = 1$ , lendo-se o seu valor na devida escala;  $\gamma_m$  resulta da razão  $\frac{xX}{xX'}$ , i.e.,  $\frac{\gamma_m m}{m} = \gamma_m$ .

De forma semelhante, para a solução hipotética idealmente diluída,  $c^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , os valores são obtíveis de  $x = \gamma^{\circ} x_A V_A$ , definida graficamente por B e pelo ponto da recta de Henry para  $x = x_A V_A$ , correspondente a  $c^{\theta}$ . A intercepção em  $x_B = 0$  permite avaliar a sua actividade,  $\gamma^{\circ} V_A$ , relativa ao estado padrão, soluto puro e permite representá-la na linha  $x_A V_A$ .

### APLICAÇÃO A UM SISTEMA CONHECIDO

Para melhor clarificação do método, considera-se o exemplo da mistura clorofórmio-acetona.

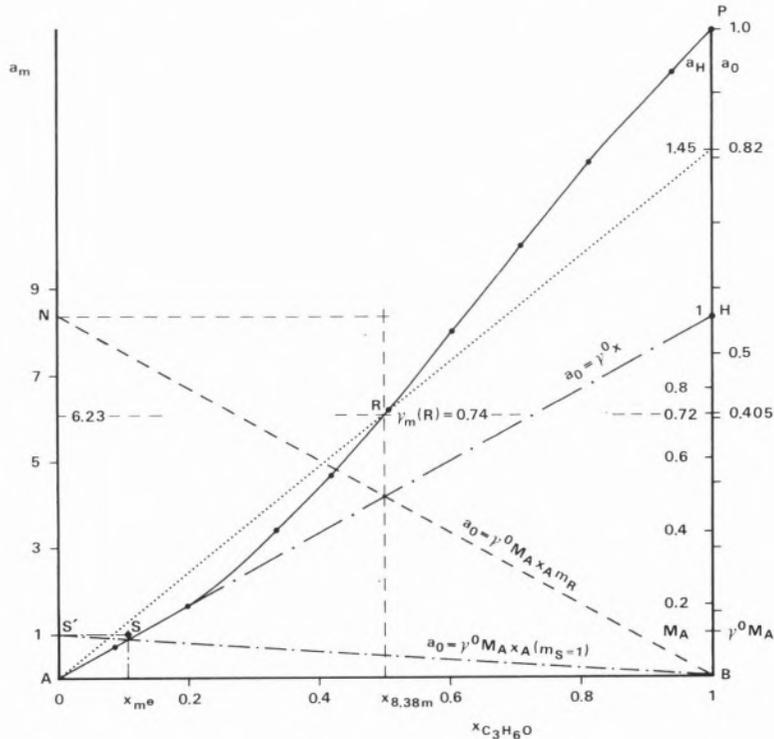


Figura 3  
Actividades e Coeficientes de Actividade para Acetona em Clorofórmio

A tabela mostra as actividades da acetona, considerando o estado padrão soluto puro, a  $T = 308,35$  K, calculadas por medidas de pressão e dados de composição de vapor [1].

A figura 3 representa  $a_0$  vs  $x$ . A extrapolação do comportamento de Henry para  $X_{C_3H_6O} = 1$  conduz a  $\gamma^\circ$  e à figuração do estado padrão solução idealmente diluída, sendo a respectiva escala definida por  $\overline{BH} = 1$ .

Para este sistema, ( $M_{CHCl_3} = 119,368 \times 10^{-3}$ ),  $x_{m^0} = 0,107$ , o ponto determinado como anteriormente, representa o estado padrão  $m^0$ , a figura mostra a sua actividade nas escalas do estado padrão soluto puro,  $\gamma^\circ M_A$ , e idealmente diluído,  $M_A$ .

$AS' = 1$  define a escala de actividade do estado  $m^0$ . A actividade de qualquer solução real, relativa a qualquer estado padrão requerido, assim como os coeficientes de actividade, são facilmente tirados do gráfico.

Tomando o ponto R como exemplo, a que corresponde  $x_R = 0,5$ , (a molalidade é  $m_R = 8,38$ , lida directamente por  $\overline{AN}$ ) tem-se

Tabela I

## Valores de Actividade de Acetona

Estado Padrão	Actividade	Coefficiente de Actividade
Soluto puro	0,405	0,845 (= 0,405/0,5)
Soluto ideal	0,723	1,45 (= 0,723/0,5)
Solução idealmente diluída	6,23	0,73 (= 6,23/8,38)

Convém frizar que a relação gráfica entre actividades práticas e racionais é independente da condição de solubilidade completa, sendo também aplicável no caso de miscibilidade parcial.

No sentido de aumentar o rigor da avaliação, para sistemas com solventes de baixa massa molecular, recomenda-se o uso de eixos cartesianos com escalas ampliadas. Seguindo a metodologia e conceitos explicitados, torna-se simples a construção de gráficos parciais cobrindo a gama de concentrações em estudo e adoptar uma escala aceitável para a leitura directa dos valores requeridos.

## REFERENCES

- [1] LEVINE, I.N. "Physical Chemistry", McGraw-Hill: Tokyo, 1981; p. 214.
- [2] LAINEZ, A.; TARDAJOS, G. *J. Chem. Educ.* 1985, **62**(8), 678.
- [3] ATKINS, P.W. "Physical Chemistry"; Oxford, 1982; p. 222.
- [4] DENBIGH, K. "The Principles of Chemical Equilibrium"; Cambridge University Press: Cambridge, 1981; p. 126.

## ABSTRACT

In Thermodynamics the relative quantification of state functions requires the establishment of reference states with which real systems can be compared through values of activity and activity coefficients.

In this work we present a graphical method which gives a pictorial representation of both the characteristics of different standard states and the corresponding activities and activity coefficients allowing their correlation.





## SOLUÇÕES IÓNICAS: SOBRE OS CONCEITOS DE ESTADO PADRÃO E DE POTENCIAL PADRÃO DE ELÉCTRODOS

*A escolha de diferentes estados padrão, acarreta diferentes valores padrão da função de Gibbs para um sistema, consoante o estado de referência adoptado. Neste trabalho discute-se em que medida esta afirmação pode ou não ser transposta directamente para valores de potenciais padrão de eléctrodo ou seja qual a relação entre valores de potencial padrão de eléctrodo, correspondentes a diferentes estados padrão de um dado sistema.*

## INTRODUÇÃO

A aplicação da Termodinâmica aos sistemas químicos permite determinar apenas variações de funções de estado,  $X$ , entre dois estados 1 e 2

$$X_{2,1} = X_2 - X_1 \quad (1)$$

O conhecimento de  $X_2$  depende, pois, de uma valoração arbitrária à função  $X_1$  - de um estado de referência ou padrão, adequadamente escolhido, i.e., um sistema referencial em determinadas condições.

Embora livre, à escolha de tais estados de referência deve presidir um critério de utilidade operacional [1], o que pode implicar alguma definição hipotética.

Valores absolutos das funções de estado não são acessíveis directamente pela via experimental. No entanto, pode suscitar interesse saber o que poderiam ser os valores de  $X$  (ex.:  $X_1$  e  $X_2$ ) medidos relativamente a um sistema universal de referência [2].

Na maioria dos problemas práticos não se regista a necessidade de recorrer a valores absolutos. Os estados padrão são seleccionados pragmaticamente consoante o sistema particular em análise, condicionando assim a valoração da função pretendida.

O estudo de reacções em solução, particularmente aquosa, é de indiscutível interesse. Assim, a definição do estado padrão para as espécies soluto reveste-se da maior importância.

No caso de tratamento teórico, é aconselhável um estado padrão assente numa escala de fracções molares,  $x$ , designada escala racional. Por razões práticas intrínsecas à facilidade preparativa é frequente a adopção de escalas molal,  $m^\theta$ , e molar  $c^\theta$ , para as quais se definem actividades e respectivos coeficientes:

i) escala racional - solução hipotética de soluto puro, comportando-se como infinitamente diluída.

$$a_i = \gamma_H \cdot x_i \quad \begin{array}{l} \gamma_H \rightarrow 1 \\ x_i \rightarrow 0 \end{array} \quad (2)$$

ii) Escala prática molal - Solução molal hipotética, com comportamento de infinitamente diluída.

$$a_i = \gamma_m \cdot \frac{m_i}{m_i^\theta} \quad \begin{array}{l} \gamma_m \rightarrow 1 \\ m_i \rightarrow 0 \\ m_i^\theta = 1 \text{ mol. kg}^{-1} \end{array} \quad (3)$$

iii) Escala prática molar - Solução molar hipotética, comportando-se como infinitamente diluída.

$$a_i = \gamma_c \cdot \frac{c_i}{c_i^\theta} \quad \begin{array}{l} \gamma_c \rightarrow 1 \\ c_i \rightarrow 0 \\ c_i^\theta = 1 \text{ mol. dm}^{-3} \end{array} \quad (4)$$

onde  $i$  indica as espécies de soluto com actividade  $a_i$  em soluções de concentração  $x_i$ ,  $m_i$  ou  $c_i$  e respectivos coeficientes de actividade,  $\gamma_H$ ,  $\gamma_m$ ,  $\gamma_c$ .

#### INFLUÊNCIA EM $\Delta G^\circ$ DO ESTADO PADRÃO SELECIONADO

Conside-se a função de Gibbs

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_e \quad (5)$$

que contém informação da maior utilidade à cerca do sistema, torna-se evidente que  $\Delta G^\circ$ , função de Gibbs para o estado padrão, assumir a valoração numérica diferente, consoante o estado de referência adoptado

$$\Delta G_x^\circ = -RT \ln \prod_i (\gamma_H x_i)^{\nu_i} \quad (6)$$

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln \prod_i (\gamma_m m_i)^{\nu_i} \quad (7)$$

$$\Delta G_c^\circ = -RT \ln \prod_i (\gamma_c c_i)^{\nu_i} \quad (8)$$

onde as constantes de equilíbrio são explicitadas através dos produtos expandidos das

actividades dos produtos ( $\nu_i > 0$ ), e reagentes ( $\nu_i < 0$ ), do sistema. Assim,

$$\Delta G_x^\circ \neq \Delta G_m^\circ \neq \Delta G_c^\circ \quad (9)$$

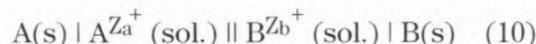
Poderá por-se a questão: "Em que medida a escolha do estado padrão afectará o valor de um potencial padrão de eléctrodo,  $E^\circ$  ( $E_m^\circ$ ,  $E_c^\circ$ )?"

