



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



XI Anno - n.º 2

1936





ÓRGÃO DA  
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE — XI ANO  
N.º 2 — ABRIL A JUNHO — 1936

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Eng. J. J. FERREIRA DA SILVA

TIP. DA ENCICLOPÉDIA PORTUGUÊSA, LIM.ª  
R. Cândido dos Reis, 47 e 49  
PÓRTO

# SUMÁRIO DO N.º 2

(ABRIL A JUNHO DE 1936)

---

ALBERTO LEITE RODRIGUES (Eng.º) — A indústria química nas colónias — Elementos colhidos no cruzeiro de férias. . . . .	67
A. C. CORREIA DA SILVA e J. Roiz DIONÍSIO (Drs.) — O valor higiénico do leite e a sua determinação pela análise química . . . . .	78
CHARLES LEPIERRE (Prof.) — Considerações acêrca de análises de sardinhas frescas — Água e gordura . . . . .	90
A. HERCULANO DE CARVALHO (Eng.º) — O doseamento do flúor — Aplica- ções a águas minerais portuguesas. . . . .	99
A. BEYER (Dr. Eng.º) — As possibilidades da Indústria Química em Portugal	118
<i>REVISTA DAS REVISTAS.</i> . . . .	126
<i>INFORMAÇÕES.</i> . . . .	131
<i>SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA</i>	
Actas das sessões . . . . .	132
Biblioteca . . . . .	138

# A indústria química nas colónias—Elementos colhidos no cruzeiro de férias<sup>(\*)</sup>

PELO

*Eng.º Alberto Leite Rodrigues*

Assistente da Faculdade de Ciências do Porto

A Ex.<sup>ma</sup> Câmara do Pôrto, no intuito de facilitar a visita às nossas Colónias a estudantes da nossa Universidade, resolveu subsidiar as despesas de viagem a dois alunos, custeando as passagens. Quis o acaso que eu fôsse concorrente ao prémio oferecido e o acaso quis ainda que eu fôsse um dos premiados. Á Ex.<sup>ma</sup> Câmara do Pôrto e seu Ilustre Presidente, Ex.<sup>mo</sup> Snr. Dr. Alfredo de Magalhães, deixo exarados os meus mais sinceros agradecimentos pela oportunidade que me ofereceram de conhecer o nosso Império Colonial com as suas necessidades e as suas realizações.

A viagem em que tomei parte foi organizada pela Direcção da revista «O Mundo Português» e intitulou-se «Cruzeiro de Férias às Colónias». A viagem teve início em 10/8/935 e terminou em 3/10/935. As colónias visitadas foram as da costa ocidental de África, isto é, Cabo-Verde, Guiné, S. Tomé e Príncipe, Angola e ainda a ilha adjacente Madeira. As cidades visitadas foram:

Mindelo .....	(Cabo-Verde — Ilha de S. Vicente)
Praia .....	( » — Ilha de S. Tiago)
Bissau .....	(Guiné)
Bolama .....	( » )
S. Tomé .....	
Príncipe .....	( » )

---

(\*) Relato feito à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo do Pôrto) em sessão de 5 de Fevereiro de 1936.

Luanda .....	(Angola)
Lobito .....	( » )
Benguela.....	( » )
Novo Redondo .	( » )
Porto Amboim .	( » )
Mossâmedes .....	( » )
Nova Lisboa.....	( » )
Funchal .....	(Madeira)

Como leigo em assuntos coloniais, confesso que esta viagem foi para mim uma revelação, porquanto não vi o que julguei ver e, em contra-partida, vi o que não julguei ver. Assim, deixando de parte as questões económicas, de civilização, de regimen monetário, de ensino, de posição geográfica, de assistência moral e sanitária ao indígena, para estudar só o progresso industrial, confesso que nunca julguei encontrar em algumas indústrias coloniais o desenvolvimento científico que observei. Se algumas indústrias não apresentam ainda êsse desenvolvimento que seria para desejar, outras indústrias estão organizadas segundo os processos da técnica moderna e são seguidas com os dados científicos obtidos nos laboratórios.

As indústrias a que me vou referir são algumas das mais importantes de S. Tomé, Príncipe e Angola, por serem estas as Colónias onde o tempo de estadia me permitiu um maior estudo. De facto, o tempo de estadia em Cabo-Verde (2 dias), na Guiné (2 dias) e no Funchal (dia e meio) não permitiu um leve estudo. Pelo que respeita a Cabo-Verde, se apontasse as impressões colhidas nas duas Ilhas visitadas — S. Vicente e S. Tiago —, essas impressões seriam erradas para o conjunto do arquipélago atendendo a que cada ilha tem o seu aspecto um tanto diferente. Duma maneira geral o arquipélago é pobre e tem sido um pouco abandonado. A sua pobreza resulta do clima que é pobre em chuvas, o que acarreta uma agricultura rudimentar e pouco extensa. A falta de água consequência da falta de chuva faz-se sentir especialmente em S. Vicente onde se consome água vinda da ilha de S. Antão que lhe fica fronteira. O aspecto de S. Vicente é deveras impressionante devido à pobreza de vegetação. Se não fôsse o seu magnífico porto natural, a sua população seria diminuta. A sua população tende agora a diminuir em virtude de termos deixado que

a navegação procurasse outros portos — Las Palmas e Dakar — que se desenvolveram com o fim de seguirem as necessidades da navegação. O porto de S. Vicente, dominado pela famosa cabeça de Nelson, encontra-se num estado pouco melhor do que se encontrava quando da descoberta. S. Tiago, ilha onde está instalada a capital do arquipélago — Praia —, tem um aspecto um tanto superior porque possui vales férteis onde se faz a cultura. Na Guiné só tivemos o tempo necessário para visitas ao interior onde admiramos a vegetação luxuriante. As impressões colhidas durante dia e meio no Funchal não podiam ser naturalmente colhidas na apreciação das indústrias locais visto que o tempo foi pouco para apreciar a maravilhosa pérola do Atlântico na sua beleza que não esquece.

As principais indústrias de S. Tomé e Príncipe são as do café, cacau, óleo de palma e açúcar. Em Angola além destas indústrias, há a considerar as de exploração mineira (diamantes e cobre), de exploração de oleaginosas, do tabaco, conserveira, etc.

O clima das ilhas de S. Tomé e Príncipe faz com que o café e o cacau nelas produzido sejam duma qualidade muito apreciada. É interessante notar que o grande desenvolvimento destas ilhas se deve, quasi exclusivamente, à iniciativa dos particulares. As ilhas estão divididas em roças (quintas) que, na sua maior parte, são modelos. Cada roça dispõe de tudo o que é materialmente indispensável à vida de todas as pessoas que nela trabalham e, assim, cada roça possui casas de habitação para os trabalhadores negros contratados, um hospital modelar, casa de habitação dos dirigentes e as construções de carácter industrial e agrícola. A hospitalidade nestas ilhas excede tudo o que de bom se pode esperar; assim, nunca esquecerei a mais que hospitaleira recepção que nos fizeram ao chegar a S. Tomé e o trato mais que amigo com que na roça Boa-Entrada nos receberam.

Dou a seguir umas leves notas sobre as indústrias de S. Tomé, Príncipe e Angola fazendo preceder sempre umas notas relativas à cultura.

## CAFÉ

O café é o fruto fornecido por arbustos pertencentes à família das Rubiáceas-cafêzeiras. O porte destes arbustos é de dois metros.

A sua cultura requiere cuidados especiais visto que, embora seja uma planta tropical, não pode receber a incidência directa do Sol, pelo que a sua cultura se efectua em floresta virgem desbravada onde se mantiveram as árvores de alto porte. O fruto, que é de início verde, passa em seguida a vermelho e torna-se, quando maduro, vermelho-carregado. O fruto inteiro sêco chama-se «café em cereja» e contém dois grãos; estes grãos, uma vez retirada a casca que os envolve, constituem o que pròpriamente se designa por «café». O fruto, quando maduro, é colhido à mão e transportado para a fábrica em vagonetas ou em cestos pelos trabalhadores. Estende-se em camadas pouco espessas e mexe-se repetidas vezes, para secar. Sofre, depois de bem sêco, um tratamento mecânico mais ou menos eficaz, conforme as instalações, com o fim de retirar o grão da casca. Por último procede-se a uma escolha feita manualmente, consistindo na retirada dos grãos partidos, dos grãos imperfeitos e de alguma casca. O grão limpo, resultante da escolha, é novamente posto a secar e depois é ensacado para a exportação. Durante a secagem podem dar-se alterações devidas a fermentações, principalmente se o café é colhido em época de chuvas:— estas fermentações alteram muito, por vezes, o gôsto do café que então se apresenta esbranquiçado, com um cheiro forte e fácil de esmagar por simples pressão dos dedos.

## CACAU

O cacau é o fruto de árvores e arbustos pertencentes à família das Malváceas-bytneriáceas. A sua cultura, como a do café, faz-se em floresta virgem desbravada na qual se conservaram as árvores de alto porte. O fruto tem por dimensões aproximadas: 15 a 25 cm. de comprimento por 6 a 10 cm. de largura. A còr passa sucessivamente por verde, amarelo-esverdeada e amarelo-avermelhada. No interior do fruto dispõe-se, em filas, os grão de cacau, separados por uma pulpa gelatinosa de sabor ácido e todos ligados a uma placenta comum situada na parte central. Os grãos têm por dimensões aproximadas 2 a 4 cm. por 1 a 3 cm. Cada fruto contém de 25 a 40 grãos. A pulpa ácida é apreciada como refrêscos, mas não é, de verdade, muito saborosa. A exuberância é de tal ordem, que em quási tódas as árvores nascem frutos dos troncos. Os frutos



colhem-se à mão e deixam-se no chão, alguns dias, para completarem a maturação. Parte-se então o envólucro exterior e separam-se os grãos com o auxílio dum espêto. Os grãos com a pulpa aderente são sêcos lentamente sob hangares, tendo o cuidado de os colocar em camada pouco espessa e de os mexer repetidas vezes. Acaba-se a secagem completa ao Sol. Os secadores mais usados são do tipo americano ou do tipo português e caracterizam-se pela facilidade com que são recolhidos sob os hangares; se acaso começa a chover, os trabalhadores munidos de bambús empurram, em poucos minutos, os secadores para debaixo dos hangares. Após a secagem procede-se à fermentação que tem por fim desembaraçar o grão da pulpa e doutras matérias orgânicas fàcilmente alteráveis que, portanto, prejudicariam a conservação do grão. Para esta operação dispõe-se o grão em camadas espessas: — a massa aquece e desenvolve-se um cheiro forte mas agradável. A operação dá-se por terminada quando o grão adquiriu certa côr castanho-carregada. Por vezes empregam-se (S. Tomé-Roça Boa-Entrada) estufas para se operar a fermentação a determinada temperatura: — assim se obtem um produto de características determinadas e constantes. Após fermentação seca-se ao Sol e ensaca-se para exportação.

## ÓLEO DE PALMA

A palmeira cultivada com o fim de extracção de óleo é a «*Elaeis Guineensis*». A cultura executa-se como segue: As sementes seleccionadas tratam-se por água a 40°-50° C. durante 15 dias para decompor o óleo que dificultaria a entrada da água para a semente e ainda com o fim de produzir o calor necessário para a germinação. Limpam-se as sementes e semeiam-se em alfobres em terrenos, de preferência, arenosos. Quando as plantas têm 3 a 4 fôlhas, o que demora cêrca de um mês, são transportadas para viveiros deixando-se um intervalo de 1/2 metro entre cada uma. Quando atingem certo desenvolvimento, após cêrca de um ano, plantam-se nos locais definitivos em covas de 0,50 por 0,50 m. Emquanto são novas regam-se periódicamente. A produção regular só começa a partir da idade dos 6 anos, sendo os cachos produzidos quando mais novas de pequenos pêso e volume, comquanto numerosos. O máximo de produção obtem-se entre os 10 e 15 anos de idade. Após

20 anos de idade a produção diminui e a exploração torna-se pouco rendosa. A palmeira no seu pleno desenvolvimento atinge 10 metros de altura e produz cachos com o pêso aproximado de 40 Klgs. Os cachos dão frutos designados por «dem-dem», semelhantes a castanhas, de côr alaranjada, quando maduros. O fruto é constituído por um caroço envolvido por um pericarpo cujo pêso oscila entre 40 % a 70 % do pêso do fruto e que contém o óleo de palma. O caroço tem interiormente uma amendoa chamada «coconote» de onde se extrai o «óleo de palmiste».

Em regra há duas colheitas por ano sendo a mais abundante a da época das chuvas. Quando o fruto está maduro cortam-se os cachos com o auxílio de machadinhas. Êste trabalho é executado por trabalhadores que sobem às árvores com grande facilidade: — os trepeiros. Em S. Tomé não cheguei a notar em que lugares se dava preferência à plantação da palmeira, visto tê-las encontrado em mistura com outras culturas. Em Angola a palmeira cultivava-se em cultura intensiva nos palmares e cultivava-se ainda em grande escala junto com outras culturas, como por exemplo, nas plantações de cana de açúcar. Na Fazenda Tentativa as ruas são ornamentadas com palmeiras e novas plantações aí se fazem plantando as palmeiras distanciadas de 10 metros, distância adoptada para o seu bom desenvolvimento. Visitei duas fábricas de óleo de palma: uma em S. Tomé (Roça Boa-Entrada) e outra em Angola (Fazenda Tentativa): — fiquei surpreendido com o desenvolvimento que encontrei. A Fazenda Tentativa possui uma fábrica Krupp, sendo o processo de extracção como segue: — Desgranam-se os cachos em crú ou depois de cozidos em auto-clave durante 40 minutos, e a uma pressão de 2 Klgs/cm<sup>2</sup>. Os frutos cozidos seguem para o despulador que lhes retira a pulpa com as suas facas e com o auxílio de água e vapor a 2 Klgs/cm<sup>2</sup>. Descarrega-se o todo para uma prensa hidráulica onde se faz actuar uma pressão de 300 Klgs/cm<sup>2</sup>. Da prensa escorre o óleo de palma misturado com água e dela são retirados blocos que serão tratados oportunamente. O óleo misturado com água segue para um tanque de aquecimento e daí para tanques onde ferve. Depois de filtrado é levado à ebulição durante 10 minutos e separado da água. Segue então para tanques de decantação e daí para os barris, depois de ter atravessado um centrífugador. Os blocos são tratados num aparelho que separa os

caroços, deixando-os limpos e secos. Os caroços seguem para uma britadeira onde são partidos. A massa obtida segue para outro aparelho que separa o miolo (coconote) da casca. O miolo é exportado assim. Os cachos desgranados, as empelas das palmeiras e o bagaço dos caroços são empregados, em substituição do carvão, no aquecimento das caldeiras. A casca do coconote emprega-se ainda para o aquecimento das locomotivas. A produção de óleo de palma tende a diminuir em virtude das pragas de gafanhotos que tem invadido Angola. Os estragos produzidos são de tal ordem que grande número de palmeiras necessita de dois anos para voltar à produção normal; outras não resistiram e morreram.

## AÇÚCAR

A «cana» é uma gramínea de caule fibroso que atinge, por vezes, 5 metros de altura. O tempo necessário para completo desenvolvimento varia de 5 a 8 meses e o tempo necessário para completa maturação varia de 15 a 18 meses. O caule tem 5 a 7 cm. de diâmetro e contém, na maturidade, uma seiva que tem cerca de 80% do seu peso e encerra 18 a 21% de açúcar. Em Angola visitei plantações de açúcar na Fazenda Tentativa (Dande) e no Cassequel (Lobito). O modo de cultura que vou descrever é o adoptado na Fazenda Tentativa. Os terrenos destinados à cultura são limpos dos arbustos e lavrados mecânicamente. Esmagam-se os torrões e procede-se ao nivelamento e divisão dos talhões separados por ruas de 10 metros de largura. A superfície destes talhões varia de 4 a 8 hectares. Procede-se à abertura das valas para irrigação e das valas para o cultivo. As valas de cultivo tem por dimensões 0,50 por 0,30 metros e são espaçadas de 2,50 metros. Nestes rēgos semeiam-se os roletes de canas espaçados de 1,25 metros entre si. Passados 15 a 30 dias nascem os rebentos que, durante a sua infância, necessitam cuidados especiais de limpeza de ervas e de rega. Para facilitar a entrada do ar e do Sol e, portanto, para facilitar a maturação, desfolham-se as canas à medida do seu crescimento. A plantação mantém-se rendosa até o 40.º ou 50.º ano sendo, ao fim deste tempo, arrancadas as rocas. O terreno deixa-se um ano em repouso e depois procede-se a nova plantação. Quando maduras, as canas são cortadas e transportadas em vago-

netas apara fábrica. A Fazenda Tentativa dispõe de máquinas aperfeiçoadas para a lavoura, compreendendo cada trem de lavoura: duas locomóveis, uma charrua de balanço e um destorrador de discos. Para o transporte da cana dispõe de 40 klm. de linha fixa, 10 klm. de linha portátil e de seis locomotivas.

As fábricas de açúcar que visitei em Angola no Dande e no Lobito são modelares e de grande importância. Em ambas as fábricas há laboratórios bem apetrechados e todo o trabalho é feito cientificamente, isto é, segundo os dados fornecidos pelos laboratórios. Vou descrever o processo de extracção, como se realiza na Fazenda Tentativa. As operações fundamentais na extracção do açúcar são: preparação da garapa, evaporação e cristalização.