Iremos verificar que a condição expressa pela equação (9) não pode ser directamente transposta para o caso dos potenciais padrão de eléctrodo, para espécies iónicas, com diferentes cargas eléctricas, em diferentes solventes.

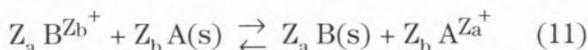
Se bem que o uso do estado padrão molal seja prática corrente no caso das soluções iónicas, as tabelas de potencial padrão de eléctrodo raramente mencionam o estado de referência considerado. Assim, pode acontecer, por exemplo, em cálculos envolvendo a equação de Nernst [3], o uso simultâneo dos valores tabelados com actividades determinadas relativamente a outro estado padrão.

A resposta à questão formulada pode ser facilmente encontrada, recordando que  $E^\circ$  não é um potencial de eléctrodo absoluto, mas um valor relativo, i.e., medido em relação a um eléctrodo de referência.

Considere-se a célula electroquímica



onde  $A$  é o eléctrodo de referência. A reacção de célula é



Assumindo estados padrão baseados nas escalas molar ou molal para as espécies iónicas em solução aquosa, bem como actividade unitária para as espécies moleculares puras,  $A(s)$  e  $B(s)$ , as funções de Gibbs padrão vêm respectivamente

$$\Delta G_m^\circ = (Z_b \mu_{m_A Z_a^+}^\circ + Z_a \mu_{c_B}^\circ) - (Z_a \mu_{m_B Z_b^+}^\circ + Z_b \mu_{c_A}^\circ) \quad (12)$$

$$\Delta G_c^\circ = (Z_b \mu_{c_A Z_a^+}^\circ + Z_a \mu_{c_B}^\circ) - (Z_a \mu_{c_B Z_b^+}^\circ + Z_b \mu_{c_A}^\circ) \quad (13)$$

A relação entre valores é

$$\Delta G_m^\circ = \Delta G_c^\circ + Z_b (\mu_{m_A Z_a^+}^\circ - \mu_{c_A Z_a^+}^\circ) - Z_a (\mu_{m_B Z_b^+}^\circ - \mu_{c_B Z_b^+}^\circ) \quad (14)$$

Como

$$\mu_m^\circ = \mu_c^\circ + RT \ln \frac{M_S}{V_S} \quad (15)$$

quando as duas soluções estão em solventes diferentes S e S', resulta

$$\Delta G_m^\circ = \Delta G_c^\circ + Z_b RT \ln \frac{M_S}{V_S} - Z_a RT \ln \frac{M_{S'}}{V_{S'}} \quad (16)$$

$$\Delta G_m^\circ = \Delta G_c^\circ + Z_b RT \ln \rho_S - Z_a RT \ln \rho_{S'} \quad (17)$$

onde os símbolos significam

$M_S$  – massa molecular do solvente S, no qual a espécie  $AZ_a^+$  está dissolvida e o eléctrodo A imerso

$M_{S'}$  – massa molecular do solvente S', no qual a espécie  $BZ_b^+$  está dissolvida e o eléctrodo B imerso

$V_S$  – volume molar do solvente S

$V_{S'}$  – volume molar do solvente S'

$\rho_S$  – densidade do solvente S'

$\rho_{S'}$  – densidade do solvente S'

Considerando a relação entre  $\Delta G^\circ$  e a f.e.m. padrão da célula  $E^\circ$ , desprezando qualquer contribuição potencial de junção líquida, a equação (17) torna-se

$$E^\circ_{m_B} = E^\circ_{c_B} + \frac{RT}{Z_a Z_b F} \ln \frac{\rho_{S'}^{Z_a}}{\rho_S^{Z_b}} \quad (18)$$

Para que  $E^\circ$  seja independente do estado padrão seleccionado, têm de ser cumpridas, simultaneamente, as seguintes condições:

1) Escolha do mesmo estado padrão para as espécies iónicas  $AZ_a^+$  e  $BZ_b^+$

2) O mesmo solvente para ambas as semi-células

$$\rho_S = \rho_{S'}$$

3) A mesma carga em ambas as espécies iónicas  $AZ_a^+$  e  $BZ_b^+$ , i.e.  $Z_a^+ = Z_b^+$ .

Apenas nestas circunstâncias,  $E^\circ$  é definido sem qualquer ambiguidade e

$$E^\circ_B \equiv E^\circ_{m_B} \equiv E^\circ_{c_B} \quad (19)$$

#### APLICAÇÃO A SISTEMAS CONHECIDOS

Para a situação frequente de soluções aquosas,  $\rho_S = \rho_{S'} = \rho_{\text{água}}$ , em que o eléctrodo de referência é o eléctrodo padrão de hidrogénio

$$P_{\text{H}_2} (\phi = 1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (a_{\pm} = 1) \quad (20)$$

de potencial nulo, valor convencionalmente atribuído,  $E^\circ_{\text{H}} = 0$ , para qualquer temperatura,  $Z_a^+ = 1$ , a equação (18) vem

$$E^\circ_{m_B} - E^\circ_{c_B} = \frac{RT}{Z_b F} \ln \rho_{\text{água}}^{1-Z_b} \quad (21)$$

ou

$$E^\circ_{c_B} = E^\circ_{m_B} - \Delta_{Z_b} \quad (22)$$

onde

$$\Delta_{Z_b} = \frac{RT}{Z_b F} \ln \rho_{\text{água}}^{1-Z_b}$$

Alguns exemplos de pares redox [4], em solução aquosa a 25°C foram considerados na figura, com o objectivo de permitir a visualização do significado das anteriores conclusões.

Em particular, escolheram-se os seguintes:

$$Z_b = 1 \quad (\text{ex.: Ag}^+/\text{Ag}; \text{Tl}^+/\text{Tl}) \quad (24)$$

$$Z_b = 2 \quad (\text{ex.: Cu}^{2+}/\text{Cu}) \quad (25)$$

$$Z_b = 3 \quad (\text{ex.: Cr}^{3+}/\text{Cr}) \quad (26)$$

A importância da condição 3) torna-se evidente.

Para  $Z_b = 1$ , por exemplo

$$Z_b = 2, \quad \Delta_{Z_b} = -1/2 \Delta \quad (27)$$

$$Z_b = 3, \quad \Delta_{Z_b} = -2/3 \Delta \quad (28)$$

onde  $\Delta = \frac{RT}{F} \ln \rho$  é a diferença entre  $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  e  $E^\circ_{\text{mH}^+/\text{H}_2}$  [5], e está representada, graficamente, por um comprimento arbitrário.

Considerando a densidade da água a várias temperaturas, na gama 0-40°C a tabela de valores  $\Delta Z_b/V$  mostra que as diferenças estão geralmente dentro do erro experimental, mas, nalguns casos, podem ser significativas.

Tal verifica-se em determinações da f.e.m. para a emissão de certificados de padrões metrológicos, como por exemplo em soluções aquosas a 40°C, onde 0,1 mV tem significado.

Além disso, se outros solventes de maior densidade forem considerados, as diferenças  $\Delta Z$  podem tornar-se muito significativas, por ex.: electrólitos em brometo de etilo ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 2,1792$ ) para o qual  $\Delta = 19,68$  mV.

Tabela

Alguns valores da diferença  $E^\circ_m - E^\circ_c$  em solução aquosa

t/°C	$\rho_{\text{água}}$	$\Delta Z_b / \mu\text{V}$	
		$Z_b = 2$	$Z_b = 3$
0	0.99987	1.5	2.0
5	0.99999	0.12	0.16
10	0.99973	3.3	4.4
15	0.99913	11	29
20	0.99823	22	49
25	0.99707	38	74
30	0.99567	57	76
35	0.99225	110	140
40	0.99225	110	140

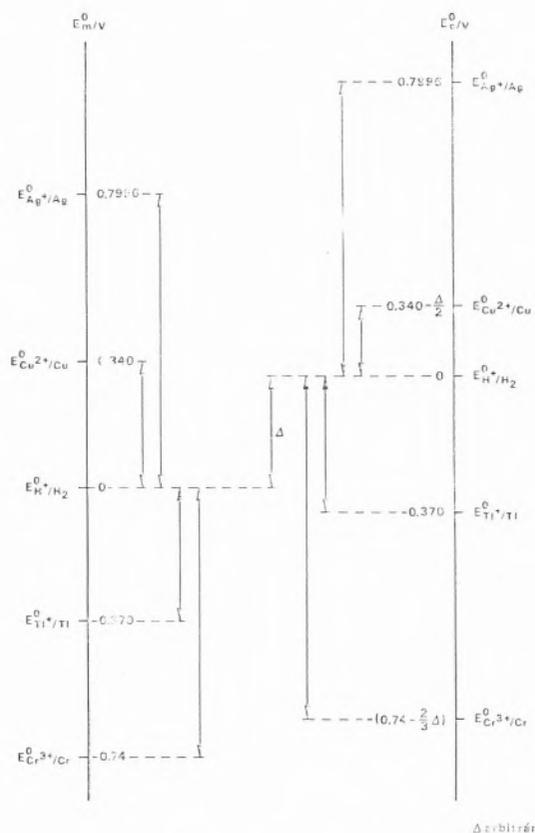


Figura 1

Potenciais padrão de redução para alguns pares redox, definidos na escala molar,  $E^\circ_m$ , e na escala molar,  $E^\circ_c$ .

## BIBLIOGRAFIA

- ABRANTES, L.M.; CAMÕES, M.F., Método Gráfico para Correlação de Estados Padrão e de Actividades - *Revista Portuguesa de Química* **32**, 61(1998).
- TRASATTI, S., *Pure Appl. Chem.* 1986, 58, g55.
- MOORE, W.J. "Physical Chemistry", Longman: London 5th ed., 1972, pp. 533-534.
- "Handbook of Chemistry and Physics", CRS Press: Ohio, 56th ed., 1975-76; D-141.
- KORTUM, G., "Treatise on Electrochemistry", Elsevier: Amsterdam, 2nd ed., 1965, p. 277.

## ABSTRACT

The choice of different standard states implies that the Gibbs function of a system acquires different standard values, for each of them. In this work, the relation between Gibbs function and standard electrode potentials is discussed, and a method is developed for evaluating the eventual difference between standard electrode potentials established in different scales.



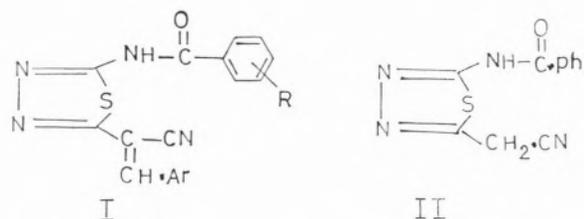
## POLAROGRAPHIC AND SPECTROPHOTOMETRIC BEHAVIOUR OF 1,3,4-THIADIAZOLE DERIVATIVES

*The polarographic and spectrophotometric behaviour of 2-benzoylamino-5 (1-cyano-2-arylethenyl)-1,3,4-thiadiazole and four of its substituted derivatives were examined in 40% ethanolic Britton-Robinson buffers. The cyano group activates the ethylenic double bond, while the keto group is deactivated in the alkaline buffers. A mechanism for the reduction route was described. The fidelity of existence of free-energy relationship between  $E_{1/2} - \sigma$  and  $pK_a - \sigma$  was tested and discussed.*

## INTRODUCTION

In the last decade the chemistry of 1,3,4-thiadiazole derivatives received considerable attention due to its wide biological and pharmaceutical applications [1,2]. Although polarographic reduction of olefinic double bond is well documented, conjugation with strong electron-attractive groups as CN group would markedly favour its electroreduction by the uptake of an electron into the lowest unfilled molecular orbital. Very recently the electroreduction of some thiadiazolepropionitrile derivatives was reported [3].

In the present work we report the polarographic behaviour, and the acid-base equilibrium spectrophotometrically, studied, for 2-benzoylamino-5 (1-cyano-2-arylethenyl)-1,3,4-thiadiazole ( $I_a$ ) and four of its substituted derivatives ( $I_{b-e}$ ).



R=H( $I_a$ ); p-OCH<sub>3</sub> ( $I_b$ ); p-CH<sub>3</sub>( $I_c$ ); p-Cl ( $I_d$ ); m-NO<sub>2</sub>( $I_e$ )

In order to better understand the most probable polarographic reduction route, the results were supplemented by parallel investigations on the model compound II.

## EXPERIMENTAL

### Organic Syntheses:

Compounds ( $I_{a-e}$ ) and (II) were prepared following procedures previously reported in literature [4]. The crude product were repeatedly crystallized and dried. Purity was checked by elemental analysis and TLC.

*Polarography:**Apparatus:*

Polarographic runs were recorded with an E 506 polarograph (Metrohm, Switzerland). The capillary possessed the following characteristics in H<sub>2</sub>O open circuit:  $t = 4.8 \text{ s drop}^{-1}$ ,  $m = 1.40 \text{ mg S}^{-1}$  for  $h = 40 \text{ cm}$ .

*Solution:*

Stock solutions ( $10^{-3}\text{M}$ ) were prepared by dissolving an accurately weighted quantity of material in the appropriate volume of absolute ethanol. Britton-Robinson modified universal buffers [5] were used as supporting electrolyte.

*Measurements:*

All experiments were carried out at  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . The halfwave potentials were measured graphically and expressed vs. SCE with an accuracy of 0.005 V. The pH measurements were done using a digital pH meter (Minisist type  $5000, \pm 0.01 \text{ pH unit}$ , Tacussel, France) and a combined glass electrode. The later was standardized using 40% ethanolic standard buffers.

– Spectrophotometric measurements and determination of the apparent dissociation constant.

These were carried out using a PYE Unicam 1800 spectrophotometer supplemented with

a Unicam SP 1800 program controller automatic recording unit. The runs in the visible and UV range were carried out for  $5 \times 10^{-5}\text{M}$   $I_{a-e}$  40% ethanolic Britton-Robinson buffer solutions at a roughly increasing 0.5 pH unit. The pH of the solution was measured and the spectrophotometric run was recorded within a few minutes. The pK<sub>a</sub> was then calculated using the equation [6]

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[ \frac{(A - A_{\min})}{(A_{\max} - A)} \right]$$

where  $A_{\min}$  is the absorbance of the undissociated acid,  $A$  the absorbance of the organic reagent at a given pH value and  $A_{\max}$  the absorbance of the completely dissociated acid at high pH medium. The intersection of the straight line of  $\text{pH vs. } \log \left[ \frac{(A - A_{\min})}{(A_{\max} - A)} \right]$  with the pH axis at  $\log \left[ \frac{(A - A_{\min})}{(A_{\max} - A)} \right] = 0$  gave the pK<sub>a</sub> directly.

– Controlled potential electrolysis and determination of the number of electrons.

Mercury pool electrolysis was carried out in 40% v/v ethanol- $10^{-2}\text{M}$  HCl solution (200 ml) and substance  $I_a$  (100 mg) taken as a typical example. Electrical circuit and cell used was as previously described.[7] The potential was controlled at -0.8 V vs. SCE (i.e. on the limiting current plateau of wave  $A_1$ ). Progress of

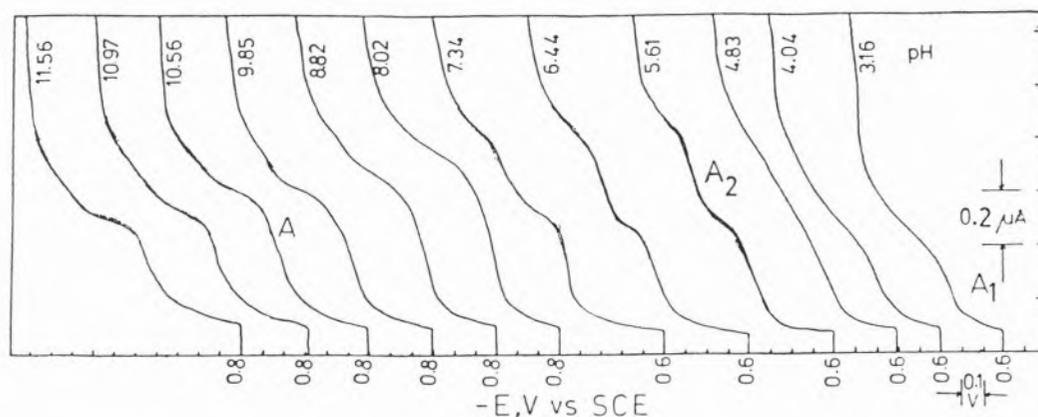


Figure 1

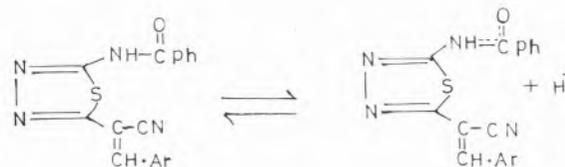
Schematic polarograms of  $10^{-4} \text{ M } I_a$  in 40% (v/v) ethanol Britton-Robinson buffers

electrolysis was followed by recording the decrease in current with time and the number of electrons per molecule was computed from *i-t* curves following the procedure outlined by Lingane [8] and found to be 2e. Trials to separate a crystallized product were unsuccessful.

## RESULTS AND DISCUSSION

The polarograms of  $10^{-4}\text{M}$  ( $I_{a-c}$ ) in 40% v/v ethanolic buffers represented by those of ( $I_a$ ) taken as a typical example are given in Fig. 1. As disclosed from the graph the compound displayed a single polarographic wave  $A_1$  at  $\text{pH} < 5$ . In the range  $7.5 > \text{pH} > 5$  another wave  $A_2$  of approximate height appeared at more positive potentials. With solution pH increase the two waves merge into one wave A and at  $\text{pH} > 10$  the wave height started to decrease in height in the form of a dissociation curve, but up to the highest pH a two electronic wave is manifested in the polarograms. The more positive two-electronic wave  $A_1$  was assigned to reduction of the carbonyl group since the latter is known to be reduced at more negative potentials [9]. Further support for this assignment is thought to be visualized through correlation with the polarographic behaviour of the model compound (II). The polarograms of the later displayed only one two-electronic wave in the pH range ~4-9. At still higher pH the wave height decreases and at the extreme alkaline buffer the compound seemed polarographically inert. Accordingly, wave A appears

red in the polarograms of ( $I_a$ ) at the higher pH is assigned to saturation of the olefinic double bond in such solutions. The polarographic inactivity of the carbonyl group at  $\text{pH} > 9$  is most probably due to the protolytic equilibrium between the acid form of I and its ambident anion.



The negative charge is spread over this moiety rendering the carbonyl group inactive at  $\text{pH} > \text{pK}_a$  as will be seen later.

The  $E_{1/2}$ -pH plots for the waves are shown in Fig. 2 and the respective equations of  $E_{1/2} = f(\text{pH})$  are summarized in Table 1. Routine analyses of the waves including test of reversibility [10], effect of mercury height [11] and effect of concentration [12] showed that the waves are irreversible and diffusion controlled. The  $i_1$ -pH relation shown graphically in Fig. 3 indicates that wave ( $A_1$ ) assigned to saturation of the  $>\text{C}=\text{C}<$  group is practically pH-independent, while wave  $A_2$  assigned to reduction of the carbonyl group decreases in height at  $\text{pH} > 8$  in the form of a dissociation curve.

The  $dE_{1/2}/d\text{pH}$  value of wave  $A_1$  is 0.058 V per pH unit, indicating that protons are involved in the electrode process. Applying the equation [13]

$$dE_{1/2}/d\text{pH} = -(0.059/\alpha n) P^+$$

Table 1

Polarographic Data of Compounds  $I_a$  and II

Compound	$E_{1/2} = f(\text{pH})$	$RT/\alpha nF$	$\alpha n$	$P^+$
wave $A_1$	$E_{1/2} = -0.625 - 0.058 \text{ pH}$	0.053	1.086	0.92
$I_a$ wave $A_2$	$E_{1/2} = -0.640 - 0.035 \text{ pH}$	0.078	0.757	1.32
II	$E_{1/2} = -0.595 - 0.048 \text{ pH}$	0.068	0.869	1.15

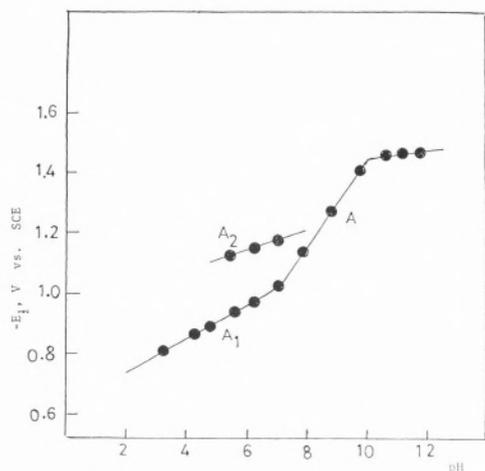


Figure 2

$E_{1/2}$  - pH plots for the polarographic waves of  $I_a$ .