### **Preparação da garapa**

As canas, depois de pesadas, seguem por um transportador para um *engenho* onde primeiro são cortadas em troços de 0,30 metros por meio duma máquina de navalhas; seguem para os primeiros rolos, daí para os desfibradores (esta operação torna a casca em melhores condições de extracção dos sucos) e por último para mais secções de rolos. O bagaço segue directamente para a alimentação das caldeiras e o suco segue por caleiras para depósitos depois de previamente filtrado. O engenho da Fazenda Tentativa é accionado por um motor de 500 H.P. e pode tratar 750 toneladas de canas por 24 horas. O suco, agora denominado *garapa*, logo que entra na fábrica, vindo dos depósitos, é submetido a uma *sulfitação* por meio do anidrido sulfuroso obtido queimando enxôfre em fornos especiais. Esta operação, que tem por fim esterilizar e clarificar as garapas, dura de 15 a 20 minutos. Após a sulfitação procede-se imediatamente à *calagem* com o fim de evitar a hidrólise visto que o anidrido sulfuroso aumentou a acidez da garapa que, por sua natureza, já é ácida. A calagem realiza-se em tanques e emprega-se o leite de cal. Na fábrica emprega-se este tratamento a frio, motivo por que a defecação (separação das impurezas por meio da cal) não seria perfeita se se não fizesse o tratamento que se segue: As garapas tratadas pela cal atravessam, no trajecto para as defecadoras, três aparelhos de aquecimento onde se atinge a temperatura de 90 °C. Nas defecadoras abre-se o vapor directo

até à ebulição (98°-100°) e fecha-se em seguida; deixa-se em repouso durante uma hora: — as garapas limpas sobrenadam e as impurezas depositam-se. Decantam-se as garapas limpas e filtram-se por filtros-prensa.

### Evaporação

As garapas a concentrar contêm 80 a 85% de água. A evaporação desta água, para a obtenção dos *xaropes*, faz-se em aparelhos de triplo efeito aquecidos por vapor de escape das máquinas. A concentração efectua-se simultâneamente nas três colunas, entrando na primeira a garapa com 8 a 11° Baumé e saindo da terceira com 28° Baumé. Os xaropes são depois concentrados em tachos de vácuo até 45 a 50° Baumé.

### Cristalização

Uma vez atingida a concentração considerada, fecha-se o vácuo, eleva-se a temperatura a 85° c.: — produz-se a cristalização. Injecta-se sucessivamente xarope ou melão até ao desenvolvimento de cristais e quási enchimento dos tachos. As massas cozidas descarregam-se para malaxeurs onde se conservam até completo arrefecimento. Depois de arrefecidas turbinam-se para separar os cristais do melão. Os cristais, constituindo o açúcar impuro designado por *rama*, passam-se por crivos e em seguida são ensacados para exportação para a Metrópole onde, em fábricas mais ou menos aperfeiçoadas, é refinado, isto é, tornado apto para o consumo. Os melões são aproveitados, só até certo teor, em sacarose. No Cassequel não há grande vantagem em levar muito longe êste aproveitamento visto que os melões são empregados para o fabrico do álcool.

Além destas indústrias outras há ainda a considerar — que representam um papel mais ou menos importante na indústria colonial: — assim passarei em revista as indústria que se seguem:

## INDÚSTRIA DO ÁLCOOL

No Cassequel os melões são submetidos a fermentação com fermentos seleccionados, cultivados na própria fábrica, e em seguida destilados com o fim da obtenção do álcool. A fábrica data de há

poucos anos e está montada segundo todos os requisitos da técnica moderna. A instalação é muitíssimo completa e permite chegar a um álcool com riqueza alcoólica superior a 98° G.L. O álcool fabricado é exclusivamente vendido em Angola, sendo a sua principal aplicação o fabrico da *alcoholina*, isto é, uma mistura de gasolina e álcool. A necessidade duma desidratação tão avançada, como a obtida, resulta de que só com concentrações superiores a 99,5° G.L. o álcool forma, com os óleos leves, mesmo com o petróleo, misturas homogéneas a qualquer temperatura e em quaisquer proporções. O emprêgo da alcoholina favorece, duma maneira notável, o fabrico do álcool e opera favoravelmente no orçamento da Colónia porque diminui a importação de óleos leves (gasolina). Deve, porém, dizer-se que o sistema de emprêgo de alcoholina tem poucos adeptos entre os proprietários e condutores de veículos de motores de explosão.

Em Luanda visitei três fábricas, respectivamente de tabaco, sabão e algodão hidrófilo. A fábrica de tabaco possui instalações modernas e é dum asseio irrepreensível, produzindo tabacos de diversas qualidades, que se podem classificar de bons. A fábrica de sabão possui instalações modernas e abastece em grande parte a Colónia. A fábrica de algodão hidrófilo possui instalações absolutamente modernas produzindo um produto de superior qualidade; a sua produção é tal, que pode abastecer Angola.

Por último tenho que me referir às oficinas do magnífico Caminho de Ferro de Benguela. As oficinas, duma notável vastidão, estão montadas na cidade de Nova Lisboa e estão apetrechadas com toda a moderna maquinaria indispensável para a reparação do material e ainda para a confecção de peças. O trajecto entre Lobito e Nova Lisboa foi feito em comboio desta Companhia. Devo dizer que o trajecto é longo mas que se faz com toda a comodidade.

Há nas Colónias visitadas outras indústrias de maior ou menor importância, mas o pouco tempo de estacionamento não permitiu que o meu estudo fôsse mais completo. A crise mundial faz-se sentir em grande escala, motivo por que algumas indústrias lutam com sérias dificuldades.

Do que passei rapidamente em revista se depreende que as nossas Colónias são ainda um potencial de riqueza que urge apro-

veitar. Algumas possibilidades não estão sequer estudadas como, por exemplo, as possibilidades de extracção mineira. Neste aspecto excluimos evidentemente a exploração dos diamantes da Lunda. Em Angola há minérios de cobre, carvão, petróleo, etc., mas os dados científicos são poucos. Acontece ainda qualquer coisa de confrangedor: — amiudadas vezes visitam Angola missões científicas estrangeiras enquanto que as missões científicas portuguesas que visitam Angola são poucas ou nenhuma. Assim, o que é nosso passa a ser mais conhecido por estrangeiros que, por vezes, acima do interesse científico, colocam o interesse económico.

Existe, pois, um problema de química-industrial e um problema mineiro. As possibilidades da indústria química em Portugal são sobejamente conhecidas, pois são tratadas com todo o desenvolvimento nas cadeiras de Química-Industrial, de Electro-Química e Electro-Metalurgia e de Economia Política na Faculdade de Engenharia. Porém a resolução do problema é absurda se se pretende unicamente resolver o problema da Metrópole e isto porque Portugal é uma unidade indestrutível formada de Portugal-Império Colonial Português. Assim, a resolução do problema químico-industrial só apresenta vantagens para a unidade considerada, quando conhecidas as possibilidades do Império Colonial Português, se resolver o problema em conjunto. É facto averiguado que este estado de coisas resulta dum facto extremamente simples mas que é verdadeiro e aliás não tem razão de ser. Esse facto é o seguinte: quando falamos em Portugal só nos lembramos, em geral, da Metrópole e omitimos todo o Império Colonial Português. Este facto ainda é mais curioso se nos lembrarmos de que, quando falamos em Inglaterra, o nosso espírito imediatamente liga regiões separadas por milhares de quilómetros e faz ideia duma unidade e do que essa unidade representa no Mundo. No dia em que, pela instrução, cada um de nós tiver uma ideia concreta do que é Portugal-Império Colonial Português passaremos a encarar os problemas com o aspecto de unidade porque esses problemas afectam de facto uma unidade. Só desta maneira se pode encarar o problema químico-industrial português. Este trabalho está naturalmente indicado para ser resolvido pela gente moça e estou convencido de que ela o resolverá.

# O valor higiênico do leite e a sua determinação pela análise química (\*)

## SUBSÍDIOS PARA O ESTUDO DO LEITE DO PÔRTO

POR

*A. C. Correia da Silva e J. Roiz Dionisio*

Assist. da Faculdade de Farmácia

Licenciado em Farmácia

Não pretendemos fazer o estudo completo dos leites consumidos no Pôrto, fornecendo elementos definitivos sobre o seu valor. Queremos principalmente — e este pequeno trabalho quasi não tem outro objectivo — publicar os resultados colhidos num certo número de análises de leites de consumo, feitas nos laboratórios da Faculdade de Farmácia, sob a direcção do Prof. Sr. Dr. Manuel Pinto.

Dos números, que são poucos, não seria lícito tirar conclusões definitivas sobre o valor dos leites consumidos nesta cidade. Tal trabalho, assente em análises feitas sobre um grande número de análises, necessitaria de um demorado e estreito estudo a que não nos propusemos. Na ideia de que há sempre alguma coisa de útil em trabalhos desta índole, foi que nos atrevemos a trazer a público estes resultados e, por tal motivo, os consideramos como um subsídio ao estudo do leite do Pôrto.

Quanto ao título, tem como razão o desejo de pôr em boa evidência a necessidade de adoptar em maior escala o critério bacteriológico na apreciação do valor e pureza dum leite, tentando demonstrar a pouca eficácia dos métodos químicos em tal avaliação ou, melhor dizendo, daqueles métodos aconselhados no «Método oficial para análise do leite.»

---

(\*) Comunicação feita à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo do Pôrto) em sessão de 11 de Março de 1936.



## TÉCNICA SEGUIDA

## I — ANÁLISE QUÍMICA

Conquanto os métodos seguidos neste estudo tenham sido aqueles que veem expostos nos «Métodos oficiais para a análise do leite», descrevê-los-emos resumidamente.

As amostras eram colhidas em vasilha bem limpa e adquiridas às vendedeiras de leite, em diversas zonas da cidade.

Quando não era possível fazer o exame, imediatamente após a colheita, as amostras permaneciam a baixa temperatura, na geladeira e tiradas daí unicamente para serem analisadas. Na contagem de bactérias, como adiante exporemos, procuravamos fazer as preparações tão cedo quanto possível, a fim de evitar possíveis alterações nos resultados.

Procedia-se a uma rigorosa agitação no momento do exame, com o fim de tornar a amostra mais homogênea, atendendo a que, durante a permanência do leite em repouso, a gordura se acumulava na parte superior.

As amostras eram então submetidas aos seguintes ensaios:

a) *Exame organoléptico*: determinação do aspecto, cor, cheiro e sabor.

b) *Reacção*: era determinada pelo papel de tornesol.

c) *Densidade*: determinada pelo lacto-densímetro de Quevenne, fazendo-se a correcção para a temperatura de 15°.

d) *Acidez*: Medida em 10 c. c. de leite adicionado de fenolftaleína, que se neutralizam com soluto decinormal de NaOH, até viragem.

Os resultados foram expressos em centímetros cúbicos de NaOH *N*, por litro.

e) *Gordura*: determinada pelo método ácido-butirométrico oficial. Empregamos o tubo de Gerber e operamos com 10 cc. de ácido sulfúrico de  $\delta = 1,82$  a 1,83, 11 cc. de leite e 1 cc. de álcool amílico.

f) *Resíduo seco* (directo) determinava-se pelo processo seguinte: medem-se 10 cc. de leite a analisar com pipeta aferida, e lançam-se em cápsulas de quartzo previamente calcinada e tarada. Adicionam-se algumas gotas de ácido acético diluído a 20 0/0 e,

# O valor higiênico do leite e a sua determinação pela análise química (\*)

## SUBSÍDIOS PARA O ESTUDO DO LEITE DO PÔRTO

POR

*A. C. Correia da Silva e J. Roiz Dionisio*

Assist. da Faculdade de Farmácia

Licenciado em Farmácia

Não pretendemos fazer o estudo completo dos leites consumidos no Pôrto, fornecendo elementos definitivos sobre o seu valor. Queremos principalmente — e este pequeno trabalho quasi não tem outro objectivo — publicar os resultados colhidos num certo número de análises de leites de consumo, feitas nos laboratórios da Faculdade de Farmácia, sob a direcção do Prof. Sr. Dr. Manuel Pinto.

Dos números, que são poucos, não seria lícito tirar conclusões definitivas sobre o valor dos leites consumidos nesta cidade. Tal trabalho, assente em análises feitas sobre um grande número de análises, necessitaria de um demorado e estreito estudo a que não nos propusemos. Na ideia de que há sempre alguma coisa de útil em trabalhos desta índole, foi que nos atrevemos a trazer a público estes resultados e, por tal motivo, os consideramos como um subsídio ao estudo do leite do Pôrto.

Quanto ao título, tem como razão o desejo de pôr em boa evidência a necessidade de adoptar em maior escala o critério bacteriológico na apreciação do valor e pureza dum leite, tentando demonstrar a pouca eficácia dos métodos químicos em tal avaliação ou, melhor dizendo, daqueles métodos aconselhados no «Método official para análise do leite.»

---

(\*) Comunicação feita à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo do Pôrto) em sessão de 11 de Março de 1936.

Sem receio de exagerar, podemos dizer que este método, mal conhecido no nosso país, é extremamente útil em estudos deste género. Conquanto os resultados finais, não possam ser comparados àqueles obtidos por outros processos, nomeadamente aos dos métodos de cultura, a sua relativa simplicidade e, sobretudo, a rapidez de execução, permitem uma imediata selecção, o que o torna muito útil na prática.

Admitidas certas restrições — leites pasteurizados, ou beneficiados por qualquer outro processo, e leites puros, com uma taxa microbiana muito baixa (circunstância infelizmente raríssima no nosso país), o processo de contagem de bactérias de Olav-Skar é um bom meio de distinção rápida entre bons e maus leites, sob o ponto de vista bacteriológico, e, se existe uma grande diferença, como acima afirmamos, entre os números obtidos pelos métodos de cultura sobre placas e os obtidos pelo Olav-Skar, não será difícil explicá-lo: este último inclui na contagem todas as bactérias encontradas, quer se trate de aeróbias ou anaeróbias; quer se trate de bactérias vivas ou mortas, ao passo que os métodos de contagem por cultura, unicamente consideram as bactérias aeróbias, vivas, cultivando à temperatura a que a cultura foi feita e no meio empregado, todas as mais sendo excluídas.

O método de Olav-Skar é um método de contagem directa e, resumidamente, pode ser exposto do seguinte modo:

Medem-se para um tubo de ensaio, bem limpo e esterilizado, 0,9 de leite a analisar, que, previamente, fora homogeneizado por agitação viva. Adiciona-se-lhe 0,1 cc. de corante (sol. saturado de azul de metileno, 9 partes, sol. de potassa cáustica a 10 % 1 parte) preparado no momento do emprêgo e mistura-se bem, de modo a corar toda a massa do leite. Com pipeta especial medem-se 20 mm<sup>3</sup> do leite assim corado e espalham-se sobre um quadrilátero de 5 cm<sup>2</sup> de superfície, gravado numa lâmina. Sêca a preparação, leva-se ao microscópio e procede-se à contagem, utilizando um ocular especial, munida dum quadriculado apropriado.

Contado um certo número de campos (fazíamos a contagem em 50 campos diferentes), feita a média dos valores achados, e multiplicada por um factor, função da quantidade de leite e do campo coberto pela objectiva, encontravamos o número de bactérias por centímetro cúbico de leite.

De um modo geral, a orientação seguida neste ensaio era a seguinte: recebidas as amostras em tubo de ensaio esterilizado, eram mantidas a baixa temperatura. Evitamos sempre a longa permanência das amostras na geleira porque verificamos ser isto uma causa de erro: a separação da gordura do leite pelo repouso, com formação de grande camada superficial, que adquire maior consistência pela baixa temperatura, tornava impossível uma boa homogeneização, indispensável à contagem.

No momento do exame, as amostras eram agitadas em frascos de rolha de vidro, esterilizados, fazendo-se depois as preparações, conforme a técnica citada.

Transcrevemos a seguir os resultados nas análises.

### COMENTÁRIO AOS RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA E CONTAGEM DE BACTÉRIAS EM AMOSTRAS DE LEITES CONSUMIDOS NO PÔRTO

Do exame do quadro I, onde se referem os resultados obtidos nas análises, se apura ter sido feita a análise química em 50 amostras de leite e a contagem de bactérias em 33 dessas amostras.

Foi impossível obter o número de germens em 17 amostras, ou porque os resultados obtidos não mereciam confiança, ou porque demoras imprevistas impediram a contagem, dentro do período em que ela podia dar resultados aceitáveis.

#### ANÁLISE QUÍMICA

*Densidade*: Como se pode ver no quadro dos resultados, a densidade variou, nas amostras analisadas, entre 1,028 e 1,031. A média foi de 1,0306, não tendo havido resultados que saíssem fora dos limites previstos pelos métodos oficiais.