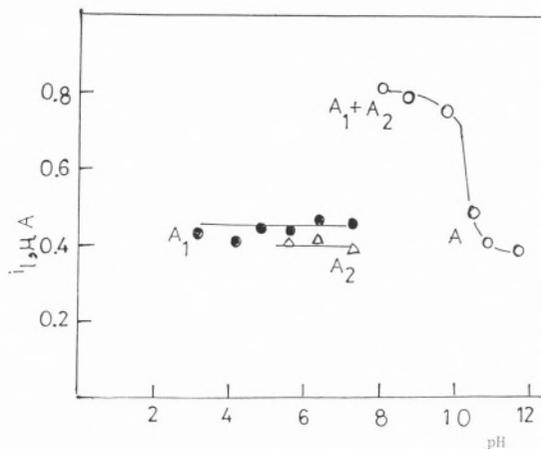


Figure 3

$i_1$  - pH plots for  $I_a$ .

the value of  $P^+$  was found to be  $\sim 1$  (cf. Table 1) indicating that one proton is consumed; hence the rate of protonation is the rate determining step.

Careful inspection of Fig. 3 reveals that the  $i_1$ -pH relation follow the familiar form of a dissociation curve also  $E_{1/2}$ -pH relation shown in Fig. 2 is characterized by a break

at pH  $\sim 10.2$  denoting  $pK'$ . At this point, information about the acid-base equilibrium for the compounds under consideration seemed mandatory. The spectrophotometric runs of  $5 \times 10^{-5} M$  40% ethanolic buffers of pH  $\sim 3-12$  of compounds  $I_{a-e}$  (exemplified by  $I_a$ ) are represented in Fig. 4. At low pH's the spectra are characterized by a weak band at

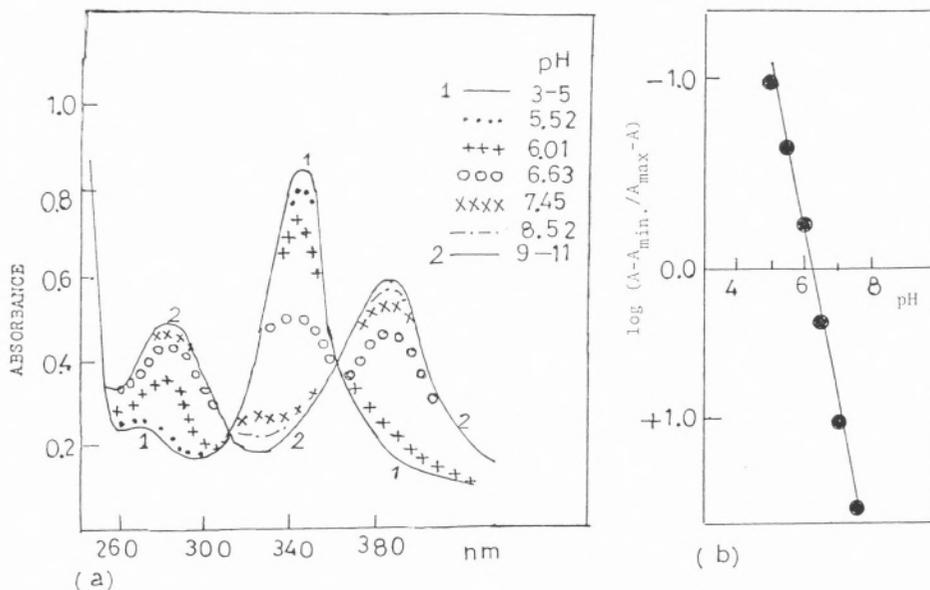


Figure 4

(a) Electronic absorption spectra of  $5 \times 10^{-5} M$   $I_a$  in 40% (v/v) ethanolic buffers (b)  $\log [(A - A_{\min}) / (A_{\max} - A)]$  vs-pH.

Table 2

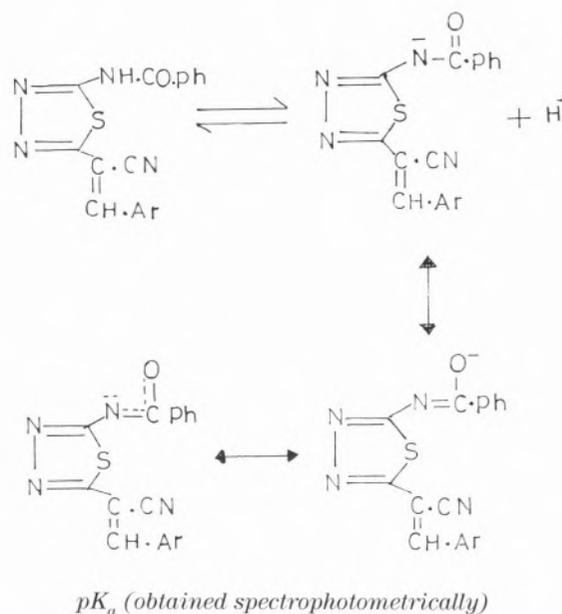
Spectrophotometric  $pK_a$  and Polarographic  $pK$  for Compounds  $I_{a-e}$  and II

Compound	Spectrophotometric $pK_a$	Polarographic $pK$	
		from $E_{1/2}$ - pH plot	from $i_1$ - pH plot
$I_a$ (parent)	6.23	10.23	9.85
$I_b$ (p - $OCH_3$ )	6.67	10.18	10.02
$I_c$ (p - $CH_3$ )	6.38	10.22	9.90
$I_d$ (p - Cl)	5.77	10.55	10.15
$I_e$ (m - $NO_2$ )	5.08	9.90	10.20
II	6.10	—	—

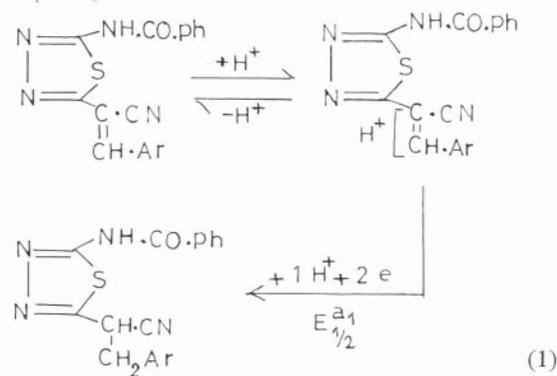
285 nm and a strong one at 340 nm which is shifted to 380 nm at higher pH's; also two isobestic points at 312 nm and 364 nm. These points cover the whole pH range indicating that the equilibrium between the acid and its conjugate base as the only equilibrium existing in such solutions. The calculated  $pK_a$  values for compounds  $I_{a-e}$  are summarized in Table 2. The molecular formulae of compounds  $I_{a-e}$  suggests two possible ionization centers: the first due to -NHCOPh moiety and the second due to the olefinic bond  $>C=CH$  Ph.

Although the later seemed least probable yet the discrimination between the two possibilities could easily distinguished from spectrophotometric results carried for the model compound II which is characterized by presence of the -NHCOPh moiety and absence of the olefinic bond. The results showed that compound II behaved practically as  $I_a$  with  $pK_a = 6.10$  near that of  $I_a$ . This proves that the ionization center in compounds  $I_{a-e}$  is at the -NHCOPh moiety and not due to the olefinic bond. Further emphasize to this point will be seen later through correlation of the effect of substituents on  $E_{1/2}$  and  $pK_a$ .

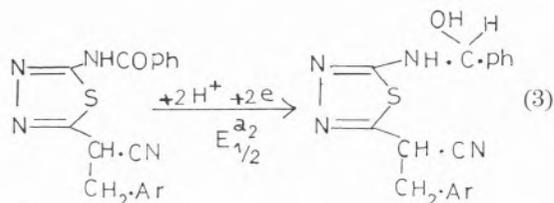
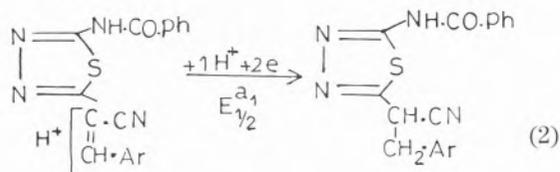
Based on the foregoing results the most probable acid-base equilibrium and mechanism pathway of electroreduction of compounds  $I_{a-e}$  is;



At pH < 5:

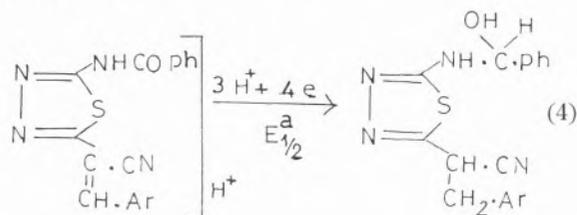


At  $5 < \text{pH} < 8$ :

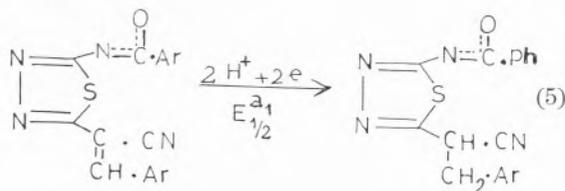


$$E_{1/2}^{a_1} \neq E_{1/2}^{a_2}$$

At  $8 < \text{pH} < 10$ :



At  $\text{pH} > 10$ :



Scheme 1

In acid media of  $\text{pH} < 5$  the polarogram displayed only one two-electronic wave  $A_1$  assigned for reduction of the olefinic double bond (step 1). That reduction of the carbonyl group is not manifested in such media is most probably due to hydrogen evolution which is prior to its reduction. At  $\text{pH} > 5$  reduction of the carbonyl groups to the corresponding ketol (wave  $A_2$ ) proceeds along step 3. The two waves merge into one wave A at  $10 > \text{pH} > 8$  (step 4). Logarithmic analysis carried at this pH range showed segmented straight lines indicating that more

than one electrode process is involved. At still higher pH ( $\text{pH} \gg \text{pK}_a$ ), the anion form prevails leading to deactivation of the carbonyl group and we are only left with one two-electronic wave corresponding to reduction of the olefinic bond (step 5). At these high pH's the rate of protonation decreases markedly and although protons are involved in the electrodic process, yet the rate determining step is governed by other factors.

In order to get more informations about the acid-base equilibrium and the electrode processes taking place, the effect of different substituents on the benzene ring of the  $-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{Ph}$  moiety was investigated. The values of  $\text{pK}_a$  have been correlated with Hammett's  $\sigma$  constants as taken from the tabulation of Ritchie and Sagar [14]. As shown in Fig. 5 a quiet fair correlation is obtained as denoted from the value of the reactivity parameter  $\rho = +1.52$ . The positive value of  $\rho$  signifies that the substrate with an electron withdrawing substituents facilitates the ionization process, hence lower  $\text{pK}_a$  compared to the standard substrate. On the other hand, electron donating substituents increases the negative cloud at the ionization center leading to higher  $\text{pK}_a$  values than that of the parent compound. No correlation has been found between  $E_{1/2}$  of either waves and  $\sigma$

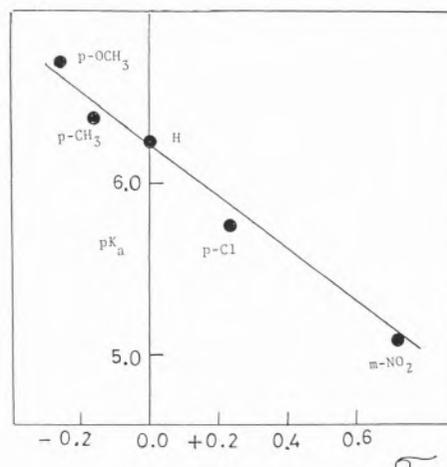


Figure 5

$\text{pH}_a - \sigma$  plot for compounds  $I_{a-e}$

values. Absence of  $E_1 - \sigma$  correlation for wave  $A_2$  assigned for  $-NH$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> which is in direct conjugation with the substituents is most probably due to different adsorptivities of the compounds on Hg surface [15], while for wave  $A_1$  the reducible center is far located from the substituents.

## REFERENCES

- [1] G. BERKELHAMMER, G. ASATO; C.A. **80**, 108533c (1974).
- [2] G.J. DURANT, J.C. EMMETT, C.R. GANELLIN, C.A. **87**, 184510s (1977).
- [3] M. ABDEL AZZEM, M.M.M. RAMIZ, E.A. GHALI, H.M. FAHMY, M.R.H. ELMOGHAYAR, *Monatshefte fur Chemie* **118**, 229 (1987).
- [4] M.R.H. ELMOGHAYAR, S.O., ABDALLA, M.Y.A.; NASR; *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 781 (1984).
- [5] H.T.S. BRITTON, "Hydrogen Ions" 4th ed. vol. 1, p. 365 Chapman and Hall, London (1955).
- [6] R.M. ISSA, A.H. ZWAIL, *J. Chem. U.A.R.* **14**, 161 (1971).
- [7] M.A. MORSI, A.M.A. HELMY, H.M. FAHMY, *J. Electroanal. Chem.*, **148**, 123 (1983).
- [8] J.J. LINGANE, *J. Chem. Soc.*, **67**, 1916 (1945).
- [9] P. ZUMAN, Collect. Czech Chem. Commun., **33**, 2548 (1968).
- [10] I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE, "Polarography", Publishing House of Czechoslovak Academy of Science (1965), 68.
- [11] J. HEYROVSKY, D. ILKOVIC, Collect. Czech. Chem. Commun., **7**, 198 (1935).
- [12] P. ZUMAN, "The elucidation of organic electrode processes" *Academic Press*, New York, (1967), 7.
- [13] G. DRYHURST, "Electrochemistry of Biological Molecules", *Academic Press*, New York pp. 15-17.
- [14] C.D. RITCHIE, W.F. SAGAR, "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. 2 Interscience (1964) pp. 334-337.
- [15] YU. P. KITAEV, G.K. BUDNIKOV, L.I. MASLOVA; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (9), 1911, (1967).

## RESUMO

Apresenta-se um estudo polarográfico e espectrofotométrico de derivados do 1,3,4-tiadiazole, verificando-se em meio básico, que o grupo  $-CN$  activa a ligação dupla e que o grupo  $-CO$  a desactiva. Propõe-se um mecanismo para a redução e discutem-se as possíveis correlações de energia livre.



PAULA M. S. ROMÃO<sup>a</sup>  
ADÍLIA M. ALARCÃO<sup>b</sup>  
CÉSAR A. N. VIANA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CECUL – Instituto Rocha Cabral  
Cç. B. Rocha Cabral, 14  
1200 Lisboa

<sup>b</sup>Museu Monográfico de Conímbriga  
3150 Condeixa-a-Nova



## UTILIZAÇÃO DA SALIVA NA RECUPERAÇÃO DE BENS PATRIMONIAIS

*“C'est seulement par la Science et par l'Art qui valent les civilisations”*

*Poincaré [1]*

*Começou-se por realizar uma análise comparada da acção da saliva com a dos agentes normalmente utilizados (puros ou sob a forma de misturas) para a limpeza de poeiras e sujidade, em obras de arte e objectos de interesse arqueológico e etnológico.*

*Numa segunda fase, estudou-se o mecanismo da acção da saliva, desenvolvendo o processo em duas etapas: (i) acção enzimática; (ii) acção de lavagem.*

*Com este objectivo, efectuaram-se separações cromatográficas cas (por troca iónica e filtração em gel) de enzimas da saliva, o que permitiu verificar que a  $\alpha$ -amilase é o principal responsável pela acção de limpeza.*

## 1. INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais remotos que a saliva humana tem sido utilizada para a limpeza de poeiras e sujidade dos mais variados objectos. No entanto, a notícia da sua primeira utilização, no tratamento de obras de arte, data de 1624, quando Lanière [2] tentou limpar pinturas apenas com saliva e com misturas de leite e saliva.

Em Portugal e neste campo, é de salientar a experiência seguida por vários técnicos do Instituto de José de Figueiredo, que usam as suas próprias salivas para a remoção das camadas de sujidade mais externas, em casos de pintura muito frágil sobre suporte cerâmico, trabalhos de cortiça e, especialmente, em revestimentos de folha de ouro muito deteriorados.

Com base nesta experimentação, foi possível definirem -se as principais vantagens e desvantagens do uso da saliva, para aquele fim [3]. Entre as primeiras, contam-se:

- (i) a facilidade de obtenção e aplicação.
  - (ii) a acção de limpeza sem levantamento de camadas friáveis (por exemplo, ouro, prata e/ou pintura).
  - (iii) a acção aglutinante.
  - (iv) a acção normalmente não degradativa.
- Como desvantagens, têm sido, entre outras, referidas [3,4]:

(i) a excessiva humidificação (especialmente importante no caso dos pigmentos e camadas de preparação) da obra de arte - tendo em conta que a água é o principal constituinte da saliva.

(ii) o elevado poder de penetração nas camadas subjacentes - já que não apresenta a volatilidade característica da maioria dos agentes de limpeza normalmente utilizados em Conservação (“white-spirit”, 2-metilheptano, etanol, 1,2 -dimetilbenzeno).

(iii) a composição variável (bem como o controle exclusivo da secreção, por parte do sistema nervoso), que torna os resultados da sua aplicação praticamente impossíveis de reproduzir.

(iv) o elevado número de microrganismos (da flora microbiana da boca e da atmosfera que rodeia o conservador e a obra), que podem ser transportados para a superfície do objecto e desenvolver-se ali posteriormente.

(v) a forma de utilização - introdução do cotonete na boca - altamente prejudicial para o técnico, não só por questões de higiene e toxicidade, como também a nível de cansaço das glândulas salivares.

Neste trabalho, pretendeu-se investigar a actuação, predominantemente enzimática, da saliva, sobre as poeiras e sujidade, desenvolvendo-se as diferentes fases, que a seguir se indicam:

- Reconhecimento do tipo de acção da saliva.
- Estudo das propriedades da saliva média.
- Separação de enzimas da saliva.
- Testes com os extratos enzimáticos.

## 2. EXPERIMENTAÇÃO E SEU DESENVOLVIMENTO

### 2.1. Reconhecimento do tipo de acção da saliva

Nesta fase do trabalho, usaram-se técnicas básicas de conservação e restauro, particularmente no que diz respeito à limpeza de poeiras e consolidação de superfícies.

Os agentes de limpeza utilizados actuam como solventes e/ou dispersantes das diferentes substâncias responsáveis pela sujidade. Podem, ainda, actuar sobre os materiais que constituem o suporte directo daquelas substâncias, ou seja, sobre a camada cromática ou as folhas metálicas.

Este último tipo de acção conduz, normalmente, a uma deterioração, mais ou menos acelerada do objecto. Por isso, quando se inicia qualquer intervenção, há que ter em conta determinados critérios de selecção dos agentes de limpeza [4], nomeadamente os que dizem respeito a:

- (i) Desgaste da policromia.
- (ii) Facilidade de penetração.

(iii) Acção de limpeza.

(iv) Toxicidade.

(v) Objectivo da intervenção.

#### 2.1.1. Ensaios realizados

Realizaram-se dois tipos de testes qualitativos [4], sobre as camadas cromáticas e as folhas metálicas, cobertas com poeiras e sujidade.

#### 1 - Testes de solubilidade

##### (i) Teste da gota

Depositou-se uma gota do agente de limpeza, sobre a superfície do objecto em estudo, observou-se, visual e microscopiamente, a acção da gota sobre a superfície.

##### (ii) Teste de abrasão

Fez-se passar um pedaço de algodão embebido na solução - teste, sobre a superfície da peça a limpar. Anotou-se a cor do algodão e observou-se o estado da superfície.

#### 2. Testes de resistência

Com o teste da agulha, procedeu-se a uma análise da camada cromática, que consiste em:

- (i) depositar uma gota de agente;
- (ii) testar, por observação directa e microscópica, a resistência da superfície - grau de amolecimento face a picada com agulha muito fina.

Na Tabela 1, caracterizam-se as esculturas e talhas douradas usadas para o ensaio dos agentes de limpeza. Estas peças, embora de naturezas distintas, apresentavam algumas características comuns:

- (i) data de execução - século XVIII.
- (ii) falhas de policromia.
- (iii) superfícies cobertas de poeiras e sujidade.