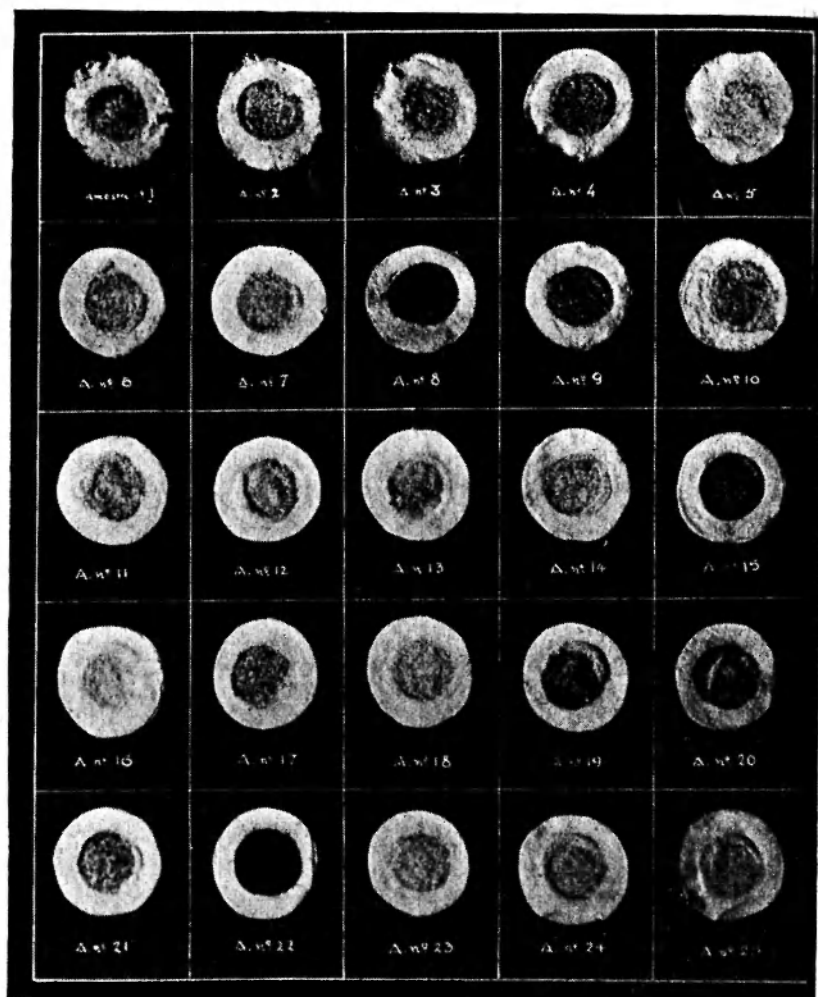
*Gordura*: Variou entre 2,9 e 4,2, sendo a média de 3,3. Apenas 3 amostras, isto é 6 % do número total, estavam abaixo do mínimo exigido pelos métodos oficiais. Comparando estes resultados com aqueles que foram publicados em 1911 <sup>(1)</sup>, pelo Prof.

---

(1) Américo Pires de Lima: «O valor higiénico do leite do Pôrto» — Dissertação inaugural — 1911.

# MAPA DAS CONTAGENS E ANÁLISES QUÍMICAS

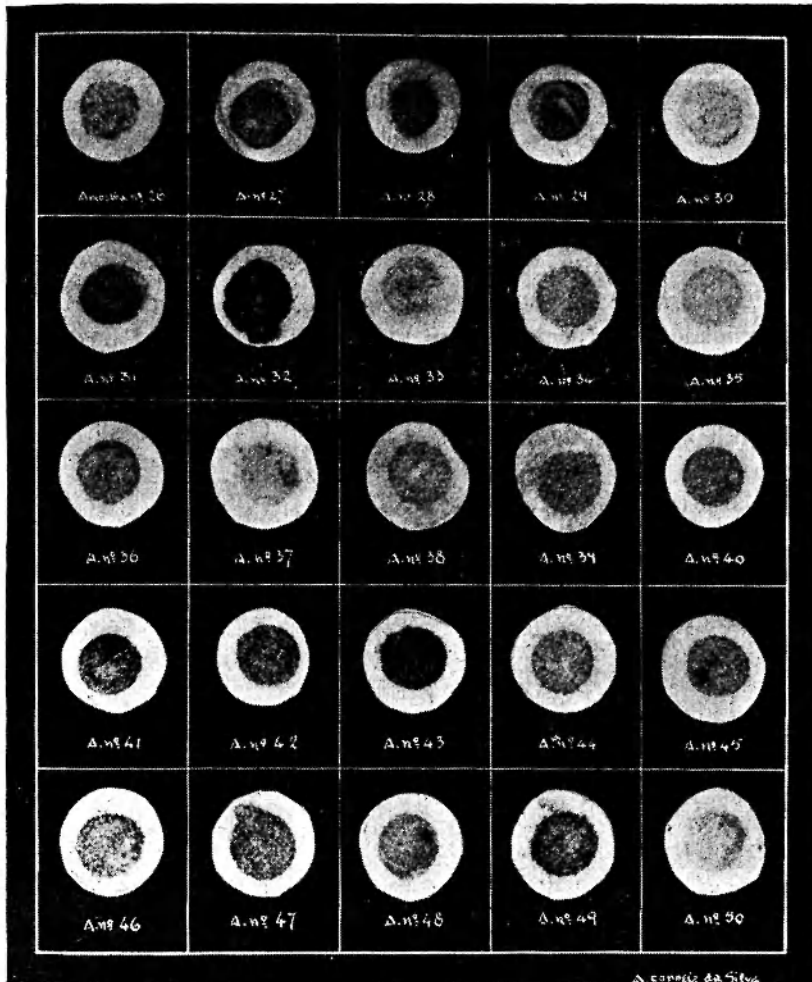
Número da amostra	Data da colheita e análise	Acidez em c. c. de NaOH	Densidade	Clordura % em grammas	Extracto seco % em grammas	Extracto seco sem o de gordura % em grammas	Pesagem dos nitatos no oebro	Reductases Tempo de redução do azul de metileno	N.º do disco de filtração	Número de bactérias por c. c.
1	Fevereiro. 26	14,5	1,0298	3,4	12,0324	8,6324	negativa	5 horas	1	4.422.000
2	28	14,7	1,0299	3,4	12,0661	8,6661	»	6 »	2	2.882.000
3	Março. 1	17,5	1,0302	3,2	12,152	8,952	»	4 »	3	5.500.000
4	8	16	1,0287	3,1	12,0146	8,9146	»	5 »	4	7.282.000
5	10	18,5	1,030	2,9	11,475	8,575	»	3 »	5	93.280.000
6	15	17	1,029	3,1	11,9763	8,8763	»	5 »	6	7.414.000
7	17	15	1,030	3	11,8132	8,8132	»	4 »	7	4.312.000
8	21	17	1,030	3,2	12,1011	8,9011	»	4 »	8	25.696.000
9	24	14,2	1,029	3,2	11,8152	8,6152	nitida	3 1/2 »	9	38.984.000
10	27	17	1,0292	3,2	12,0122	8,8122	»	» 5 »	10	21.560.000
11	28	18,5	1,029	3,2	12,1132	8,9132	»	» 4 »	11	1.518.000
12	31	16	1,028	3,3	11,3897	8,0897	»	» 3 »	12	2.816.000
13	Abril. 2	18	1,0298	3,7	13,0725	9,3725	negativa	4 »	13	1.100.000
14	4	17,5	1,030	3,1	12,1147	9,0147	positiva	5 »	14	2.376.000
15	5	16	1,028	2,9	11,1254	8,2254	»	» 3 »	15	2.750.000
16	9	18	1,030	3,2	12,1042	8,9042	»	» 3 »	16	1.166.000
17	10	18,5	1,0298	2,9	12,101	8,901	negativa	» 3 »	17	4.532.000
18	12	16	1,030	3,2	11,3334	8,4334	»	» 4 »	18	7.700.000
19	13	17	1,030	3,3	12,1314	8,8314	positiva	» 3 »	19	4.378.000
20	13	17,5	1,030	3,5	12,6013	9,1013	negativa	» 3 »	20	—
21	14	16	1,030	3,2	12,1341	8,9341	»	» 3 1/2 »	21	4.026.000
22	16	16,5	1,028	3,6	12,211	8,611	»	» 3 »	22	—
23	16	18	1,028	3,4	12,0054	8,6054	»	» 3 »	23	—
24	17	18	1,030	3,6	12,587	8,987	»	» 3 »	24	—
25	17	16	1,029	3,6	12,1814	8,6814	positiva	» 2 1/2 »	25	—
26	18	17	1,029	3,2	11,9442	8,7442	»	» 3 »	26	—
27	18	17,5	1,030	3,3	12,0431	8,6431	»	» 4 »	27	—
28	18	16	1,030	3,3	12,1255	8,8255	negativa	» 3 »	28	—
29	19	18	1,028	3,6	12,2321	8,6321	»	» 2 1/2 »	29	6.600.000
30	19	17,5	1,0298	3,4	11,9726	8,5726	»	» 3 »	30	—
31	20	18	1,020	3,3	12,1504	8,8504	positiva	» 3 »	31	48.994.000
32	20	17	1,030	3	11,762	8,762	»	» 4 »	32	8.558.000
33	22	17	1,028	3,1	11,4018	8,3018	»	» 3 »	33	6.446.000
34	23	16	1,029	3	11,334	8,334	»	» 3 »	34	16.444.000
35	24	18	1,030	3,9	13,1025	9,2025	negativa	» 3 »	35	2.596.000
36	26	17,5	1,030	3,3	12,714	9,414	»	» 3 »	36	—
37	30	18,5	1,029	3,2	11,7724	8,5724	»	» 2 »	37	—
38	30	18,5	1,030	3,4	12,522	9,122	»	» 2 1/2 »	38	—
39	Maio. 2	17,5	1,030	4,2	13,4142	9,2152	»	» 2 »	39	—
40	4	18	1,029	3,4	12,1025	8,7025	positiva	» 1/4 »	40	7.282.000
41	4	20	1,028	3,1	11,3846	8,2846	»	» 1/4 »	41	8.778.000
42	8	19	1,029	3,5	12,2031	8,7031	negativa	» 25 minutos	42	8.536.000
43	8	19,5	1,030	3,4	12,4022	9,0022	»	» 3 horas	43	83.820.000
44	11	17	1,0302	3,3	12,3442	9,0442	»	» 2 1/2 »	44	25.608.000
45	11	16,5	1,0298	3,4	12,514	9,114	»	» 1 »	45	15.158.000
46	15	17	1,029	3,4	11,8986	8,4986	»	» 20 minutos	46	—
47	16	17,5	1,030	3,5	12,3211	8,8211	»	» 25 »	47	—
48	17	19	1,031	3,4	12,9142	9,5142	positiva	» 7 »	48	—
49	17	17	1,030	3,1	11,9942	8,8942	»	» 30 »	49	—
50	22	17,5	1,029	3,3	12,0823	8,7823	negativa	» 1 »	50	86.680.000
Médias . . .		16,97	1,0306	3,3	12,1585	8,7981				17.444.363



Pires de Lima, verifica-se que esta média é superior à obtida então (3,21), sendo muito inferior a percentagem dos leites que não obtiveram o mínimo indispensável de gordura. (33,9 % segundo o Prof. Pires de Lima).

H. Mastbaum <sup>(1)</sup>, em 1900, encontra a média de 3,6 para os

<sup>(1)</sup> «O limite de gordura dos leites» — *Revista de Química Pura e Aplicada*, ano de 1906, II vol, pág. 51.



leites de Lisboa e Cardoso Pereira <sup>(1)</sup> no mesmo ano publica o resultado médio de 3,13.

*Resíduo sêco*: Variou entre 11,1254 e 13,4142 sendo a média de 12,1585, também dentro do limite legal. 14 o/o dos leites analisados encontravam-se com a cifra de resíduo sêco abaixo do limite.

*Resíduo sêco isento de gordura*: O mínimo foi de 8,0897 sendo

(1) Cardoso Pereira — «Contribuição para o estudo dum padrão de leite consumido no país» — *Rev. de Quim. P. e Apl.*, 1906, II vol., pág. 457.

o máximo achado de 9,5142. A média dos valores encontrados foi de 8,7981. 14 % das amostras estão abaixo do mínimo.

*Acidez*: Oscilou entre um mínimo de 14,2 e um máximo de 20 com a média de 16,976, números que podemos considerar normais.

*Nitratos*: Na pesquisa dos nitratos no leite sómente consideramos positivas as reacções em que os resultados foram bem nítidos, todas as outras, com resultado indeciso, foram consideradas negativas.

Este critério foi seguido, atendendo a que, dada a enorme sensibilidade da reacção de difenilamina, não podíamos atribuir a existência de nitratos ao facto a que ela mais vulgarmente se atribui: adição de água impura ao leite.

Muitas das reacções de nitratos se devem à lavagem das vasilhas, onde o leite é transportado, com águas inquinadas.

Nas 50 amostras analisadas 19 deram a reacção positiva de nitratos ou seja, 38 % dos leites continham nitratos.

*Reductases*: A prova das reductases forneceu-nos elementos que, se não prestam mais informes sobre a composição e valor higiénico dos leites analisados, permitem, contudo, apreciar a eficácia e certeza de tal método. 16 amostras provocaram a descoloração do azul de metileno em menos das 3 horas que os regulamentos exigem; as restantes deram resultados muito variáveis. A respeito das contagens microbianas, discutiremos os resultados da prova das reductases.

*Caracteres organolépticos*: Côr, cheiro e sabor normais, em todas as amostras analisadas.

*Reacção ao tornesol*: Deu resultados normais.

*Prova da filtração*: Esta prova deu resultados extremamente variáveis, não susceptíveis de serem comparados aos resultados das contagens bacterianas ou à composição química. Muitos dos leites deixaram, pela filtração, resíduos onde se nota a existência de excrementos, pêlos, detritos de palha, etc., denotando a pouca limpeza havida durante a manipulação. Na documentação fotográfica junta, melhor se poderão apreciar os resultados desta prova.

#### CONTAGEM DE BACTÉRIAS

Feita a análise química e outras provas complementares, fixados e apreciados os seus resultados, resta-nos a contagem de bac-



térias que nos servirá de elemento de avaliação do valor higiénico dos leites estudados.

O número de bactérias por cc. variou entre 1.100.000 a 93,280.000, dando uma média de 17.444.363 por cc.

Seria curioso comparar estes números com os obtidos por outros investigadores na análise de leites portugueses. Pouco vulgares tem sido os trabalhos desta índole e, por isso, escasseiam os elementos para o fazer.

Contudo não queremos deixar de os comparar com os números obtidos em 1910-1911 pelo Prof. Dr. Pires de Lima, já que o seu magnífico trabalho nos tem servido de guia.

Encontrou este autor números que vão de 10.000 a 46.880.000 por cc. sendo a média de 3.113.568.

Devemos notar que estes números foram obtidos, fazendo contagens pelo método de Koch, de culturas em placas de Petri, o que dá resultados numéricos pelo menos de 6 vezes mais baixos que no método de Skar, por nós empregado.

Os números extremos afastam-se bastante dos nossos, mas o número médio é sensivelmente igual.

Comparando agora com outros resultados, citados pelo Prof. Dr. Manuel Pinto <sup>(1)</sup>, na sua interessantíssima conferência de Maio de 1933, contagens estas feitas em 1932, durante os mesmos meses, encontramos a média de 40.600.000 que é bastante superior, aos nossos resultados.

Era, de resto, muito de esperar a disparidade de resultados, em leites sujeitos a muitas e variadas contaminações, não produzidos com a preocupação de conseguir leites puros, e, finalmente, não submetidos ao controle bacteriológico.

## CONCLUSÃO

Muito embora o número de amostras analisadas não seja suficientemente grande para fornecer ideias definitivas sobre a composição e valor dos leites do Pôrto — e nem para isso, como afirmamos, o nosso trabalho foi orientado, — podemos, todavia, notar que, na generalidade, a sua composição se encontra dentro dos

---

(1) Dr. Manuel Pinto — «O leite do Pôrto sob o ponto de vista bacteriológico» — Conferência realizada na Universidade do Pôrto em 29 de Maio de 1933.

limites legais. Isto não ultrapassou as nossas previsões: ao industrial ou comerciante de leite, a possibilidade de um exame químico, com as conseqüentes sanções, ensinou a manter o leite dentro das condições legais, ou, o que será mais provável, obrigou a falsificar com ponderação e medida.

Em 50 amostras de leite, unicamente 6 ou 7 se podem considerar como não obedecendo às condições exigidas pela lei, mas essas mesmo, a tratar-se de leites adulterados, denotam alterações pouco profundas.

Já atrás, referindo os valores médios obtidos nos diferentes ensaios, os comparamos com as médias citadas por outros observadores, e somos levados a concluir que a composição média dos leites estudados é até, em certos aspectos, superior à encontrada em algumas dessas determinações.

Sob este ponto de vista, portanto, cêrca de 90 % dos leites analisados revelam uma composição química normal e devem ser considerados próprios para consumo.

Encaremos agora o caso segundo outro critério. Sirva-nos de elemento de selecção o número de germens encontrados nas contagens.

Já se disse que as taxas microbianas variaram entre 1.100.000 a 93.280.000, e, se admitirmos os números máximos adoptados em certos países como os Estados Unidos da América do Norte <sup>(1)</sup>, porque, no nosso país, nada há previsto nesse sentido, teríamos, dando já uma generosa amplitude a este limite, que todas as amostras ultrapassando 5 milhões por cc. seriam eliminadas. Estão neste caso 20 das 33 amostras observadas, ou sejam 60 %. Se nos limitássemos aos elementos fornecidos pela análise química, muitas dessas amostras que, pela sua composição, estavam dentro dos limites legais, seriam consideradas como próprias para o consumo, quando o critério bacteriológico as condenava. Equivale isto a dizer que a composição química do leite pode variar pouco, ou, até, não variar, em leites contaminados e que as suas indicações, na distinção entre leites próprios ou impróprios para o consumo,

---

<sup>(1)</sup> Entre 149 cidades norte americanas só quatro admitem, como limite máximo em leites de consumo, o número de 1.000.000 de bactérias por cc., segundo uma estatística do «Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos». Entre quasi todas as outras os limites são inferiores a 500.000.

só serão eficazes, quando associadas às indicações dadas pela contagem de bactérias. Tal a lacuna dos métodos oficiais de análise do leite, que urge preencher, dotando-os de tais processos de fiscalização e tornando obrigatório proceder-se a êsse exame bacteriológico, mesmo antes da análise química.