Importa salientar que todos estes testes foram realizados (quando não em amostras)

PEÇA Nº	CONSTITUIÇÃO	ESTADO GERAL
1 Presépio	Dois grupos em terracota dourada e policromada.	Peças destacadas Ouro coberto com purpura em algumas zonas
2 Oratório Portátil	Caixa de madeira policromada, dourada e prateada, com tampa pintada; no interior, estão esculpidas 4 figuras: Virgem, Menino, Sta. Monica e Sto. Agostinho.	Cortes nas carnações Estatueta muito oxidada
3 Ascensão do Senhor	Conjunto em madeira policromada, fixo em base de cortiça	Peças destacadas Alguns repintes
4 Glória de Anjos	Figura de presépio - conjunto escultórico em terracota, suportado por madeira	Asa esquerda do anjo quebrada Alguns repintes
5 Stá. Ana e a Virgem	Conjunto escultórico em madeira dourada e policromada	Folha de ouro leventada em vários locais Madeira atacada por xilófagos

*Tabela 1*  
*Características das obras usadas para os testes qualitativos*

em zonas cuidadosamente escolhidas do objecto (regiões posteriores e/ou inferiores) e em áreas da ordem de 1 cm<sup>2</sup>, por cada agente.

### 2.1.2. Resultados

Na Tabela 2, apresentam-se os resultados obtidos para cada teste realizado, sobre as peças estudadas. Os sinais utilizados têm significados diferentes: no teste da gota, “+” indica que se formou uma auréola demarcada, sobre a superfície e que se deu uma fácil impregnação do agente na camada cromática; o mesmo símbolo, mas para o teste de abrasão, traduz a ausência de desgaste da policromia (o algodão fica castanho - sujo e não da cor do pigmento) e uma fraca abrasão, sobre a superfície. Os sinais “-” têm significados contrários e as combinações dizem respeito a situações intermédias (“+” ou “+-”, nos testes da gota e de abrasão, respectivamente) ou extremas (“-” ou “++”). De uma forma geral, pode constatar-se, através da tabela anterior, que a saliva constitui o melhor agente de limpeza de poeiras e sujidade, nas peças estudadas e em relação aos outros agentes ensaiados. A utilização daquela mostrou-se desvantajosa no caso das superfícies cromáticas lisas, mate, especialmente as de cor vermelha e azul - provavelmente porque os pigmentos em questão

(vermelhão, HgS e azurite, CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>, respectivamente), são solúveis em água.

Os resultados da aplicação do 2-metilheptano e do “white-spirit” são os que mais se aproximam dos da saliva; com as misturas de 2-metilheptano e “white-spirit” ou 1,2-dimetilbenzeno, também se obtêm resultados semelhantes e, por outro lado, diminui-se a volatibilidade do primeiro. Esta propriedade, que, por um lado, se mostra vantajosa, pelo facto de não haver impregnação do agente na superfície, por outro, leva à aplicação de maiores quantidades de produto e à necessidade de uma rápida observação do resultado da sua acção.

### 2.2. Estudo das propriedades da saliva média

As propriedades da saliva estudadas tiveram, como objectivo, a caracterização de uma “saliva média”, por forma a poder investigar os componentes responsáveis pela acção de limpeza apresentada. Usou-se, em todas as experiências, a saliva total ou mista [5,6], que a normalmente usada pelo conservador.

#### 2.2.1. Método de recolha de saliva

Usou-se um método de sucção [7] simplificado, para a recolha das salivas de catorze dadores. Adaptou-se um cateter na ponta de uma seringa graduada (5.0±0.1 ml) e introduziu-se o primeiro, debaixo da língua, ao mesmo tempo que se puxava o êmbolo da seringa. Para as medidas de pH, a saliva foi recolhida directamente num copo de plástico [8] de 5 ml.

Não foi usado nenhum agente externo, para aumentar a velocidade de secreção, pelo que as salivas estudadas são, em princípio, “salivas de repouso” [9]. No entanto, há que ter em conta a possibilidade de estimulação mecânica das glândulas salivares por parte dos dadores - estimulação essa que pode ser perfeitamente inconsciente, já que a secreção é controlada, exclusivamente, pelo sistema nervoso.

AGENTE DE LIMPEZA	TESTE GOTA	TESTE ABRAS.	TESTE AGULHA	PEÇA Nº	TIPO DE SUPERF.	COR/PIGMENTO		
Saliva	-	++	dura	1	lisa-mate	BRANCO		
	-	+	dura	3				
	-	++	dura	4				
2-Metil-heptano	+	-	mole+	1				
	+	-	mole	3	lisa-bril.	Branco de chumbo		
	+	-	mole	4				
"White-spirit"	++	+-	mole	1	ruq.-mate	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>		
	+-	+	dura	3				
	-	+	dura	4				
1,2-Dimetilbenzeno	+-	+-	mole	1	lisa-mate	ROSA (carnações)		
	-	+	dura	2				
	+	+-	dura	3				
	-	+	dura	4				
Saliva	+-	+	dura	1	lisa-mate	Branco de chumbo + Ocre		
	+-	+-	dura	2				
	-	+-	dura	3				
	-	+	dura	4				
2-Metil-heptano	+	-	mole+	1	lisa-mate	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>		
	+	-	mole	2				
	+	-	mole	3	lisa-bril.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	+	-	mole	4				
"White-spirit"	+	-	mole+	1	lisa-mate			
	+	-	mole	2				
	-	++	dura+	3				
	+	-	mole	4				
1,2-Dimetilbenzeno	+	-	mole+	1	lisa-bril.			
	+-	-	mole	2				
	+-	-	mole	3				
	+	-	mole	4				
Amoníaco + Água (1:1)	-	+-	dura	3	lisa-mate			
	--	+-	dura+	4				
Saliva	+	+-	mole	1	lisa-mate	AZUL		
	-	--	dura-	3				
2-Metil-heptano	-	++	dura+	1			lisa-bril.	Azurite
	+	-	mole	3				
"White-spirit"	+-	+	dura-	1	lisa-bril.	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>		
	-	+-	dura-	3				
1,2-Dimetilbenzeno	+-	+	dura-	1	lisa-mate	VERDE		
	-	+	dura	3				
	-	+-	dura	2				
	+	+	dura	3				
Saliva	-	+	dura	1	lisa-mate	Malaquite		
	-	+-	dura	2				
	-	+-	dura	3				
	+	+	mole-	4				
2-Metil-heptano	-	-	dura	1	lisa-mate			
	+-	-	dura-	2				
	+	-	dura-	3	lisa-bril.			
	+	-	mole-	4				
"White-spirit"	-	-	dura	1	lisa-bril.	CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>		
	+	-	mole	2				
	+-	++	dura-	3				
	+-	-	dura-	4				
1,2-Dimetilbenzeno	-	-	dura	1	ruq.-mate			
	+	-	dura	2				
	-	-	dura	3				
	-	-	dura	4				
Saliva	+	+-	mole	1	lisa-mate	VERMELHO		
	+	+-	mole	2				
	+	+	dura	3				
	+	--	mole	4				
2-Metil-heptano	-	++	dura+	1	lisa-mate	vermelhão		
	-	+	dura	2				
	-	+	dura	3	lisa-bril.			
	+	-	mole	4				
"White-spirit"	+-	+	dura-	1	lisa-bril.	HgS		
	+-	+-	dura-	2				
	+-	+-	mole-	3				
	--	--	dura-	4				
1,2-Dimetilbenzeno	--	+	dura-	1	ruq.-mate			
	+-	-	dura-	2				
	+	-	mole	3				
	--	--	dura-	4				

Saliva	+-	+	mole	1	ruq.-mate	CASTANHO		
	-	+	dura	3				
2-Metil-heptano	-	+	dura	1			lisa-bril.	Ocre castanho
	+-	+-	dura-	3				
"White-spirit"	-	+	dura	1	lisa-bril.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	+-	+-	dura-	3				
1,2-Dimetilbenzeno	-	+	dura	1	lisa-bril.	PRETO		
	+	-	mole+	3				
Saliva	-	++	dura	1			lisa-bril.	Carvão vegetal
	-	+	dura	2				
	+	-	dura	4	lisa-bril.	C		
2-Metil-heptano	+	-	mole-	1				
	+	+-	dura	2	ruq.-mate			
"White-spirit"	+-	+-	dura-	2				
	-	+	dura	4				
1,2-Dimetilbenzeno	+-	+-	mole	1	ruq.-mate			
	+-	+-	mole	2				
	-	+	dura	4				
	-	+	dura	4				
Saliva	-	++	dura-	1	ruq.-mate			
	-	++	dura-	2				
	-	++	dura-	4				
	-	--	mole-	5				
2-Metil-heptano	-	++	dura-	1	ruq.-mate			
	-	+	dura	2				
"White-spirit"	+-	+	dura	1	ruq.-mate			
	-	+	dura	2				
	-	+	dura	4				
	-	+	dura	5				
1,2-Dimetilbenzeno	+-	+	dura	1	ruq.-mate			
	+-	+-	mole-	2				
	+-	-	mole	4				
	+-	-	mole	4				
2-Metil-heptano	-	++	dura-	1	lisa-bril.	OURO		
	-	+	dura	2				
"White-spirit"	+-	+	dura	1	lisa-bril.			
	-	+	dura	2				
	-	+	dura	4				
	-	+	dura	5				
1,2-Dimetilbenzeno	+-	+	dura	1	lisa-bril.			
	+-	+-	mole-	2				
	+-	-	mole	4				
	+-	-	mole	4				
2-Metil-heptano + 1,2-dimetilbenzeno (2:1)	-	+	dura		lisa-bril.	OURO		
2-Metil-heptano + "White-spirit" (3:1)	-	+-	mole	4				
Amoníaco + Água (1v/v) (50%/50%)	+	---	mole-		lisa-bril.			
(40%/60%)	+	---	mole-					
(30%/70%)	+	---	mole-					
(20%/80%)	+-	---	mole-					
(15%/85%)	+-	---	mole-					
Saliva	-	+-	dura		lisa-bril.	PRATA		
2-Metil-heptano	-	+-	dura-					
"White-spirit"	-	-	mole	2				
1,2-Dimetilbenzeno	+	-	mole					
Amoníaco + Água (2:1)	-	++	dura+					

Tabela II  
Características das obras usadas  
para os testes qualitativos

### 2.2.2. Velocidade de fluxo

Estudou-se a variação da velocidade de fluxo, ao longo do dia, medindo o tempo de recolha de um volume não estipulado de saliva.