A prova das reductases que certos autores pretendem poder dar ideia da riqueza microbiana do leite e que é um dos métodos oficialmente aconselhados, não dá resultados concordantes. Leites higiênicamente maus, não provocam a descoloração dentro do período das 3 horas e ultrapassam-no muito, por vezes, ao contrário doutros, de taxa bacteriológica mais baixa, capazes de provocarem essa descoloração em mais curto período.

Mal apetrechados para o cumprimento da sua missão, os métodos oficiais encaram a fiscalização do leite só sob o ponto de vista químico, sabendo-se que a parte mais aguda e grave da questão, está no problema da sua bacteriologia. Limitando as possibilidades da análise química do leite à repressão de fraudes, concluímos, evidenciando a necessidade de se fazer cada vez mais a fiscalização e selecção dos leites de consumo pelos métodos bacteriológicos, no que estamos acompanhados por muitos dos autores modernos, que dizem ser necessário reconhecer e contar os germens nele existentes, e não sómente dosear ou pesquisar os elementos que contém.

«Seria preciso que os legisladores não se limitassem a considerar como base exclusiva da importância dos leites os dados fornecidos pela análise química», tal é a opinião expressa por dois autores, Ildefonso Borges e Aguedo Ferreira, que estudaram êste assunto, citada numa comunicação a esta mesma Sociedade, feita em Julho de 1913 pelo Dr. Cardoso Pereira que, por sua vez, afirma: «Sem dúvida, a análise química dá informações interessantes, sobretudo quando o leite é destinado a ser aproveitado para manteiga ou queijo, mas quando tem de ser consumido em natureza, seria um grave êrro, como diz o Prof. Porcher, buscar simplesmente na análise química a apreciação da qualidade dêsse produto: a escolher entre um leite higiênicamente perfeito, ainda que agulado ou desnatado ou mesmo falsificado, contanto que o seja com matérias inócuas e um outro leite, completo, — puro no sentido químico —, mas inquinado de bactérias, ninguém deixaria hoje de preferir o primeiro.

# Considerações acêrca de análises de sardinhas frescas — Água e gordura (\*)

POR

*Charles Lepierre*

Professor do Instituto Superior Técnico de Lisboa

I — *Análises de sardinhas frescas* — No Laboratório do Consórcio Português de Conservas de Peixe, com a excelente colaboração, da Sr.<sup>a</sup> D. ELVIRA RODRIGUES, licenciada em Farmácia, procedemos a análises mensais completas, industrialmente falando, de sardinhas frescas. prèviamente descabeçadas e desvisceradas, como a indústria das conservas as utiliza. Este estudo abrange doze meses — de Abril de 1935 a Março de 1936. Procedeu-se às seguintes determinações *a)* pêsso médio da sardinha, inteira e descabeçada, partindo de 100 sardinhas, todas de Setúbal, excepto uma remessa de Portimão — *b)* número de ovas — *c)* determinações químicas pròpriamente ditas: água (a 100°) — Lipidos (gordura), extraídos pelo éter — Prótidos (determinação do azote pelo Kjeldahl e aplicação do coeficiente 6,25 para obter as substâncias albuminoides) — Cinzas (calcinação ao rubro sombrio) — Além disso, determinamos em muitas amostras o Cálcio e o ácido fosfórico, o Bromo, o Iodo. Estes dados analíticos serviram para calcular o valor alimentar, tomando como base, (ATWATER) 9 calorias por grama de lipidos (gorduras) e 4 calorias por grama de pròtidos.

Os resultados obtidos constam das tabelas anexas a êste trabalho; a primeira referente à sardinha tal qual — a segunda à sardinha suposta sêca a 100°.

---

(\*) Comunicação apresentada ao Núcleo de Lisboa da Sociedade Portuguesa de Química e Física, em sessão de 23 de Abril de 1936.

I  
ANÁLISES

de

Sardinha frêscã (descabeçada e desviscerada)

Ano de 1935 — 1936

(LÉPIERRE E E. RODRIGUES)

Peixe tal qual

Meses	Pêso médio (gr.)		Ovas %	Água %	Lípidos (gordura %)	Protídeos (albuminói- des) %	Cinzas %	OCa %	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> %	Valor alimentar em calorias por 100 gr.
	inteiro	desc. e desv.								
1935 — Abril (Setubal) . .	46,4	29,3	67	73,92	4,12	18,93	2,47	—	1,877	112,8
Maio (Portimão) . . . .	34,6	22,1	26	71,08	7,31	20,00	2,23	—	0,783	145,8
Junho (Setubal) . . . .	46,0	31,0	42	65,24	7,60	26,43	3,10	0,745	1,32	174,0
Julho (Setubal) . . . .	41,4	26,7	8	66,68	9,80	24,49	2,61	0,650	1,43	182,2
Agosto (Setubal) . . . .	44,5	29,3	0	64,04	15,21	18,56	2,09	0,468	0,89	209,3
Setembro (Setubal) . . .	49,2	32,0	0	60,56	16,64	16,91	1,81	0,430	1,13	217,4
Outubro (Setubal) . . . .	42,3	27,5	0	61,28	17,17	19,31	1,92	0,464	0,233	231,7
Novembro (Setubal) . . .	43,2	29,0	4	57,2	19,25	21,67	1,88	0,372	0,85	260,0
Dezembro (Setubal) . . .	43,4	27,5	10	61,04	14,86	19,77	2,75	0,950	1,62	212,8
1936 — Janeiro (Setubal) .	43,1	24,6	—	67,80	9,38	18,59	2,33			—
"    "    "    "    "    "    "	49,40	29,7	23	65,48	11,16	18,42	3,24			174,1
Fevereiro " . . . . .	39,10	24,2	91	74,8	2,40	18,50	2,85			95,6
Março (Setubal) . . . . .	40,6	24,4	52	76,60	0,80	18,22	2,76			80,1
Médias: . . . . .	43,3	27,7	26	66,49	10,52	20,10	2,47	0,582	1,125	175,1

Procurou-se também o Bromo (quasi sempre positivo) e o Iodo (menos frequente).

II  
ANÁLISES

**Sardinha fresca** — calculado no sêco a 100°

Anos de 1935 e 1936

Meses	Sarcinha		Gordura %	Prótidos %	Cinzas %	OCa %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
	Água	sub. sêca					
1935 — Abril . . . . .	73,92	26,08	15,79	72,58	9,47	—	7,23
Maio . . . . .	71,08	28,92	25,27	69,15	7,71	—	2,07
Junho . . . . .	65,24	34,76	21,86	76,03	8,91	2,14	3,79
Julho . . . . .	66,68	33,32	29,41	73,49	7,83	1,95	4,29
Agosto . . . . .	64,04	35,96	42,29	51,61	5,81	1,30	2,47
Setembro . . . . .	60,56	39,44	42,19	42,87	4,58	1,09	2,86
Outubro . . . . .	61,28	38,72	44,34	49,86	4,95	1,19	0,601
Novembro . . . . .	57,20	42,80	44,97	50,63	4,39	0,869	0,198
Dezembro . . . . .	61,04	38,96	38,14	50,75	7,05	2,43	4,15
1936 — Janeiro . . . . .	65,48	34,52	32,32	53,36	9,38	—	—
Fevereiro . . . . .	74,80	25,20	9,52	73,40	11,30	—	—
Março . . . . .	76,60	23,40	3,41	77,86	11,78	—	—
Média . . . . .	66,49	33,50	29,12	61,79	7,76	1,56	3,07

Calculamos também as *médias*, embora as variações mensais de certos componentes, água e gordura, sobretudo — tirem certa importância a *estas médias*, que ainda assim recaíram em 1200 sardinhas.

Não nos consta que se tivesse ainda realizado um trabalho tão dilatado como o que apresentamos — trabalho de interesse industrial e biológico como rapidamente passamos a expôr.

Mas antes de prosseguir, é justo dizer que, no mesmo Laboratório, o Engenheiro DANIEL WAGNER, em 1934, procedeu também a certas determinações da sardinha fresca (água, gordura, ovas, relações diversas, etc.) que constam do trabalho publicado em Janeiro de 1935. Teremos ensejo mais adiante de aproveitar os dados dêste autor, referentes à água e à gordura e que confirmam as nossas conclusões.

II — O exame dos nossos quadros analíticos permite-nos dizer o seguinte:

O *pêso médio* da sardinha inteira regula por 43 gr.; sem cabeça, nem vísceras, o pêso é de 22,7 gr. Em 100 sardinhas, ao

### III

#### Sardinha fresca (sem cabeça, nem visceras)

ANO DE 1934 (D. WAGNER)

Percentagem da água e da gordura

	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
Água . . . . .	61,7	72,1	73,9	72,5	70	68	67,26	61,4	61,2	61,88	58	62,5
Gordura . . . . .	13,9	2,53	1,8	4,16	5,5	7,12	8	13,6	15,0	15,8	19,6	13,46
Soma . . . . .	75,6	74,63	75,7	76,66	75,5	75,12	75,26	75,0	76,2	77,68	77,6	75,96

Média das somas 75,9 % ou seja 76 % (com a aproximação de 1 a 2/1000)

ANO DE 1935-1936 (Lab. do C. P. C. P.)

(LEPIERRE E ELV. RODRIGUES)

Percentagem da água e da gordura

	Jan.	Fev.	Março	Abril 1935	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Jan. 1936	Fev.	Março
Água . . . . .	—	—	—	73,9	71,1	65,2	66,7	64,0	60,55	61,28	57,20	61,04	65,5	74,8	76,6
Gordura . . . . .	—	—	—	4,1	7,3	7,6	9,8	15,2	16,64	17,17	19,25	14,86	11,2	2,4	0,8
Soma . . . . .				78,0	78,4	72,8	76,5	79,2	77,19	78,45	76,45	75,90	76,7	77,2	77,4

Média das somas (12 meses) — 77,0 %

acaso, 26 são ovadas. Contêm, em média 66,5 % de água e por conseguinte 33,5 % de substância sêca — sensivelmente pois  $\frac{2}{3}$  de água e  $\frac{1}{3}$  de substância plástica.

Os 33 % são formados por 20 de prótidos — 10,5 de lípidos e 2,5 de substâncias minerais. A relação *média* entre a substância proteica e a gordura é pois de 2 para 1. A cal regula por 0,58 % e o anhidrido fosfórico pelo dôbro (1,12 %) — ou 1 p. de P<sup>2</sup> O<sup>5</sup> por 0,5 p. de OCa, relação que se afasta por completo das do fosfato tricálcico, predominante no esqueleto e cujas relações são 1 p. de P<sup>2</sup> O<sup>5</sup> por 1,18 p. de OCa. Há pois excesso de ácido fosfórico.

O que demonstra que o valor da sardinha, como alimento fosforado, não provém apenas da parte esquelética, mas principalmente do fósforo orgânico dos músculos, etc.

III — O estudo dos resultados *mensais* demonstra a existência de variações importantes na *água* e na *gordura*, ao passo que dum modo geral as fluctuações dos albuminoides e dos elementos minerais são pouco acentuadas.

Assim a água passou do *máximo* 76,6 % (em Março de 1936) para o *mínimo* 57,2 em Novembro. O inverso observa-se para a gordura: *mínimo* de 0,8 em Março e *máximo* de 19,2 em Novembro, seguida de diminuição de Dezembro a Março. Vê-se também que a água vai *diminuindo* de Abril até Novembro ao passo que a gordura vai *aumentando* durante o mesmo prazo de tempo, sem que haja interrupção na continuidade destas curvas: descendente (água) e ascendente (gordura). Ao mínimo de água corresponde o máximo de gordura e inversamente.

Eis aí um facto deveras curioso que chamou logo a nossa atenção e que resumimos na pequena tabela junta:

Gordura			Água		
	1934	1935-36		1934	1935-36
	(Wagner) (Lep. e E. Rodrigues)			(Wagner) (Lep. e E. Rodrigues)	
Mínimo			Máximo		
(Março)	1,8	0,8	(Março)	73,9	76,6
Máximo			Mínimo		
(Novembro)	19,6	19,2	(Novembro)	58	57,2



Paralelamente, como se verifica da leitura das tabelas analíticas, as variações, tanto nos prótidos, como nas cinzas, são pequenas, e os números representativos dos valores mensais não se afastam *grosso-modo* da média geral.

O *valor alimentar* aumenta nitidamente de Abril a Novembro, para diminuir de Novembro a Março e é *função da gordura*, como era fácil de prevêr.

IV — A experiência tendo provado que as variações nos prótidos e nas cinzas são relativamente pequenas, a soma das percentagens dêstes dois tipos de componentes pode considerar-se como sensivelmente igual, qualquer que seja o mês do ano — ou por outras palavras e por via de consequência — o *complemento* desta soma, para 100, isto é, a água + a gordura, deve dar números muito próximos. É precisamente o que se verifica:

Chegamos assim às seguintes conclusões que, por serem muito curiosas, submetemos à apreciação da Academia das Ciências de Lisboa (1):

A — A *soma* das percentagens da *água* e da *gordura* é a bem dizer constante, qualquer que seja o mês, e qualquer que seja o ano (pelo menos para 1934-1935 e parte de 1936).

Resulta com efeito dos quadros juntos que:

A *média* destas somas foi para 1934 de 76 % e para 1935-36 de 77 %, números bastante próximos.

B — O complemento destas somas, para 100, é constituído pelos músculos (prótidos, etc.) e pelas matérias minerais (cinzas). As determinações mensais (1935-1936) demonstram que os prótidos e as cinzas *são também bastante constantes*, podendo tomar-se em média 2 a 3 % para as cinzas e 21 a 22 % para os prótidos e outras substâncias orgânicas extractivas.

Temos pois:

	Ano de 1934 (Wagner)	Ano de 1935-1936 (Lep. e Rodri.)
Gordura + água	76 %	77 %
Prótidos (Albuminas, etc.)	22 %	21 %
Cinzas	2 %	2 %
	100 %	100 %

(1) Academia das Ciências de Lisboa — Nota apresentada em 7 de Fevereiro de 1936.

C — Admitimos pois como *constante* a soma gordura + água, em *qualquer ocasião do ano*; mas como, por outro lado, a percentagem da gordura vai aumentando desde Abril até Novembro inclusivé (máximo) e vai diminuindo de Dezembro a Março (mínimo), vê-se que o aumento em gordura *corresponde a uma diminuição da água*, isto é a gordura introduz-se entre as fibras musculares, por exemplo, sem que haja aumento do peso do músculo; mas a água vai diminuindo.

*O animal que engorda, desidrata-se.*

O aumento da gordura traduz-se por perda de água dos tecidos.

D — Nota-se que as observações precedentes applicam-se a 100 partes de peixe — qualquer que seja o peso absoluto de sardinha, que pode atingir dimensões maiores ou menores, dentro de certos limites, talvez.

E — As considerações supra teem pois interêsse de biologia geral, interêsse para a indústria da pesca e para a indústria conserveira, permitindo talvez fixar, dentro dum ano, a data provável do fabrico duma dada conserva.

V — Já estava realizado este estudo quando me lembrei de recorrer à alta competência, em biologia marítima, do DR. MAGALHÃIS RAMALHO ilustre Director do Aquário Vasco da Gama, em Lisboa. O Dr. MAGALHÃIS RAMALHO, com a sua conhecida e captivante amabilidade, forneceu-me as seguintes indicações bibliográficas, de que eu não tinha conhecimento, que novamente agradeço, e que demonstram que a mesma constância da soma água + gordura fôra observada por diversos autores em outros países e mesmo com a sardinha da costa oceânica francesa. O nosso trabalho, muito mais desenvolvido, vem preencher a lacuna em relação à sardinha portuguesa.

1.º) *Arenque* — Noruega. Trabalho de LEA, análises de BULL, citado na nota de PAGE e LEGENDRE — 1914) — 08 amostras de Maio 1910 a Maio 1911 (630 exemplares) — Valor médio de água + gordura cêrca de 80 %. Gordura 3,58 a 19,22; água 60,8 a 75,56. Máximo de gordura em Agosto; mínimo em Maio — Parece o facto relacionar-se com o consumo hibernal das reservas acumuladas pelo peixe durante o verão.

2.º) *Sardinha* — França — Sardinha da Bretanha. Trab. de FAGE e LEGENDRE — 1914 — dão poucos números e duma forma esquemática. A soma gordura + água é de 78 ‰, podendo descer a 75 ‰ nos animais muito magros ou subir a 80 ‰ nos animais muito gordos. Em 1920, FAGE desenvolveu a nota de 1914, e cita análises de 29 exemplares (Março e Agosto 1914) em que a referida soma dá 76,58 a 77,49 ‰

3.º) *Diversos peixes americanos*, de rios e costas do Atlântico e Pacífico — Compilação de E. D. CLARK e R. W. CLOUGH (Report of the M. S. Commissioner of Fisheries for 1925 — Nutritive Value of Fish and Shellfish; os autores reproduzem muitos dados analíticos, sobretudo americanos, em que aparece a «quási constância» da soma que nos interessa. Assim na sardinha da Califórnia a gordura varia de 0,75 a 21,38; a soma água + gordura varia de 75,53 a 81,49. Na *Sarda* da Califórnia: gordura 0,85 a 20,32 ‰ e soma água + gordura: 74,65 a 79,27 ‰.

4.º) *Enguia do Japão*. Trav. de OSHIMA-SHINOBU (Journal of the Imperial Fisheries Institute, Tokyo. V. 23 — 1928). Experiências realizadas sôbre enguias submetidas a jejum; no fim de 10 — 20 — 50 dias de jejum os animais diminuem de pêso à custa do *extracto etéreo* (Gordura), a-pesar disso a soma água + gordura mantem-se constante conforme se pode calcular com os números do Autor; a gordura diminuiu de 23,80 para 20,80 (50 dias) tendo a água aumentado de 57,89 a 60,19 e a soma tendo variado apenas de 81,69 para 81,01.

Facto também interessante, neste trabalho sôbre a Enguia Japonesa, o *azote total* (que corresponde quási na totalidade aos próticos) pouco variou (2,62 a 2,72 ‰). As nossas análises sôbre a Sardinha portuguesa encontram, pois, neste ponto confirmação (Vidé mais acima).

Qual é a causa dêste interessante fenómeno biológico que se apresenta como geral nas diversas espécies de peixe?

OSW. POLIMANTI (1913) (Bioch. Zeitsch. Bd LVI — 1913, p. 439-445) procurou dar uma explicação para os peixes migradores como a Sardinha, o Arenque e Spart.

Os peixes da superfície (Sardinha, Enchova) são ricos em gordura e pobres em água; pelo contrário os peixes do fundo (Scorpena, Torpilha, Linguado, etc.) são pobres em gordura e ricos

em água. Haverá pois talvez uma relação com o peso específico do animal. Ora os peixes estudados (Arenque, Sardinha, Sprat) vivem no verão na superfície e são *então ricos em gordura*; no inverno, vivem na profundidade e são então *ricos em água*.

Embora as variações de peso específico não sejam provavelmente a causa exclusiva das migrações *verticais* e *periódicas* dos peixes, estes movimentos ascendentes e descendentes são favorecidos pelas variações que a percentagem em gordura traz para o equilíbrio hidrostático do indivíduo. Para POLIMANTI, pois, a aptidão do peixe em viver e flutuar à superfície está ligado ao peso específico, sendo este também ligado à percentagem em gordura. FAGE e LEGENDRE defendem até certo ponto a hipótese hidrostática de POLIMANTI.

Para nós as tentativas de explicação da lei, segundo a qual a soma da gordura e da água, na Sardinha, durante o decorrer do ano, mantem-se constante e o seu corolário: o *animal que engorda desidrata-se* e inversamente, ainda não são convincentes.

O facto, porém, subsiste, não só na Sardinha, mas em outros peixes. A causa deste fenómeno biológico geral ainda nos escapa.

# O doseamento do flúor — Aplicações a águas minerais portuguesas (\*)

PELO

*Eng.º A. Herculano de Carvalho*

Professor do Instituto Superior Técnico de Lisboa

## RESUMO

Mencionam-se os métodos mais importantes de análise quantitativa do ião  $F^-$  e faz-se referência especial aos métodos recentes de Willard e Winter e aos colorimétricos baseados na reacção de de Boer. Descreve-se a técnica seguida na aplicação destes processos a algumas águas minerais e dá-se conta dos resultados assim obtidos.

De entre os metaloides mais comuns, se exceptuarmos talvez o boro, é sem dúvida o flúor aquêle cujo doseamento maiores dificuldades cria ao analista, exigindo-lhe cuidados e primores de técnica que só uma prática de laboratório bastante longa pode ensinar.

Referimo-nos evidentemente à dosagem que compreende separação quantitativa ou que se pode fazer directamente sôbre uma mistura salina, pois que a determinação de iões em sais puros, se não oferece dificuldades, também não é problema de grande interesse prático.

Dosear o flúor numa rocha, num produto industrial complexo ou no resíduo duma água é tarefa sempre espinhosa — sabem-no bem todos aquêles que alguma vez dela se ocuparam. Mas últimamente alguma coisa se tem progredido neste campo e, por isso, o problema já se apresenta com maior simplicidade.

---

(\*) Comunicação apresentada ao Núcleo de Lisboa da Sociedade Portuguesa de Química e Física, em sessão de 26 de Março de 1936.

### Métodos de análise conhecidos até há pouco

Há que citar primeiramente o método clássico de precipitação no estado de  $F^2Ca$  inicialmente devido a Berzelius (1816) e ainda hoje universalmente aplicado para a separação do flúor e sua dosagem quando em quantidades apreciáveis. Leva-se a efeito essa precipitação em meio neutro ou alcalino, com  $Cl^2Ca$  e lava-se o precipitado de fluoreto com ácido acético diluído.

Numerosas modificações deste método foram indicadas com o fim de facilitar a filtração de  $F^2Ca$  e de diminuir a solubilidade deste sal (16 mmgr. por litro, em água destilada à temperatura normal). Citaremos a modificação de Rose (1849), de uso corrente nos laboratórios, e as mais modernas de Starck e Thorin (1), de W. D. Treadwell e Kohl (2) e a de Carrière e Rouanet (3).

Muito menos empregados têm sido os métodos de precipitação no estado de: ( $F^6Si^3Th$ ,  $F^4Th$ ,  $FLi$ , todos indicados por Deladrier (4);  $F^6SiK^2$  (Stalpa-1863),  $FCIPb$ ,  $F^6SiBa$  (Rose e Finkener-1871),  $F^3La$  (Meyer e Schulz (5) ).

Um outro grupo importante de métodos filia-se na facilidade de obter compostos voláteis a partir do flúor ( $FH$  ou  $F^4Si$ ).

1) *Volatilização no estado de FH.*

a) Ataque do vidro. — Tratando um fluoreto por  $SO^4H^2$  todo o flúor se liberta no estado de  $FH$  que vai atacar um objecto de vidro previamente tarado; por diferença ter-se-á o pêso de  $F$ .

As aplicações quantitativas do método são devidas a Wilson (1852) e a Nicklès (1857).

b) Met. de Jannasch e Röttgen (1895) — O  $FH$  pôsto em liberdade por  $SO^4H^2$  é arrastado por uma corrente de  $CO^2$  para uma solução de  $OHNa$  onde depois se precipita o ião  $F^-$  pelo método de Berzelius-Rose.

c) Met. de Gautier e Clausmann (6) — É processo moroso e delicadíssimo mas bastante preciso e susceptível de ser aplicado ao resíduo das águas (quantidades mínimas de flúor).

Consiste resumidamente em precipitar o ião  $F^-$  no estado de  $F^2Ba$  tratando depois êste sal com  $SO^4H^2$  em cadinho especial de ouro. O flúor volatiliza-se no estado de  $FH$  (e no de  $F^4Si$ , se houver sílica), sendo fixado por uma gota de solução de  $OHK$  colocada sobre uma tampa falsa do cadinho. Desta solução elimina-se  $SiO^2$

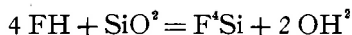
com  $\text{CO}^3\text{Am}^2$ , junta-se ao filtrado  $\text{SO}^4\text{Na}^2 + (\text{NO}^3)^2\text{Ba}$  e lava-se o precipitado resultante com álcool (primeiro a 95 % e depois a 65 %) de forma a eliminar  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}^{3-}$  ficando só uma mistura de  $\text{F}^2\text{Ba}$  e  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . A mistura é tratada mais uma vez com  $\text{SO}^4\text{H}^2$  por aquecimento a  $140^\circ$  durante 5 horas. O ácido fluorídrico que se liberta vai então atacar uma pequena quantidade de «flint-glass» pulverizado formando com o chumbo do vidro  $\text{F}^2\text{Pb}$ .

Eliminados os vestígios de  $\text{Cl}^2\text{Pb}$  por lavagem com álcool a 85 %, seca-se o vidro lavando-o seguidamente com um soluto de  $\text{ClO}^3\text{K}$  que dissolve todo o  $\text{F}^2\text{Pb}$ . Doseia-se então colorimetricamente o chumbo pelo  $\text{SH}^2$  e daqui se deduz a quantidade de flúor.

O processo foi pela primeira vez aplicado a uma água portuguesa (Gerez-Bica) por Clausmann, a pedido de Ferreira da Silva (v. «As águas termais do Gerez» por Ferreira da Silva e Pereira Salgado -- Pôrto, 1921).

2) *Volatilização no estado de  $\text{F}^4\text{Si}$ .*

A reacção base do processo é:



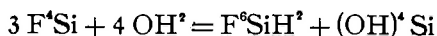
Determinando a perda de pêsos da mistura: amostra +  $\text{SO}^4\text{H}^2$  +  $\text{SiO}^2$  pode calcular-se a quantidade existente de flúor (Wöhler-1839).

O processo de Wöhler enferma porém de várias causas de erro.

— Fresenius (1866) foi o primeiro a indicar o caminho para conseguir uma determinação rigorosa utilizando a volatilização do flúor no estado de tetrafluoreto de silício.

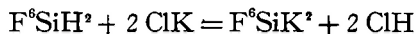
Foram muitas as modificações do mét. de Fresenius mas faremos referência unicamente a dois processos que são hoje clássicos e se encontram descritos com minúcia em qualquer bom tratado de Química Analítica (v. por ex. os tratados de Treadwell, Chesnau e o de Hillebrand e Lundell). São êles 1.º) o mét. de Fresenius-Carnot e 2.º) o de Penfield-Treadwell. Em qualquer deles o resíduo contendo o flúor é atacado a cêrca de  $140^\circ$  por  $\text{SO}^4\text{H}^2$  em presença dum excesso de  $\text{SiO}^2$  (quartzo, sílica precipitada, areia, vidro, etc). Produz-se  $\text{F}^4\text{Si}$  que se evola e é arrastado para uma solução de  $\text{ClK}$ .

É indispensável para uma recuperação total do flúor que toda a aparelhagem, a amostra e os reagentes sejam prèviamente desidratados, a-fim-de evitar a reacção:



que só deve ter lugar no vaso de absorção contendo o ClK.

O ácido hidrofluossilícico assim formado reage com o sal de potássio :



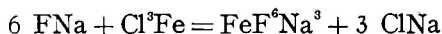
No mét. de Fresenius-Carnot filtra-se a solução absorvente (sol. alcoólica) e do pêso de  $\text{F}^6\text{SiK}^2$  se deduz o do flúor.

O mét. de Penfield-Treadwell é volumétrico; na solução alcoólica absorvente titula-se ClH libertado com soluto aferido de OHNa, em presença da cochenilha como indicador.

Adiante citaremos alguns aperfeiçoamentos recentes destes métodos; o met. de Penfield-Treadwell é correntemente empregado por Lepierre na análise das águas minerais.

— Como processos volumétricos citaremos ainda o de Offermann (1890) que se applica às soluções de  $\text{F}^6\text{SiH}^2$  obtidas, por ex. pelo mét. de Fresenius. Trata-se duma titulação com OHK em presença da cochenilha.

— O mét. de Greef (7) baseia-se na reacção estudada por Guyot (1870):



Na modificação de Uebel (8) o mét. consiste em titular o fluoreto dissolvido em soluto de ClNa com  $\text{Cl}^3\text{Fe}$ , em presença de  $\text{SCN}^-$  como indicador.

Treadwell e Kohl (9) descrevem um processo potenciométrico baseado nesta reacção e utilizando o eléctrodo de referência «ferro-férrico».

— Norris e Scott precipitam o flúor, em presença da sílica, com excesso de solução aferida de  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ca}$ ; depois de filtrar e lavar com ácido acético, tratam o líquido com  $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$  para precipitar o excesso de  $\text{Ca}^{++}$  e avaliam êste excesso por diferença, titulando com permanganato (10).

— Resta referir o mét. gasométrico de Hempel e Oettel (1886), modificado por Scheffler (1899) e outros e, finalmente, vários processos calorimétricos.

Entre estes merece distinção o de de Boer e Basart (11) que



os seus autores apresentaram como mét. volumétrico mas que é base dos mét. colorimétricos modernos. A reacção fundamental (reacção de de Boer) consiste na descoloração da laca de zircónio-alizarina pelo flúor. A laca é vermelho-púrpura e as soluções contendo  $F^-$  ou  $F^{\circ}Si^{--}$  fazem virá-la para um tom amarelo esverdeado.

### Métodos mais recentes

Como catiões precipitantes do flúor utilizáveis volumetricamente foram indicados, além do tório, o ítrio (F. J. Frere) (12) e o cério (Kurtenacker e W. Jurenka (13), G. Batchelder e V. W. Meloche (14), Allen e Furman (15).

O mét. de Allen e Furman é potenciométrico e estes mesmos autores descreveram ainda um outro método de dosagem do flúor no estado de  $F(C^6H^5)_3Sn$  (16).

Os processos colorimétricos ultimamente propostos são muito numerosos e derivam na sua maioria da reacção de de Boer; outros baseiam-se na acção descorante do flúor sobre vários sais ou iões corados:  $(SCN)_3Fe$ ,  $TiO^{4--}$ , etc. Citaremos os de Margaret D. Forster (17, 18), Kolthoff e Stansby (19), Smith e Dutcher (20), Thompson e Taylor (21), Pavelka (22), Feigl (23), Alimarin (24), Szegoe e B. Cassoni (25), etc. Alguns não são mais que simples adaptações.

— Entre os aperfeiçoamentos do mét. de volatilização no estado de  $F^4Si$  há que preferir especialmente o de Casares (26) que pôs em evidência a importância que tem a natureza da sílica empregada. Depois de um exaustivo estudo experimental, Casares verificou a vantagem de usar vidro moído em vez de quartzo ou de sílica precipitada, o que torna a recuperação do flúor integral e permite abreviar muito a operação. O mesmo A. descreve com Salinas (27) um mét. clorimétrico fundado na reacção de de Boer.

Ainda sobre o método de volatilização citaremos as contribuições de W. D. Armstrong (28) e de Herlemont e Delabre (29).

### Mét. de Willard e Winter

De entre os métodos ponderais e volumétricos que mencionámos, aqueles que são aplicáveis à determinação rigorosa de pequenas quantidades de flúor teem o inconveniente de serem delicados

ou muito trabalhosos. Em especial a volatização no estado de  $F^4Si$  — que conduz sem dúvida a resultados precisos — *exige sempre a secagem perfeita da vidraria e dos reagentes.*

O inconveniente desaparece completamente no mét. de volatização no estado de  $F^6SiH^2$  que, por outro lado, se executa com aparelhagem muito simples.

Se não estamos em erro, o processo foi aconselhado pela primeira vez por I. Tananaeff (30), mas tornou-se conhecido através do trabalho de Willard e Winter (31) que o estudaram cuidadosamente e o completam com a escolha dum excelente método volumétrico: titulação com soluto aferido de  $Th^{++++}$  em presença do complexo de zircónio-alizarina como indicador. O método dos autores engloba pois a separação e a dosagem; é relativamente simples, rigoroso e dum grande sensibilidade.

Amstrong (32) propõe que se empregue como indicador simplesmente o vermelho de alizarina que dá também com o tório uma laca cor de rosa.

No nosso trabalho adoptamos esta modificação que achamos cómoda. Serviu-nos ainda de guia a adaptação do mét. de Willard e Winter ao caso das águas, feita por Boruff e Abbot (33).

### Método colorimétrico

Querendo comparar os resultados do mét. de Willard e Winter com os que se obtêm directamente por um processo colorimétrico, decidimo-nos, quanto a êste último, pela técnica de Sanchis (34) modificada como adiante diremos,

Sanchis parte do processo de Thompson e Taylor já citado (que por sua vez se baseia na reacção de de Boer) e aperfeiçoa-o com felicidade.

A dificuldade da aplicação quantitativa desta reacção às águas reside no facto destas conterem geralmente certos iões ( $SO^{4--}$ ,  $SH^-$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ , etc.) que interferem na acção descòrante do flúor sobre a laca.

Ora, em vez de usar padrões cuja fabricação exige o prévio conhecimento da composição da água a analisar (Thompson e Taylor), Sanchis resolve o problema juntando a esta e a cada padrão quantidades iguais de  $ClH$  e  $SO^4H^2$ .

Nestas condições o Autor verificou que as percentagens normalmente existentes nas águas dos referidos iões não chegam para produzir interferência.

A escala de padrões de Sanchis convém para as águas potáveis e para águas minerais não muito ricas em flúor; para águas minerais muito ricas tivemos de escolher outra escala. Por outro lado, desejando atingir maior rigor, usámos colorímetros para a apreciação dos tons finais da reacção.

### Prática dos processos usados

#### 1) MÉT. VOLUMÉTRICO

Os reagentes necessários são os seguintes:

a) Solução de vermelho de alizarina (alizarina-sulfonato de sódio) a 0,05 % em água.

b) Sol. de nitrato de tório com uma concentração tal que 1 c. c., corresponda aproximadamente a 1 mmgr. de flúor, aferida como adiante se dirá.

c) Sol. aferida de FNa : 1 c. c. = 1 mgr de F. Partimos do sal puríssimo Merck previamente doseado pelo método do fluoreto de cálcio e pesamos a quantidade correspondente a 1 gr. de F, prefazendo o volume de 1 litro com água destilada.

d) Álcool *neutro* a 95°.

e) Sol. de ClH diluído a 1:50.

— A aferição da solução de tório faz-se rigorosamente pelo método condutimétrico por nós descrito (35). Mas como convém trabalhar com solutos titulantes mais diluídos (1 c. c. = 0,2 mgr. de F) e neste caso se torna mais delicada a operação condutimétrica, proceder-se-á assim: Deita-se num pequeno copo de Boémia de forma alta 1 ou 2 c. c. da sol. de FNa c), 20 c. c. de água destilada e 20 c. c. de álcool neutro; juntam-se 3 gotas de a) e gotas de ácido e) até viragem para amarelo e depois disto mais uma única gota de e). Num balão graduado de 100 c. c. faz-se a diluição exacta a 1/5 do sol. b) e enche-se com êste líquido uma microbureta. A titulação do líquido hidro-alcoólico contendo o flúor faz-se então lentamente e agitando sempre até obter um tom róseo fraco.

Deve fazer-se um ensaio testemunha com 20 c. c. de água destilada e igual volume de álcool contendo também 3 gotas de *a*) virado a amarelo com gotas de *e*) e mais uma gota do mesmo ácido; tal ensaio indica-nos a correcção a fazer em qualquer titulação, isto é o volume da solução de tório que é necessário para conseguir o tom róseo (cerca de 0,03 c. c.). Obtém-se assim o título exacto do soluto.