A velocidade de fluxo,  $v$ , vem dada pela expressão:

$$v = \frac{\text{volume de saliva recolhida}}{\text{tempo de recolha}}$$

A dispersão dos valores médios, em relação à velocidade de fluxo média ( $0.477 \pm 0.014$  ml), encontra-se representada, em função do tempo, na Figura 1. Como se pode observar à velocidade de fluxo da saliva não apresenta variação significativa; apenas se nota um ligeiro aumento a seguir às refeições e uma pequena diminuição ao fim da tarde. Todos os valores caem dentro da faixa de erro do método (4%).

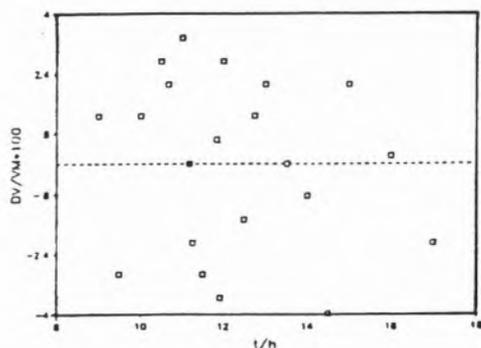


Figura 1  
Gráfico de dispersão da velocidade de fluxo -  $100 (\Delta V/V)$  vs  $t$ .

### 2.2.3. pH

O conhecimento do pH dos agentes de limpeza de obras de arte é importante, na medida em que muitos pigmentos são sensíveis (neste caso, sensibilidade é sinónimo de deterioração) a valores de pH que se afastem da neutralidade (a maioria dos pigmentos utilizados, bem como preparações e bolus, são soluções aquosas).

No caso particular da saliva, um problema que se põe, nestas determinações de pH, é a

diminuição do volume de dióxido de carbono dissolvido, logo após a recolha. Esta perda provoca um aumento do pH da saliva, pois o equilíbrio entre os iões hidrogenocarbonato e o dióxido de carbono, é perturbado [6].

### a) Resultados

Obtiveram-se 114 amostras de saliva, a partir de catorze dadores. O pH das amostras foi medido directamente, usando um eléctrodo combinado EA 156, acoplado a um medidor de pH Crison 501. Estabeleceu-se a Tabela 3. A partir destas amostras, efectuou-se, também, um estudo da variação do pH da saliva ao longo do tempo. Na Figura 2, apresentam-se alguns exemplos das variações obtidas. A curva 1 representa os casos mais frequentes (cerca de 70% do total de amostras): um acréscimo dos valores do pH, ao longo do tempo. No entanto, houve casos (cerca de 7%), em que se verificou o contrário, ou seja, o pH diminuiu ao longo do tempo (curva 2). Para outras salivas (que representam 6% do total), o pH manteve-se ao longo de uma a duas horas (curva 3).

Possivelmente, todas estas variações de pH também ocorrem nas superfícies limpas com saliva. Dai que não se tenha recorrido ao método de recolha de saliva sob óleo [9], para evitar o aumento de pH, já que se pretendeu uma análise da saliva tal como é utilizada pelo conservador.

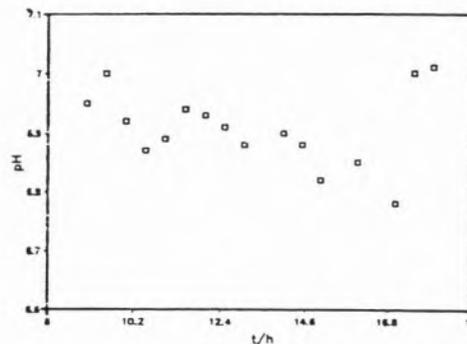


Figura 2  
Variação do pH da saliva ao longo do tempo

NÚMERO DE INDIVÍDUOS	IDADE (anos)	ZONA DE VARIACÃO	pH MÉDIO $\pm$ $\sigma$
14	23-27	5.67-7.84	6.942 $\pm$ 0.327

Tabela III  
pH da saliva

Estudou-se, ainda, a variação do pH ao longo do dia, para um só indivíduo. Como se pode observar, a partir do gráfico da Figura 3, a variação não é muito significativa; nota-se um ligeiro acréscimo logo após as refeições e um aumento mais acentuado, no final da tarde.

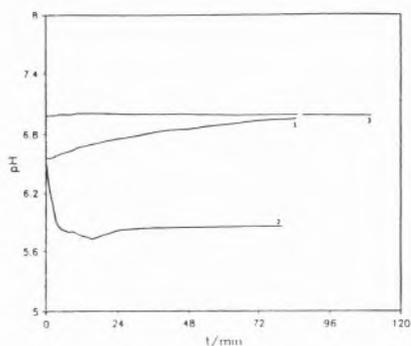


Figura 3  
Variação diurna do pH da saliva

#### 2.2.4. Capacidade tampão

O estudo da capacidade tampão da saliva permitiu testar a resistência de uma camada cromática, limpa com saliva, ao ataque de agentes ácidos ou alcalinos, que, normalmente, se aplicam para evitar a proliferação de microrganismos e para diminuir a humificação causada pela saliva.

#### a) Material e métodos

Procedeu-se à recolha de 3 ml de saliva e mediu-se o pH, à medida que se foram adicionando alíquotas (0.1 ml) de uma solução 0.02 M de ácido acético.

As diálises foram efectuadas a frio (8°C) e com agitação contínua, utilizando 3 ml de saliva e 500 ml de água bidestilada ou cloreto de sódio isotónico. Mudaram-se as soluções

de diálise, a cada meia-hora, recolhendo cinco alíquotas de 2 ml e medindo o pH. Considerou-se o final da diálise quando aqueles valores igualaram o inicial.

A capacidade tampão da saliva dialisada (S.D., no gráfico), da água bidestilada e do cloreto de sódio isotónico, foi calculada do mesmo modo que para a saliva normal.

#### b) Resultados

A partir do gráfico da Figura 4, pode verificar-se que a saliva (curva 1) constitui um tampão efectivo - o seu pH varia de 6.875  $\pm$  0.088, sem adição de ácido, até 4.791  $\pm$  0.169, após se terem adicionado 2 ml de ácido acético e a sua capacidade tampão,  $\beta$ , é igual a 1.8 $\times$ 10<sup>5</sup>. Esta propriedade confere-lhe uma grande resistência às variações de pH, provocadas por outros agentes sobre ela aplicados. No entanto, esta capacidade tampão da saliva possibilita o desenvolvimento de microrganismos na superfície da obra (na saliva incubada, durante dez dias, desenvolveram-se *Aspergillus* e *Penicillium* sp.).

A diálise (que remove os iões da saliva, em especial os hidrogenocarbonatos e os fosfatos) afecta, em grande extensão (curva 2), a capacidade tampão da saliva ( $\beta$  diminui para 1.0 $\times$ 10<sup>-6</sup>), aproximando-a da da água bidestilada (curva 4; pH inicial=6.973-0.031; pH final=3.531  $\pm$  0.039).

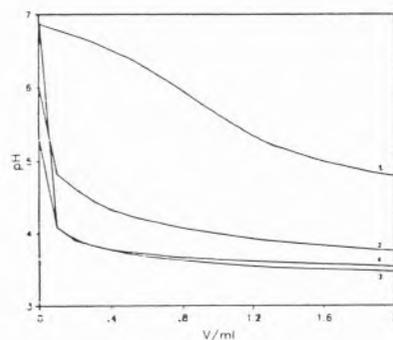


Figura 4  
Capacidade tampão:  
1 - da saliva normal  
2 - da saliva dialisada em NaCl 0.154 M.  
3 - do NaCl 0.154 M  
4 - da água bidestilada

### 2.3. Separação de enzimas da saliva

O mecanismo da acção de limpeza, apresentada pela saliva, pode ser explicado tendo em conta a hipótese das duas etapas seguintes [3]:

#### 1ª Acção enzimática

Os enzimas salivares [8,10,11] catalisam as reacções, que permitem tornar solúveis em água alguns constituintes das poeiras e da sujidade.

#### 2ª Acção de lavagem

A água, como principal componente da saliva, arrasta as substâncias que nela se tornaram solúveis.

É possível apontarem-se alguns factos, que contribuem para a confirmação desta hipótese, nomeadamente:

(i) A água - destilada ou bidestilada - não apresenta o mesmo tipo de acção que a saliva [3].

(ii) A batata e o miolo de pão (ambos contendo amilase) têm sido utilizados na limpeza de pinturas a óleo e perga, minhos, respectivamente.

(iii) As preparações enzimáticas - de amilase, lipase, proteinase, caseína, etc. - são utilizadas na remoção de gorduras, colas de origem animal, impressões digitais e manchas de mildio [12].

#### 2.3.1. Material e métodos

##### a) Cromatografia de troca iónica

- Coluna 1 (0.7×12 cm)

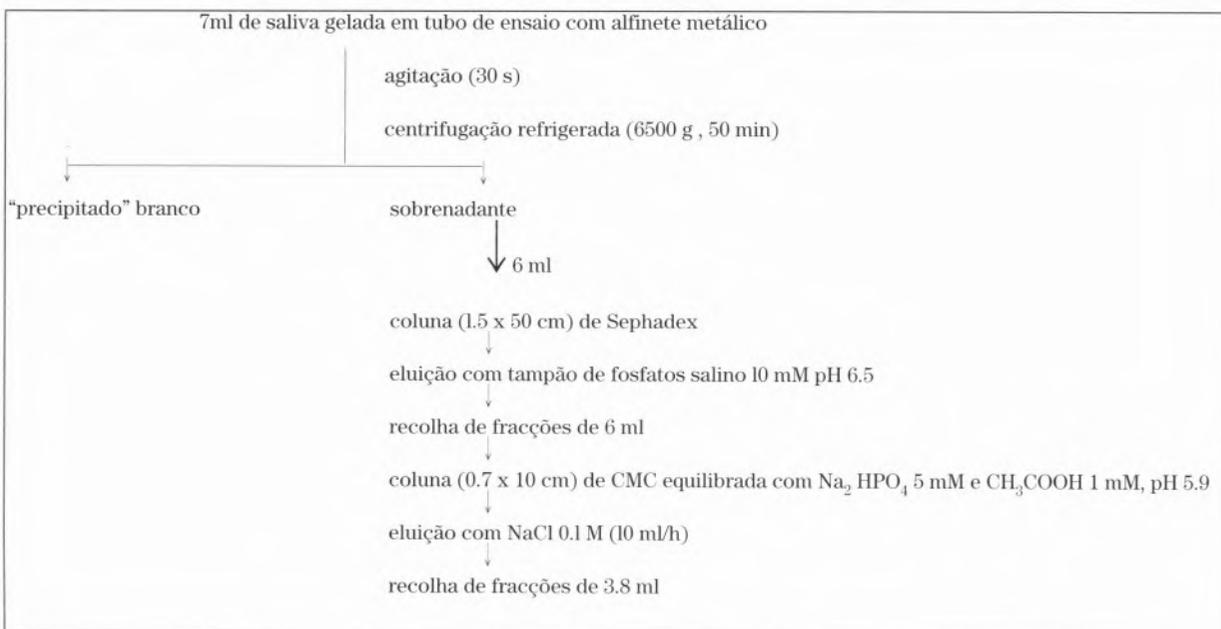
Recolheram-se 6 ml de saliva e dialisaram-se contra o cloreto de sódio, até metade do volume inicial. Aplicaram-se os 3 ml de saliva concentrada, à coluna de carboximetilcelulose (Sigma, Preswollen, Capacidade de troca iónica=1.0meq/g peso seco), previamente equilibrada com uma solução de hidrogenofosfato de sódio, 5 mM e ácido acético 1 mM, pH 5.9. Obtiveram-se extratos de 3.8 ml, usando uma solução 0.1 M de cloreto de sódio. A velocidade de eluição foi da ordem de 7 ml/h.

- Coluna 2 (2.5×10 cm)

Procedeu-se da mesma forma que para a coluna 1, mas a velocidade de eluição foi aumentada para 45 ml/h.

##### b) Filtração em gel

Aplicaram-se 3 ml de saliva dialisada contra o cloreto de sódio, na coluna de Sephadex G-200 (Pharmacia, Volume do leito / g de gel sêco=30-40 ml). Obtiveram-se extratos de 6 ml, eluídos com tampão de fosfatos salino, 10 mM, pH 6.5, a uma velocidade de 20 ml/h.



c) Filtração em gel + Cromatografia de troca iónica

A realização deste conjunto de técnicas obedeceu ao esquema da página anterior [8,13]:

2.4. Testes com os extratos enzimáticos

Realizaram-se os testes de solubilidade e resistência (descritos em 2.1.1), para os extratos enzimáticos anteriormente obtidos. Estes testes foram efectuados sobre uma única peça - uma moldura em talha dourada, do século XVIII, coberta de poeiras e sujidade, em que abundavam os excrementos de mosca - e os resultados foram os apresentados na Tabela 4.

De entre os extratos testados, os que se encontram na Tabela 5, têm resultados coincidentes com os da saliva. Para a de terminação da actividade amilásica destes extratos, recorreu-se a um método iodométrico, tipo Caraway [3,10,14]. Neste método, a activi-

dade catalítica da  $\alpha$ -amilase é determinada pela medida colorimétrica da quantidade de amido hidrolisado em 7 min 30 s, a 37°C, para um dado volume de soro, urina ou saliva [10]. A actividade da  $\alpha$ -amilase, em unidades Caraway (Cu)/100 ml, vem dada por:

$$\text{Activ} = \frac{A_{660}(\text{controlo}) - A_{660}(\text{dosagem})}{A_{660}(\text{controlo})} \times 800$$

A unidade Caraway é aproximadamente igual à unidade Somogyi (Su), sendo uma unidade Somogyi/100ml equivalente a 1.85 unidades internacionais (Iu) / 1 [14].

A partir da Tabela 5, pode verificar-se que:

- (i) Todos os extratos com resultados coincidentes com os da saliva, com excepção de 11.FG+TI, possuem actividade amilásica.
- (ii) As fracções 5.C2, 4.FG+TI e 9.FG+TI, cujos resultados do teste de abrasão se afastam ligeiramente dos da saliva, apresentam uma actividade amilásica muito inferior à dos restantes.
- (iii) Os extratos obtidos por filtração em gel+cromatografia de troca iónica, ou não têm actividade amilásica (caso de 11.FG+TI), ou é muito baixa (4.FG+TI e 9.FG+TI).
- (iv) Os extratos 4.C1 e 7.C2 possuem uma actividade amilásica superior à da saliva, o que pode indicar que o enzima se encontra presente em maior concentração (porque foi separado ou por estar mais activo).

EXTRATO	T.GOTA	T.ABRASÃO	T.AGULHA
Saliva	-	+	dura
1.C1	+-	-	dura-
2.C1	+	-	dura-
3.C1	-	-	dura
4.C1	-	+-	dura
5.C1	+-	+-	dura-
6.C1	-	+-	dura-
1.C2	+-	+-	mole+
2.C2	+-	+-	dura-
3.C2	-	+-	dura-
4.C2	+-	--	mole+
5.C2	-	+-	dura
6.C2	+-	+-	dura
7.C2	-	+	mole
8.C2	+	-	mole-
9.C2	+	+-	mole
10.C2	+-	+-	mole+
1FG+TI	+-	-	dura-
2FG+TI	+-	-	dura-
3FG+TI	+-	-	mole+
4FG+TI	-	+-	dura
5FG+TI	-	+-	dura
6FG+TI	+-	-	mole
7FG+TI	+	--	mole+
8FG+TI	-	-	mole
9FG+TI	-	+-	dura
10FG+TI	-	+-	dura-
11FG+TI	-	+	dura
12FG+TI	+-	+	mole+

Tabela 4

Resultados dos testes de solubilidade e de resistência para os extractos enzimáticos.  
T = Teste, C1 = Coluna 1; C2 = Coluna 2;  
FG+TI = Filtração em gel + Cromatografia de troca iónica

3. CONCLUSÕES

A análise comparada da acção da saliva, com a dos agentes normalmente utilizados, para a limpeza de poeiras e sujidade, em obras de arte, leva a concluir que esta constitui o melhor agente de limpeza, visto que permite a remoção daquelas substâncias, sem degradar o objecto em questão [3].

A acção da saliva consiste na remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos, aglutinados por gorduras, sem levantamento das camadas

EXTRATO	A <sub>660</sub>		ATIVIDADE AMILÁSICA (Iu/100ml)
	Controle	Dosagem	
Saliva	0.034	0.046	126.617
3.C1	0.328	0.057	122.281
4.C1	0.330	0.045	127.018
5.C2	0.319	0.048	125.730
7.C2	0.336	0.042	129.500
4FG+TI	0.303	0.293	4.885
9FG+TI	0.306	0.289	8.222
11FG+TI	0.307	0.313	

Tabela 5

Actividade amilásica dos extratos com resultados idênticos aos da saliva

friáveis (sejam de ouro, prata ou pintura). Estas verificações baseiam-se nos testes qualitativos efectuados, a que estão inerentes os erros de observação [3,4].

Com base nos resultados das técnicas cromatográficas e dos testes realizados com os extratos enzimáticos, é possível concluir que é a  $\alpha$ -amilase (todos os extratos com resultados coincidentes com os da saliva, apresentam actividade amilásica) que se encontra mais directamente envolvida [3].

## REFERÊNCIAS

- [1] H. POINCARÉ, *La Valeur de la Science*, Paris, Flammarion, 1920, p. 25.
- [2] R.H. MARLNISSSEN - *Degradation, Conservation et Restauration de l'Oeuvre d'Art*, Tome I, Bruxelles, Arca de, 1967.
- [3] P.M.S., ROMÃO, - *Estudo das Propriedades da Saliva na Recuperação de Obras de Arte*. Relatório de estágio, Faculdade de Ciências de Lisboa, 1986.

- [4] L. MASSCHELEIN-KLEINER, *Les Solvants*. Cours de Conservation-2, Bruxelles, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 1981.
- [5] L. MOSS-SALENTJN, M. HENDRICKS-KLYNERT, *Dental and Oral Tissues*, Philadelphia, Lea and Fabiger, 1985.
- [6] G.N. JENKINS, *The Physiology and Biochemistry of the Mouth*, 4th ed., Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1978.
- [7] D.K. MASON, D.M. CHISHOLM, *Salivary Glands in Health and Disease*, London, W.B. Saunders, 1975.
- [8] W.R. DEN TANDT, J. JAEKEN, *Clin. Chim. Acta*, **97**, 19, 1979.
- [9] W.G. SHAPER, M.K. HINE, *Tratado de Patologia Bucal*, Trad. da 4.<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, Interamericana, 1985.
- [10] E.M.S. CAMPOS, *Métodos de Determinação da Actividade Amilásica*. Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1980.
- [11] R. MENGUY, Y.F. MASTERS, L., DESBAILLETS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **134**, 1020, 1970.
- [12] J. FARKAS, *Múseumi Mètárgyvédélem* 1982, **10**, 137, 1984.
- [13] M. BOEHMM-TRUITT, E. HARRISON, R.O. WOLF, A.L., NOTKINS, *Anal. Biochem.*, **85**, 476, 1978.
- [14] W.B. SALT, S. SCHENKER, *Med.*, **55** (4), 269, 1976.

## ABSTRACT

In this work, saliva's effect was studied on some sculptures from the 18th century and the results of the qualitative tests were compared to those from other cleaning agents, which are used in conservation and restoration.

A two step mechanism hypothesis:

(i) enzymatic action;

(ii) washing action, was adopted and several separations of saliva enzymes were performed, by application of ionic exchange chromatography and gel filtration.

The results of the qualitative tests for the enzymatic fractions have allowed to advance the hypothesis that  $\alpha$ -amylase is the main responsible for saliva's cleaning action.



### Nota do Coordenador de Edição

Completa-se com este número a 1.<sup>a</sup> série da *Revista Portuguesa de Química*, iniciada por Herculano de Carvalho em 1958\*. Motivos vários levaram a que a sua edição se fizesse apenas agora, com vários anos de atraso. A Direcção da SPQ lamenta o sucedido, e apresenta as suas desculpas aos sócios e aos autores afectados, alguns dos quais desistiram entretanto de publicar os seus artigos. Recorda-se que a 2.<sup>a</sup> série da *Revista Portuguesa de Química*, iniciada em 1994, tem vindo a publicar-se regularmente, saindo este ano o n.º 4.

Lisboa, Dezembro de 1997

M. N. Berberan e Santos

\* Para a cronologia completa das publicações periódicas da SPQ veja-se a notícia em *Química* **61** (1996) 5