Com qualquer líquido a analisar procede-se semelhantemente. Aconselhamos fazer sempre um ensaio em triplicado reservando uma das amostras para uma titulação orientadora e titulando depois as outras em presença duma testemunha contendo uma quantidade conhecida de flúor da mesma ordem de grandeza que a das amostras a dosear e que se titulou previamente até à equivalência. Este artifício presta grandes serviços a princípio quando se não tem ainda bem presente a intensidade do tom róseo que corresponde ao fim da reacção; por outro lado eliminam-se assim os erros provenientes da adsorção da laca pelo precipitado de  $F^4Th$ , que para quantidades grandes de flúor são de considerar. Por esta mesma circunstância convém ainda não escolher amostras com mais de 1 mgr. de F.

— Para obter as amostras que são directamente tituladas é preciso primeiro volatilizar o flúor existente na água a analisar. Seguimos aqui quasi à risca a técnica de Buroff e Abbot.

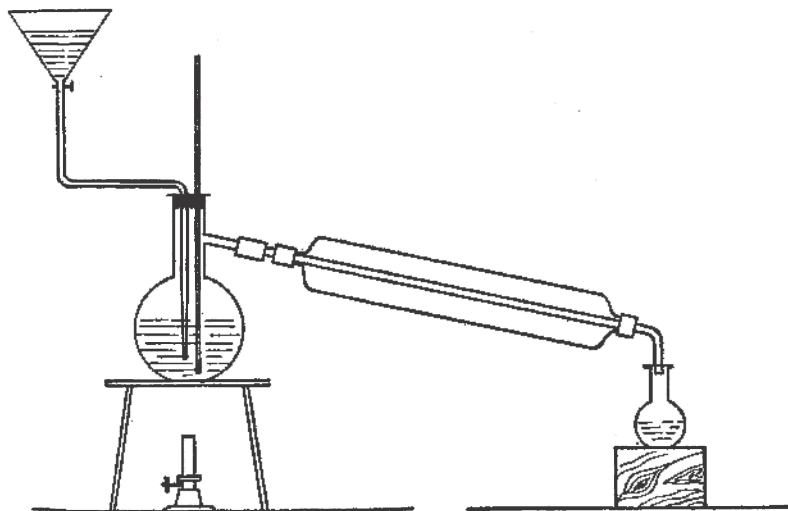
Emprega-se um balão de destilação de 250-300 c. c. de capacidade com a rôlha atravessada por dois furos, um para o termómetro, que deve mergulhar no líquido e outro para um tubo terminando em ponta capilar que vai até ao fundo do balão. Este tubo está ligado a um reservatório munido de torneira (balão ou funil de decantação) que contém água destilada. O tubo abdutor do balão (fig. 1) liga-se a um refrigerante e recebe-se o distilado num pequeno balão de colo largo.

Se a água contiver de 4 a 10 mgr. de F por litro empregam-se 50 c. c.; para águas mais ricas é conveniente partir de 25 c. c. e adicionar igual volume de água destilada; se a água tem menos de 4 mgr., é necessário partir dum volume convenientemente escolhido e concentrar primeiro até 50 c. c., no próprio balão de destilação, depois de ter alcalinizado francamente com soda N/5 (em presença da fenolftaleína, por exemplo). Aos 50 c. c., iniciais

ou resultantes da concentração, adiciona-se 20 c.c. de ácido sulfúrico concentrado puro (ou de ácido perclórico a 60 %), alguns fragmentos de vareta de vidro e um pedaço de fio ou lâmina de platina (para regularizar a ebulição).

O balão assenta sobre um quadrado de amianto com um furo circular de diâmetro adequado por onde incide a chama dum bico de gás.

O líquido deve começar a ferver a 110° (se assim não fôr, juntar um pouco de água destilada); deixa-se em seguida ir subindo a temperatura até 135° e nessa altura conserva-se a temperatura de



*Fig. 1*

ebulição entre 130-140° constantemente, por adições periódicas de água através do tubo capilar. A operação dá-se por terminada quando tenham distilado cerca de 100 c.c. de líquido.

Tira-se então o balão com o distilado, alcaliniza-se este com soda e concentra-se até cerca de 10 c.c. Depois de arrefecer, filtra-se sobre um filtro muito pequeno para o copo de titulação e lava-se por três vezes com água destilada o balão e o filtro (o líquido total deverá ter o volume de 20 c.c.). Junta-se então 20 c.c. de álcool neutro, etc., procedendo-se como se disse atrás para a

aferição do soluto de tório. Faz-se o cálculo em relação ao título deste soluto e ao volume da água donde se partiu.

A evaporação do líquido destilado é ainda um defeito do método; certos aniões, como  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ , são deslocados pelo  $\text{SO}_4\text{H}^2$  ou pelo  $\text{ClO}_4\text{H}$  e passam para o destilado; e quando neutralizamos êste pela  $\text{OHNa}$  formam-se soluções de salinidade e de poder também variáveis o que pode dificultar a apreciação do tom de viragem do vermelho de alizarina. A questão do pH da amostra a titular tem importância nesta viragem, como tivemos ocasião de verificar. Posteriormente apareceu um estudo interessante sobre o assunto onde os autores, W. M. Hoskin e Ferris (36), propõem que se tamponizem sempre os líquidos alcoólicos que se usam na titulação. Julgamos porém que, no nosso caso, apenas haverá que considerar êste ponto para os destilados de águas que contenham grande quantidade de aniões deslocáveis pelos ácidos fixos.

## 2) MÉT. COLORIMÉTRICO DIRECTO.

As vantagens dos mét. colorimétricos são evidentes: se fôr possível, como no mét. de Sanchis, eliminar de modo simples a interferência de certos iões (pelo menos quando o teor destes não ultrapasse certos limites), não haverá que fazer separação prévia, trabalhando-se sobre a água tal e qual.

Já referimos as dificuldades da utilização da reacção de de Boer como base dum método quantitativo seguro. Acrescentamos agora que, se o tom resultante da descoloração é função da quantidade inicial da laca, também é verdade que para cada valor dessa concentração se nota uma diminuição de sensibilidade na região dos teores mais elevados de flúor.

Assim, verificamos que da escala usada por Sanchis (de 0 a 0,3 mg. de  $\text{F}^-$  em 100 c. c.) só é aconselhável que se utilize a zona que vai até 0,2 mg. ou, melhor até 0,15. Nesta região a sensibilidade é excelente. Para águas que contem mais de 3,0 mg. de  $\text{F}^-$  por litro há que empregar menores volumes ou — o que é preferível em águas muito ricas — adotar outras escalas construídas com maiores quantidades de zircónio-alizarina.

Em tais condições pudémos fazer doseamentos bastante precisos examinando os solutos corados no fotómetro gradual de Pulfrich-Zeiss ou no colorímetro fotoeléctrico de Lange-Altman.

Indicamos a seguir a técnica seguida por nós.

I — *Águas contendo até 5 mgr. de F<sup>-</sup>/L.*

Reagentes: *a)* Soluto aferido de FNa tal que 1 c. c. = 1 mg. de F.

*b)* Sol. de alizarina-sulfonato de sódio a 0,17 % em água.

*c)* Sol. de (NO<sup>3</sup>)<sub>2</sub>Zr.5 OH<sup>2</sup> a 0,87 %.

*d)* Juntar *b)* e *c)* pouco a pouco e agitando. Deixar repousar umas horas e diluir exactamente a 1/5 com água.

*e)* CIH aproximadamente 3 N.

*f)* SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> aproximadamente 3 N.

Preparação da escala: A cada um de 7 balões de Erlenmeyer de 250 c. c. de capacidade juntar respectivamente 0, — 0,25 — 0,5 — 0,75 — 1,0 — 1,25 — 1,50 c. c. do sol. *a)* previamente diluído com rigor a 1/10. Prefazer em cada balão o volume aproximado de 90 c. c. com água destilada. Tratar depois cada termo da escala como as amostras a dosear.

Prática — Para um balão igual aos da escala medem-se rigorosamente 50 ou 25 c. c. da água a analisar que deve ser perfeitamente límpida (filtrar se fôr preciso). Prefaz-se o volume aproximado de 90 c. c. com água destilada e junta-se 2 c. c. de *e)*, 2 c. c. de *f)* e 2 c. c. de *d)*. Aquece-se rapidamente até à ebulição e retira-se logo que esta começa. No dia seguinte passa-se o líquido para um balão graduado de 100 c. c. e completa-se este volume com as águas de lavagem.

Procede-se análogamente com os vários termos da escala e examina-se a cor no fotómetro de Pulfrich em câmaras de 150 mm. e com o filtro corado *S 50*. As percentagens de absorção dos termos da escala (em relação, por ex., à da água destilada contida em câmara de 150 mm.), ou os coeficientes de extinção respectivos, servem para construir uma curva, função das quantidades de flúor, que nos dá facilmente o teor dêsse ião nas águas ensaiadas.

Convém fazer determinações em série e verificar de cada vez a constância da curva padrão.

II — *Águas com mais de 5 mg. de F/L.*

Os solutos são aqui os mesmos que anteriormente com excepção de *d)* que é agora :

*d*) Juntar volumes iguais de *b*) e *c*) pouco a pouco e agitando. Deixar repousar umas horas e diluir exactamente a 1/2.

Preparação da escala: Em cada um de 6 balões de Erlenmeyer de 250 c. c. deitar respectivamente 0—2,5—5,0—7,5—10,0—12,5 c. c., do sol. *a*) diluído exactamente a 1/10. Juntar água destilada até cerca de 90 c. c.

Prática: Medir 50 c. c. da água a analisar que deve ser límpida.

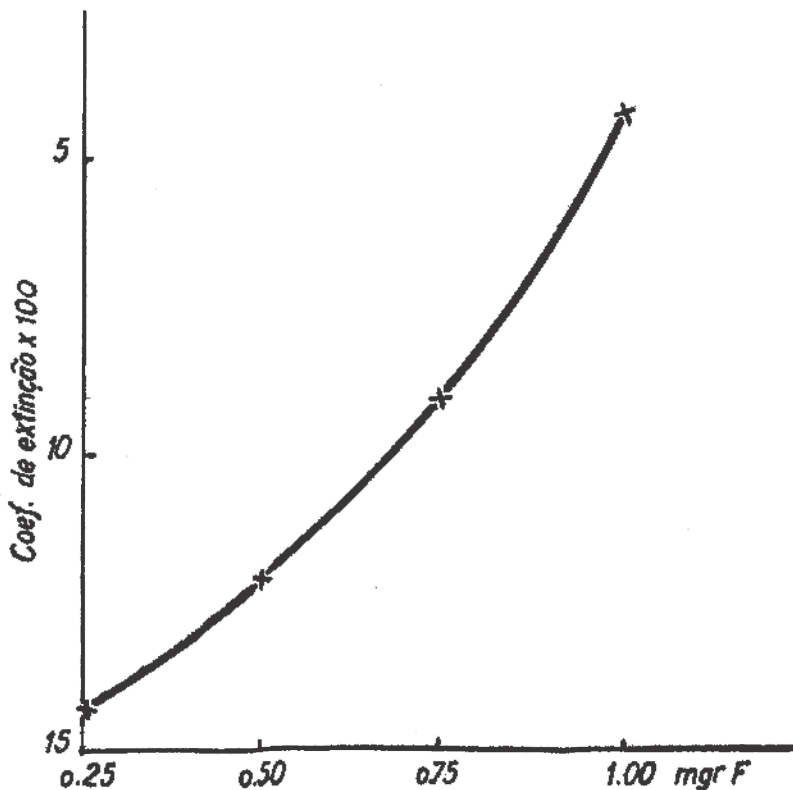


Fig. 2

Fazer 90 c. c. com água destilada e adicionar 2 c. c. de *e*), 2 c. c. de *f*) e 3 c. c. de *d*). Proceder em seguida como no caso anterior.

O exame colorimétrico pode fazer-se no fotómetro gradual sob espessura menor que a indicada. Nós empregámos o colorímetro de Lange, trabalhando com a sensibilidade normal e sem filtro; a curva obtida está representada na fig. 2.



\*

\* \*

### Resultados obtidos com águas minerais portuguesas

No caso das *águas sulfúreas sódicas*, as quais se mostraram excepcionalmente ricas de flúor, comparámos os métodos volumétrico e colorimétrico.

Para eliminar a hipótese da interferência do ião  $\text{SH}^-$  trabalhamos sempre com amostras suficientemente arejadas ou tratadas previamente com  $\text{O}^2\text{H}^2 + \text{OH}$  Am. Em qualquer das amostras submetidas à análise não era já possível pôr em evidência a presença daquele ião pela reacção do nitroprussiato.

Só a princípio empregámos o tratamento pela água oxigenada que depois reconhecemos ser dispensável e que tinha o inconveniente de exigir uma correcção final em virtude de existir flúor naquele reagente (3 mg. em 100 c. c. na amostra de que dispúnhamos).

Pelo que diz respeito aos reagentes do mét. de volatilização, os ensaios testemunhas que fizemos mostraram a necessidade duma correcção de 0,06 c. c. do sol. de tório, o que dava uma dedução total de 0,09 c. c. entrando em linha de conta com a viragem.

— A princípio obtivemos com o mét. de volatilização valores bastante discordantes e em regra elevados; isto deu-se enquanto não conseguimos regularizar a ebulição evitando o arrastamento accidental de ácido.

Para as águas carbonatadas muito mineralizadas e carbogassoas os resultados mantiveram-se porém menos concordantes a despeito de várias tentativas nossas para averiguar as causas dos erros (eliminação prévia de  $\text{CO}^2$  pelo vácuo, por ex.). O assunto merece estudo especial se bem que não seja difícil prever aquelas causas. Assim no mét. de volatilização há que concentrar as águas no próprio balão de destilação para evitar perdas (o que nós não fizemos); por outro lado há que considerar a salinidade e o poder tampão do destilado. No mét. colorimétrico é necessário não esquecer a elevada taxa salina das águas em questão que repõe a hipótese da interferência de iões, mesmo para o processo de Sanchis. O certo é, porém, que para a água de Salus encontramos sempre números muito próximos (v. tab. III).

— Depois de estarmos senhor da técnica respectiva, verificámos por várias vezes o rigor do met. de Willard e Winter.

Assim, por ex.

50 c. c. de água bidistilada + 0,5 mg. de F (0,5 c. c. do sol. padrão) deram por esse método 0,48 mg. de F

50 c. c. da água de Lisboa com a mesma quantidade deram 0,51 mg. de F

Para cada água mineral examinada por esse método fazíamos pelo menos 3 ensaios de destilação seguida de titulação.

Para dar ideia do afastamento dos valores de vários ensaios citamos os números referentes à água do Gerez sôbre a qual realizámos 8 determinações.

TABELA I

	mgr./litro de F	
1.º ensaio . . . . .	16,7	} (Ebulição tumultuosa; arrasamento de ácido)
2.º » . . . . .	17,2	
3.º » . . . . .	14,6	
4.º » . . . . .	14,3	
5.º » . . . . .	14,4	
6.º » . . . . .	14,4	
7.º » . . . . .	14,9	
8.º » . . . . .	14,6	
Média . . . . .	14,5	

— Por curiosidade praticámos em algumas águas a titulação directa pelo soluto de tório sem prévia separação dos outros iões; encontrámos, como era de esperar, números diferentes, se bem que, em alguns casos, bastante aproximados dos números reais. Assim, para Entre-os-Rios, achamos directamente 20 mgr./L; para Gerez (Bica) 16 mgr., valor elevado.

— Os resultados expressos na tabela II e parte dos da tabela III foram já apresentados em nota à Academia (37). Na coluna «Vol» veem os valores do método de volatilização e na outra «Col» os do método colorimétrico. Os números referem-se a mgr. de F por litro.

TABELA II

Nascente	Vol.	Col.
Aregos. . . . .	19,3	19,6
Entre-os-Rios . . . .	20,1	19,8
Felgueira . . . . .	16,4	16,2
Moledo. . . . .	17,2	17,6
S. Pedro do Sul . . .	17,8	—
C. da Saúde . . . . .	18,8	19,4
S. Vicente. . . . .	18,3	19,0
Vizela . . . . .	22,4	22,8
.....		
Caldas da Rainha . .	—	1,5
Monte Real . . . . .	—	1,2

TABELA III

Nascente	Vol.	Col.
Vidago 1 . . . . .	3,8	3,0
Vidago 2 . . . . .	3,7	—
P. Salgadas: D. Fer-		
nando . . . . .	2,8	2,4
G. Alcalina . . .	3,0	2,3
Penedo . . . . .	3,8	2,4
Sálus . . . . .	7,6	7,9
Sabroso . . . . .	—	2,2
Gerez . . . . .	14,5	14,2
Chaves . . . . .	8,0	8,3
Monção . . . . .	11,0	11,6

OBS. — Quando não se indica o nome da fonte, entende-se que se trata da nascente principal. As águas da tabela II são *sulfúreas*, as 8 primeiras sulfúreas *sódicas* e as 2 últimas *cálcicas*.

— Uma vez averiguado que, com excepção de certas águas carbonatadas muito mineralizadas, os números obtidos pelo mét. de volatilização eram muito próximos dos números do processo colorimétrico, empregamos exclusivamente este último para as outras águas, muito menos fluoretadas.

TABELA IV

	Nascente	Flúor (mgr./litro)
Cucos . . . . .		1,8
Curia . . . . .		1,1
Moura . . . . .		0,35
Pizões . . . . .		0,40
Estoril . . . . .		0,54
Melgaço . . . . .		0,53
Foz da Certa. . . . .		0,42
Caramulo (Barreiro) . . . . .		0,50
Luso. . . . .		0,42
Caria . . . . .		0,72
Cambres . . . . .		0,40
Monfortinho . . . . .		0,42
Abrunhosa . . . . .		0,19

— Examinada pelo mét. colorimétrico, a água de Lisboa apresentou um tom muito próximo do 0 da escala padrão de Sanchis.

#### APRECIAÇÃO DOS RESULTADOS.

Pelo exame das tabelas II e III verifica-se que, à parte a excepção acima referida, a concordância entre os métodos de volatilização e colorimétrico é muito satisfatória. Para águas hipo — ou mèsò — salinas de outros tipos é de prever uma conclusão idêntica; simplesmente estas águas, se não fôrem ricas em flúor, terão de ser concentradas com precaução quando as quisermos analisar pelo mét. de Willard e Winter.

— Confessamos a nossa surpresa ao determinarmos os valores da tab. II que mostram a excepcional riqueza de flúor das nossas águas sulfúreas primitivas. Apenas para uma única água dêste tipo (T. de S. António-Celorico) se tinha verificado o facto, empregando primeiro o mét. de Gautier e Clausmann executado, a pedido de Lepierre, pelos próprios autores, que a acharam muito rica (v. 2.<sup>a</sup> cit. de (6)).

Lepierre mais tarde repetiu a análise servindo-se do proc. de Treadwell-Penfield e encontrou 10 mg. de F/L. Vemos agora que se não trata dum caso espúrio mas da regra geral.

A associação dos iões  $\text{SH}^-$  e  $\text{F}^-$  demonstra, segundo a conhecida teoria de Gautier, a origem profunda das águas. Veja-se a grande diferença nas respectivas percentagens de flúor das águas sulfúreas sódicas e das águas sulfúreas cálcicas (tab. II). Estas últimas (Caldas da Rainha e Monte Real) são quimicamente análogas às primeiras quanto ao anião característico; mas a sua gênese é inteiramente outra.

— Na tab. II destaca-se a água de Vizela com 22,6 mg./L (média dos dois métodos) o que corresponde a 49 mg. de FNa ou sejam 14,3 % do resíduo sêco e qualquer das outras águas dêste tipo apresenta-se com mais de 16 mg. F/L. Também se nota que Entre-os-Rios, Aregos, Caldas da Saúde e S. Vicente teem quasi o mesmo teor de flúor.

— A água do Gerez (Bica) continua a ser, entre as águas portuguesas não sulfúreas, aquela que possui a cota mais alta do elemento em questão: 14,3 mg. (Clausmann encontrara 12,1 e Sousa Reis, em 1885, 10,3 mg.).

Logo a seguir vem Monção com 11,3 e depois Chaves com 8,2.

— No tipo das águas bicarbonatadas sódicas, carbogasosas, aparece Sálus como muito rica e tôdas as restantes podem considerar-se como bastante ricas.

— Da tab. IV notamos Cucos e Curia, com mais de 1 mg., e ainda a água de Caria que é muito pouco mineralizada. Em tôdas as outras, excepto a de Abrunhosa, a percentagem de flúor é praticamente a mesma.

Antes de terminar, queremos agradecer ao Sr. Prof. Ch. Lepierre, presidente do I. de Hidrologia de Lisboa, por intermédio de quem conseguimos as várias amostras de águas. Algumas omissões involuntárias houve da nossa parte, mas raras foram as empresas concessionárias que deixaram de corresponder ao nosso pedido.

Faremos notar que a classificação «por teores de flúor» é uma classificação estritamente de ordem química e nada tem que ver, em regra, com a excelência terapêutica das águas.

## CONCLUSÕES

1.º — O método de doseamento do flúor por volatilização no estado de ácido hidrofluossilícico seguida de titulação com sal de tório, devido a Willard e Winter, presta-se geralmente muito bem, na adaptação de Boruff e Abbot, ao caso das águas minerais e tem incontestáveis vantagens sôbre os outros métodos até hoje conhecidos.

2.º — Também o processo colorimétrico adaptado por Sanchis se pode aplicar ao mesmo caso, sendo os resultados concordantes com os do método anterior.

3.º — Faz-se uma restrição para certas águas muito mineralizadas que devem ser estudadas especialmente.

4.º — A aplicação desses métodos a algumas águas portuguesas, revelou a existência de elevadas percentagens de fluoreto-ião nas nossas águas sulfúreas não degeneradas.

Lisboa, 26 de Março de 1936.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Z. anal. Chem. 51 (1912) pg. 14 (G).
- (2) Helv. chim. Acta 9 (1926), pg. 478 (G).
- (3) C. R. 189 (1929) pg. 1281 — V. também Carrière e Janssen C. R. 190 (1930) pg. 1127.
- (4) Chem. Weekbl. 1, (1904) pg. 324 (G).
- (5) Z. ang. Chem., 38 (1925) pg. 203 (G).
- (6) Bull. Soc. Chim. 11 (1912) pg. 872; C. R. 158 (1914) pg. 1389.
- (7) Ber. 46 (1913) pg. 2510 (G).
- (8) Chem. Ztg. 49 (1925) pg. 701 (G).
- (9) Helv. Chim. Acta 9 (1926) pg. 476 (G).
- (10) Ind. Eng. Chem. 16 (1924) pg. 703 (G).
- (11) Z. anorg. Chem. 152 (1926) pg. 203 (G).
- (12) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5, (1933) pg. 17.
- (13) Z. Anal. Chem. 82 (1930) pg. 215 (Z).
- (14) J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) pg. 2131.
- (15) Ibidem, 55 (1933) pg. 90.
- (16) Ibid. 54 (1932) pg. 4625.
- (17) Ibid. 54 (1932) pg. 4464.
- (18) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5 (1933) pg. 234.
- (19) Ibid. 6 (1934) pg. 118.

- (20) Ibid. pg. 61.
- (21) Ibid. 5 (1933) pg. 87.
- (22) Mikrochemie, 6 (1928) pg. 149 (Z).
- (23) Ibid. 7, (1929) pg. 13 (Z).
- (24) Z. anal. Chem. 81, (1930) pg. 8 (Z).
- (25) Gion. Ch. Ind. Applic. (1933) pg. 599.
- (26) An. Soc. Esp. Ch. Fis. 27 (1929) pg. 141.
- (27) Rev. Acad. Sc. Madrid 32 pg. 88.
- (28) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5 (1933) pg. 315.
- (29) C. R. 196 (1933) pg. 1502.
- (30) Chem. J. Ser. B. J. angew-Chem. (russo) 5 (1932) pg. 834 (Z).
- (31) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5 (1933) pg. 7.
- (32) J. Amer. Chem. Soc. (1933) pg. 1741.
- (33) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed., 5 (1933) pg. 236.
- (34) Ibid. 6 (1934) pg. 134.
- (35) Comunicação à Academia das Ciências, 1934.
- (36) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 8 (1936) pg. 6.
- (37) Sessão de 5-3-1936. V. «Técnica» 73 pg. 335.

— As referências marcadas (G) foram tiradas de «Gmelins Handb. d. anorg. Chem.» Syst. n. 5:Fluor.

— (Z) indica que a referência se encontrou na «Zeitschr. f. anal. Chem.» nos artigos de Frommes, fasc. 5.º e 6.º, vol. 96, pg. 211 e fasc. 7.º e 8.º, vol. 99, pg. 301 (1934).

— O resto da bibliografia consultou-se directamente.

# As possibilidades da Indústria Química em Portugal (\*)

PELO

*Dr. Eng.º Químico A. Beyer*

Da apresentação do conferente feita pelo Snr. Presidente do Núcleo do Pôrto, Prof Dr. Alberto de Aguiar, destacamos o seguinte extracto: . . . estamos em face dum trabalhador, dum estudioso e dum técnico que, simpatisante do meio português, aqui fixou residência há 4 anos.

Esta permanência, em estudo activo e continuamente investigador, permitiu-lhe apreciar e valorisar o estado actual das indústrias químicas portuguesas e conhecer os valiosos recursos que o país lhe fornece para a sua expansão ou para a exploração de novas riquezas, no sentido do fomento económico português.

O conferente, Engenheiro químico Antoine Beyer, natural de Eguisheim, alto Reno, Alsacia, fez os seus primeiros estudos em França e Alemanha, diplomando-se em engenharia química na Escola Superior de química de Mulhouse que frequentou de 1904 a 1908 sob a direcção do sábio professor Neulting que por sua alta especialização em matérias corantes tornou a sua Escola uma das mais afamadas da França.

Doutorado em ciências pela Universidade de Toulouse que cursou de 1908 a 1910, sob a direcção do notável químico Sabatier, aí conquistou o seu grau, defendendo uma Tese notável sobre «Contribution à la connaissance de l'Azoxonium — La Gallocyanine et ses analogues» — que rapidamente lhe abriu futuro brilhante nas aplicações à química industrial: serviu de 1910 a 1913 como químico em Serpauchoff (Rússia), de 1913 a 1919 notabilizou-se nas grandiosas fábricas de produtos B. A. S. F. em Ludwigshafen onde brevetou curiosas modalidades técnicas e posteriormente transitou pelos Laboratórios da Soc. de matérias corantes de St. Denis que dirigiu de 1919 a 1920; de 1920 a 1930 dirigiu os Laboratórios de Aplicação da «C.º Nationale des Matières colorantes», transformados em «Etablissements Kühlmann et Co» e de 1930 até hoje enveredou pela difusão dos seus conhecimentos, servindo como Conselheiro-químico em Paris até 1932 e a partir desta data em Portugal como consultor e conselheiro prático de algumas indústrias, nomeadamente no Interposto Industrial e Comercial do Pôrto.

---

(\*) Resumo da Conferência realisada no Núcleo do Pôrto da Sociedade Portuguesa de Química e Física em 18 de Janeiro de 1936.



Tão longo, variado e útil estágio químico e industrial permitiu-lhe a realização de variados estudos de que dou a seguir nota sumária:

Eles são além da Tese a que já me referi e por ordem cronológica:

— Estudo sôbre os ácidos complexos inorgânicos: o ácido duodecifosfotungstico e sua aplicação à indústria; fabricação das cores «Fanal» brevetada na Alemanha e América.

— Sínteses catalíticas por hidrogenação; estado actual da fabricação do álcool pelo acetileno e do isopreno pelo cresol.

— Estudo sôbre as condensações aldólicas em vista de obter matérias alifáticas superiores, a partir do acetileno.

— Método industrial da preparação e hidrogenação do aldol e seus derivados.

— Estudo sôbre os corantes cromáveis e preparação dos complexos solúveis para a tinturaria da lã.

— Estudo sôbre a utilização e recuperação das gorduras da lã; eliminação e utilização industrial da colessterina.

— Utilização do catalisador «Beyer» para garantir o ferro contra o ataque dos ácidos na «decapage».

— Estudo sôbre a refinação dos óleos e utilização dos sub-produtos; preparação dos oxicloretos gordos e seu emprêo na saboaria; inovação importante na indústria do sabão.

— Estudo sôbre a constituição da gelose e alginoses: método da sua eliminação e aplicação industrial. Conferência no Instituto Oceanográfico de Paris sôbre estudos realizados em França e Portugal.

— Estudo da questão da síntese dos corantes sôbre a fibra; obtenção do kaki colonial sôbre algodão e lã.

— Estudo sôbre a transformação química da cortiça a-fim-de obter novas matérias plásticas.

Estes dois últimos estudos foram realizados em Portugal, o 1.º no Laboratório do Interposto e o 2.º no dos Laboratórios da Electro-Cerâmica em Gaia.

Tais são meus senhores, muito em resumo, os títulos científicos do conferente, Mr. Beyer a quem dou a palavra.

A palavra possibilidade não deve ser compreendida no sentido de probabilidade, mas sim no sentido de necessidade porque sob o ponto de vista químico e técnico muitas coisas são possíveis e certas sem que por isso sejam necessárias nem mesmo realizáveis sob o ponto de vista económico.

A necessidade deve ser o único critério para a instalação de novas fábricas, tal é o parecer do conferente; e, segundo êle, estas necessidades existem em Portugal.

A balança comercial acusa ainda uma saída anual de cêrca de 1.000.000 de contos para a compra de produtos manufacturados entre os quais os produtos químicos, ou quimicamente tratados, constituem a maioria.

Para estabelecer o equilíbrio é preciso primeiro produzir mais, melhorando a qualidade da produção. É preciso em seguida transformar dentro do País, partindo das matérias primas nacionais, e criar empresas mecânicas e químicas, a-fim-de reduzir as importações em produtos manufacturados. Os elementos desta realização encontra-os a indústria química, por um lado nas matérias primas disponíveis e, por outro lado, na síntese química.

Segundo as matérias primas:

1.º *No domínio mineral* há possibilidades na transformação química dos minérios de tungsteno, de cromo, de estanho, de manganésio, de arsénio; além das pirites já tratadas há também elementos para o fabrico dos silicatos, do azul de ultramar, da permutite, sem falar dos isoladores térmicos de base tripoli e cortiça.

O carvão, a hulha e a linhite são a fonte principal deste domínio; a hulha do Cabo Mondego constitui, sob tal aspecto, um ponto de partida de primeira ordem para a indústria química.

O conferente prevê a criação duma grande central de força, permitindo a alimentação da maior parte do País em luz e energia, sendo esta força fornecida pelo coque da hulha resultante da semi-destilação desta última. Esta operação fornece o alcatrão que tratado quimicamente dá parafina e óleos os quais por hidrogenação fornecem gasolina, óleos leves para Diessel e óleos pesados para a lubrificação, em suma os derivados do petróleo da Pensilvânia.

Destilando a hulha a uma temperatura mais elevada obtemos o benzol, toluol e xilol, a naftalina, assim como todos os produtos para o desenvolvimento da indústria química orgânica e síntese.

2.º *No domínio florestal* três ramos de exploração química se apresentam:

O tratamento da madeira, a sua destilação para a preparação do álcool metílico que fornece o formol, o ácido acético que fornece os acetatos e acetona; o alcatrão que fornece o óleo de madeira, os derivados fenólicos e os breus; finalmente há o carvão de madeira, excelente matéria prima para os gasogénios adaptados aos camiões e aos tratores, permitindo motorisação mais económica.

Do tratamento das cascas, especialmente a do pinheiro marítimo, se podem tirar excelentes cortumes; a do carvalho, fornecendo depois de eliminação da linhite e da celulose a subérona, matéria prima ao mesmo tempo com caracter de resina de matéria gorda.

O conferente estabeleceu um método de extracção e prevê que a matéria prima apresente para Portugal um interêsse económico considerável.

O tratamento das gêmas para obter o ácido pimárico e seus derivados assim como a transformação da terebentina em terpineol, terpineol, cânfora sintética e isopreno, apresentam um alto interêsse, servindo o isopreno de matéria prima para a preparação do cauchú sintético.

3.º *No domínio agrícola* há múltiplas possibilidades:

- a) para o fabrico das féculas e seus derivados;
- b) para a extracção e transformação química dos óleos das grânhas da uva;
- c) para a utilização completa dos resíduos proteicos dos matadouros.

O conferente menciona também o fabrico do carvão activo pela utilização dos resíduos de coroso, resultantes das fábricas de botões.

4.º *No domínio marítimo* o conferente dá um apanhado muito sucinto das possibilidades relativas à utilização dos resíduos provenientes das fábricas de sardinhas, indica a transformação dêstes resíduos em farinha, depois da extracção, dos óleos, servindo estas quer como adubo quer como matéria alimentar para o gado, segundo a sua qualidade. Para dar a uma fábrica dêste género a possibilidade de trabalhar mesmo na estação em que não há sardinhas, o conferente chama a atenção para as plantas marinhas que por esta empreza podem ser sêcas, moídas e transformadas em adubo completo.

As plantas marinhas, os sargaços de que Portugal dispõe quantidade incalculável, constituem uma matéria prima importante. Das algas castanhas pode-se retirar a algina, das algas vermelhas a gelose; estes dois produtos têm interêsse industrial, quer para a preparação de adjuvantes texteis quer como impermeabilisante, quer como alimento.

O conferente toca igualmente o problema da fixação do azoto pelas algas; as plantas constituem um excelente terreno de cultura para o bacilo nitrogenante de maneira que o químico pode à vontade enriquecer em azoto os sargaços antes da secagem. A Sociedade Biomar, nome proposto pelo conferente para esta empreza, apresenta para Portugal uma das melhores possibilidades industriais.

Havendo matérias primas em abundância podem fabricar-se não só os produtos necessários para o País mas ainda para exportação.

Em suma, tôdas estas indústrias de transformação baseadas sobre as matérias primas, adaptam-se perfeitamente às fábricas existentes; moldadas às possibilidades enunciadas elas podem desenvolver-se e aumentar.

Mas a indústria química pròpriamente dita, a da síntese, utilizando para as suas transformações a corrente electrica, a alta temperatura, as pressões elevadas, exige instalações novas, mais complexas, mais dispendiosas e por êsse facto não podemos lançar-nos à sua realisação sem estarmos perfeitamente seguros de encontrar um consumo sufficiente para a sua produção. O conferente insiste no facto, de que para um País como Portugal, as indústrias devem ser agrupadas da forma seguinte:

Electroquímica, Piroquímica, Orgânoquímica.

#### 1.º — ELECTROQUÍMICA

A energia eléctrica em Portugal é actualmente muito cara para permitir a sua applicação química; quando houver uma barragem poderosa sobre o Douro, único rio importante com água todo o ano e perto da região mais industrial do País, poder-se-á pensar na instalação duma fábrica electroquímica; situada de preferênciã perto do Pôrto, esta fábrica ocupar-se-hia em primeiro lugar da electrolyse do sal marinho, para a preparação da soda cástica e do cloro. O conferente insiste no facto de que uma produção de 1000 kg. de soda cástica arrasta necessariamente a produção duma tonelada de cloro e enquanto que nós temos consumo para a soda, pode-se somente transformar e vender  $\frac{1}{5}$  dêste cloro. Antes de montar uma tal fábrica electroquímica, é preciso pois saber claramente qual o emprêgo do restante cloro.

O conferente dá sugestões estabelecendo confrontos com outros países: propõem o fabrico do cloreto básico de cobre para o tratamento das vinhas, a preparação de solventes clorados para a extracção de óleos, o tratamento pelo cloro do óleo de sardinha; a preparação do hipoclorito de sódio e das lexivias caseiras. Fala do tratamento da cortiça com o fim de obter a suberona, método

que aperfeiçoou e cuja aplicação industrial permite absorver toda a produção do cloro. Deste modo chega-se a fabricar a soda cáustica em muito bons condições.

O cloro é igualmente a base do fabrico dos gases de guerra, do cloro líquido, cloreto de enxofre, fosgênio, hiperite, difenilarsina clorada e instalando uma indústria electroquímica, não se pode perder de vista que em caso de necessidade, ela deve ser posta à disposição do Estado para a defesa nacional.

A indústria electroquímica deve igualmente fornecer o peróxido, o persulfato, a água oxigenada, o perborato, matérias primas para a carga das máscaras protectoras contra gases.

Além disso, a indústria electroquímica deve produzir a carbite, ponto de partida do acetileno e dos seus derivados clorados e oxigenados e fornecer igualmente a cianamida donde derivam o amoníaco e a ureia; em suma a indústria electroquímica resulta como uma das mais úteis para o país.

## 2.º — PIROQUÍMICA.

### a) O enxofre e os seus derivados.

Partindo das pirites, a União Fabril fabrica já grandes quantidades de ácido sulfúrico para a solubilização dos fosfatos e prepara o sulfato de cobre, o sulfureto de sódio, etc. Está indicada para o fabrico de anidrido sulfuroso e seus derivados assim como para o do sulfureto de sódio. A preparação do enxofre mole entra no seu domínio assim como a da bisulfito de cálcio para a desinfecção dos terrenos.

### b) O azote e o hidrogénio.

Para o fabrico do amoníaco sintético partindo do azote atmosférico, é preciso em primeiro lugar produzir hidrogénio barato. Esta instalação permitirá igualmente a hidrogenação dos alcatrões e mesmo a da hulha; está portanto indicado montar estas indústrias, ao lado da central de força prevista no Cabo Mondêgo,

O Conferente explica detalhadamente os pormenores e a coordenação destes fabricos referindo-se às indústrias estrangeiras da mesma categoria; fala igualmente do fabrico do ácido azótico sintético e da oxidação do amoníaco.

## 3.º — ORGANOQUÍMICA.

É somente realizável quando se dispõe dos derivados da hulha destilada a alta temperatura.

A indústria das matérias corantes é difficilmente realizável; o número de corantes sendo muito elevado e o consumo relativamente restrito para cada um dos tipos.

As despesas necessárias não estariam pois em relação com o rendimento e somente alguns produtos em relação com a indústria das matérias plásticas, os explosivos, os perfumes, os medicamentos, reveladores fotográficos podem entrar em consideração assim como o fenol para o fabrico da baquelite, o ácido pícrico, o ácido salicílico, o hidrosfenol, o paramidofenol, pode ser fabricado, partindo do benzol ficando o fabrico deste dependente igualmente da central do Cabo Mondego.

## CONCLUSÕES

O Conferente propõe estabelecer um programa de realizações prevendo a instalação de 4 grupos de empresas seguintes:

1.º — A transformação química das matérias primas marítimas em fábricas instaladas em Matosinhos, Aveiro e Setúbal, baseadas nos Sindicatos de fabricantes de conservas, transformando os resíduos das sardinhas e das plantas marinhas.

2.º — A transformação química das matérias primas florestais; uma fábrica instalada na Pampilhosa para a destilação da madeira, tratando as cascas e transformando quimicamente as gemas.

3.º — Uma fábrica electroquímica no Douro instalada perto do Pôrto, para o fabrico dos álcalis e do cloro e utilizando o excedente deste último para a transformação química da cortiça, fabricando igualmente os peróxidos e os derivados clorados do acetileno assim como os gases de guerra e as máscaras anti-gás.

4.º — Uma fábrica termoquímica no Cabo Mondego transformando a hulha em energia e em produtos químicos, com os adubos azotados, a gasolina e os lubrificantes além duma secção de produtos orgânicos químicos.

A União Fabril, o único grupo de indústria química actualmente existente e organizada para atender às necessidades agrícolas e vinícolas, fornecendo adubos e os produtos anti-criptogâmicos, comprando e importando óleos e oleaginosas para refinar e transformar; ela está naturalmente indicada para estender a sua acção aos feculentos e aos proteicos, assim como à indústria da fermentação. Não é pois necessário prever novas instalações para estas especialidades.

Para todas estas realizações, o Conferente insiste na necessidade da formação dum grupo de químicos a preparação dos quais deve ser realizada por uma Escola de Química industrial.

## Revista das revistas

R. F. INNES — **Outra nota sôbre o método pela acetona para a determinação do ácido sulfúrico e sais tampões em couros de cortume vegetal.** (Journ. Intern. Soc. Leather Trad. Chemists, 1935, Vol. XIX, 183).

Provou-se que o método de diluição do extracto aquoso dum couro com 90 % de acetona e titulação com soluto alcoólico de soda cáustica (Innes, Journ. 1934, Vol. XVIII, 457), dava resultados, com couros de fabrico recente, concordes com os resultados obtidos pelo método de Índice de diferença de Innes, pelo método de Índice de ácido de Atkin-Thompson e pelo método de Procter-Searle. Aplicado o processo a couros deteriorados de velhas encadernações, que tinham absorvido da atmosfera cêrca de 5 % de ácido sulfúrico, êle não mostrou a presença daquele ácido.

Innes explica esta «aparente contradição», pela combinação do ácido, no couro deteriorado, com algum componente do couro para formar um composto que se ioniza em água, mas não em acetona. Para prosseguir a investigação, Innes preparou soluções de gelatina, peptona, glicina e sulfato de amónio a uma concentração de N., semelhante à do extracto aquoso do couro deteriorado: 0,1 grm de N em 500 cc. As soluções foram trazidas a pH = 2 com ácido sulfúrico e examinadas pelos dois métodos de análise.

Parece que, enquanto a proteína ou o produto de degradação é ainda de pêso molecular elevado, o composto formado é ionizavel em água e acetona, mas, quando a degradação é mais avançada, o composto é só ionizavel em água.

Innes conclui que, conquanto o seu método não seja applicavel à determinação do ácido sulfúrico em couros velhos, pode servir para a determinação de sais tampões em couros de fabrico recente.

*J. G.*

W. R. ATKIN — **A determinação da «acidês» dos couros de cortume vegetal pelo método de acetona** (Jour. Intern. Soc. Leather Trad. Chemists, 1935, Vol. XIX, 186).

Sendo a tendência da última década para a elaboração dum processo de análise da acidês por determinações do pH de extractos aquosos do couro, ou de extractos obtidos em soluções decinormais de cloreto de potássio, Atkin considera o método pela acetona um retrocesso.



Este método, recentemente proposto por Innes, para a determinação da acidez pela titulação dum extracto aquoso de couro em presença de 90 % de acetona, dá resultados erróneos com couros deteriorados que contem quantidades consideráveis de ácido sulfúrico absorvido da atmosfera. Innes chegou à mesma conclusão, mas propõe o seu método para a avaliação da quantidade do sal tampão protector. Atkin mostra que o método dá resultados baixos com couros contendo formiato de sódio, em comparação com outros métodos como o de Procter-Searle, etc. O método pela acetona também dá resultados erróneos em presença de sais, como o sulfato de magnésio e o oxalato ácido de sódio.

Conclui que o único método seguro para avaliar da quantidade de sal protector será por titulação para  $\text{pH} = 3$  dum extracto aquoso de couro, empregando de preferência o electrodo de vidro.

*J. G.*

**J. JANV — Sobre uma modificação na execução do doseamento da acidez de couros cromados segundo o método Meunier-Chambard, no caso de couros tingidos** (Collegium, Janeiro, 1935; seg. Journal Int. Soc. Leather Trades Chemists, Vol. 19, Abril, 1935,

Janv propõe duas variantes à modificação, baseadas no descoramento da solução bicarbonatada pelo sulfato de sódio. Na primeira, pesam-se 5 gr. de couro sêco ao ar, cortado e desengordurado e agitam-se durante 5 horas, num cilindro especial, com 50 cc. de soluto N/5 de bicarbonato de sódio, contendo 10 % de sulfato de sódio. Passa-se em seguida a solução através uma rede de cobre de malhas finas, e os bocados de couro são lavados sobre a rede com soluto de sulfato de sódio a 10 %. Os fragmentos de couro são novamente agitados durante 1 hora com 75 cc de soluto de sulfato de sódio a 10 %, decantados como antes, outra vez agitados durante 1 hora com 50 cc de soluto de sulfato de sódio e cuidadosamente lavados. Reünir as soluções e prefazer 500 cc. Filtrar e titular 200 cc de filtrado com ácido clorídrico N/5 em presença de metil laranja.

$$x = \frac{(a - 2,5b)}{g}$$

em que  $a$  — é o número de cc de ácido N/5 gastos por 50 cc da solução de bicarbonato;  $b$  — o número de cc de ácido N/5 gastos por 200 cc de filtrado;  $g$  — o número de gr. de amostra, e  $x$  — o número de cc de ácido clorídrico N/5 correspondentes a 1 gr. de couro.

Na 2.a variante, mais simples, pesam-se 5 gr. de couro no cilindro de agitação, tarado, e agitam-se durante 5 horas com a solução de bicarbonato e sulfato de sódio, como anteriormente. Designando por  $g$  o pêso da amostra e por  $G$  o do cilindro, para levar o pêso do líquido a 200 gr., será preciso juntar soluto de sulfato de sódio a 10 % até que o pêso total seja igual a

$$(G + g + 200 - 0,18g) = (G + 0,82g + 200)$$

A solução é então filtrada, pesam-se 50 cc de filtrado em balão graduado e titulam-se com ácido clorídrico N/5.

$$x = \frac{a - \frac{200}{S} b}{g}$$

em que: a, representa o n.º de cc de ácido clorídrico N/5 consumidos pelos 50 cc da solução de bicarbonato de sódio; S, o pêso de filtrado medido para titulação; b, o n.º de cc de ácido clorídrico gastos por S gr. de filtrado; g, o pêso da amostra, e x, o n.º de cc de ácido clorídrico correspondentes a 1 gr. de couro.

Para simplificação, o A. deduz uma média de 18 % do pêso da amostra para compensar o erro resultante da passagem para a solução, da humidade, solúveis totais e sulfato combinado ao cromo.

*J. G.*

**M. C. LAMB — A colheita de amostra de couro para análise**  
(Journal Int. Soc. Leather Trades Chemists, Vol. 19, Abril, 1935).

Reconhecendo vários inconvenientes à colheita de amostras pelo método oficial, e entre elas a desvalorização das peles esburacadas pelo corte das amostras, Lamb propõe que a amostra se componha de uma tira de  $\frac{1}{2}$ " de largura, cortada a todo o comprimento da peça e a  $\frac{1}{4}$ " de distância da beira.

Para verificar se esta amostra seria realmente representativa, o A., depois de recolher num meio coupon a amostra oficial e a amostra proposta, dividiu-o em 55 rectângulos de área semelhante que submeteu à análise.

Foram os seguintes os resultados:

	Amostra oficial	Amostra proposta	Mínimo	Restantes Máximo	Média
Humidade . . . . .	13,94	15,25	15,59	16,70	
Substância dérmica . . . . .	33,60	33,98	29,55	35,81	32,88
Cinzas . . . . .	1,19	1,44	1,32	2,10	1,61
Matérias solúveis em água	21,34	21,37	21,35	29,80	25,28

A substância dérmica, cinzas e solúveis em água estão calculados na base de 15 % de humidade.

*J. G.*

**G. DENIGÈS — Contribuição para a microquímica dos metil-xantídios (cafeína, teobromina, teofilina)** (Bull. des Trav. de la Société de Pharm. de Bordeaux, Ano 74, Fasc. I, 1936).

O A. propõe uma técnica especial para a obtenção, sôbre lâminas, dos derivados bromados desses três xantídios metilados usados em terapêutica.

O aspecto característico desses cristais torna o bromo um notável reagente microquímico diferencial desses corpos.

*A. L.*

M. E. DUFILHO — **Doseamento do arsénio nas terras** (Bull. des Trav. de la Société de Pharm. de Bordeaux, Ano 74, Fasc. I, 1936).

O autor chama a atenção para a grande quantidade de produtos arsenicais lançados às terras para o combate dos parasitas, e para os perigos que daí podem resultar para a vida dos animais e do homem, sabido que êsse tóxico se insolubilisa pouco a pouco, talvez por ligação com produtos orgânicos (matérias húmicas) ou por combinação com o cálcio, o magnésio ou o ferro.

Usa uma técnica, que descreve, para a completa destruição da matéria orgânica, tendo adoptado o método de Cribier para o doseamento desse elemento.

Dos resultados encontrados conclui o A. que:

1.º À parte os terrenos calcários brancos, que não revelaram êsse elemento, tódos os solos virgens contem uma quantidade de arsénio variando desde vestígios até alguns miligramas.

2.º Todos os terrenos cultivados contem desde centigramas até vários decigramas de arsénio, por quilograma de terra.

A. L.

J. E. SCHMIDT e J. C. KRANTZ JR. — **Método de ensaio dos benzoatos e dos salicilatos alcalinos** (Journ. Amer. Pharm. Assoc., 1933, 22, 953; seg. Journ. de Pharm. et Chim. T. XXIII, n.º 7, Abril de 1936).

O método deriva do recentemente proposto por Henville e consiste numa titulação acidimétrica. Uma amostra de 1 gr., 5 do sal, previamente sêco a 100º até pêso constante, é colocado num balão de forma alta, de 300 c. c. de capacidade, com 75 c. c. de éter e 5 gotas de alaranjado de metilo. A mistura titula-se por meio do ClH N/2, e agitando continuamente, até coloração alaranjada da camada aquosa. Este método, muito simples e muito rápido, tem dado resultados muito mais exactos que os métodos usados até então.

A. P.

M. P. PLANES — **Sôbre a intoxicação experimental pelo chumbo metálico** (Bull. Soc. Pharm. de Bord., Fasc. I, 1936).

Da análise de numerosas observações feitas pelo autor, pela administração diária a animais de experiência (coelho e cobaio) de chumbo metálico (chumbo de caça n.º 10), pode concluir-se:

a) que o chumbo metálico ingerido pelos animais produz-lhes intoxicações graves, que geralmente acabam pela morte;

b) que as coelhas resistem muito mais à intoxicação que os cobaios-fêmeas;

c) que a intoxicação tem uma acção abortiva para o cobaio-fêmea e uma acção esterilizante para a coelha;

d) que o chumbo passa da mãe para o feto;

e) que, nas intoxicações lentas, o fígado, o rim e o baço são os órgãos que retêm maior quantidade de tóxico;

f) que, nas intoxicações rápidas, o tóxico parece acumular-se de uma maneira mais uniforme em todos os tecidos;

g) que o chumbo aparece rapidamente nos pêlos.

*A. P.*

JUAN A. SANCHEZ — **Sobre uma nova reacção corada sensível da ureia** (Annal. Chim. Analyt., T. 18, N.º 3, Março de 1936).

A reacção consiste (segundo uma técnica especial, e bem descrita pelo autor) em transformar a ureia, sob a acção do cloridrato de fenilhidrasina, em derivados fenilicos da semicarbazida ou da carbazida, compostos que, uma vez em contacto com o reagente vanilino-clorídrico proposto pelos autores (vanilina, 0 grs., 5; ClH puro, 100 c. c.), e em condições especiais, dão origem a derivados de coloração vermelho-groelha, mais ou menos intensa segundo a concentração em ureia. A sua sensibilidade é da ordem do centésimo de miligrama.

*A. P.*

# Informações

**União Internacional de Química.** — A XI Conferência da União Internacional de Química realizar-se-á em Lucerna de 16 a 22 de Agosto próximo.

**Conferência Mundial da Energia.** — Realiza-se em Washington, de 7 a 12 de Setembro deste ano a terceira reunião plenária da Conferência Mundial da Energia. O tema geral deste congresso será: as economias nacionais da energia.

**Congresso Internacional do Ensino Técnico.** — Este congresso efectuar-se-á, este ano, em Roma. Em virtude da situação internacional, a data da sua realização, marcada primitivamente para o mês de Maio, foi adiada para mais tarde, provavelmente para Setembro.

**O XVI Congresso de Química Industrial.** — Este congresso realizar-se-há de 18 a 24 de Outubro deste ano, em Barcelona.

**Exposição da protecção na oficina.** — É este o título duma exposição a realizar em Paris de 10 a 16 de Junho deste ano e organizada pela «Société de Chimie Industrielle».

Compreende as secções seguintes: higiene industrial, protecção aos operários e defeza da oficina contra o perigo aero-químico e protecção aos operários em caso de guerra. Realizar-se-hão várias conferências.

**2.ª Assembleia geral da «Dechema Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen»** — Esta reunião realizar-se-á em Munich a 10 de Julho do ano corrente na ocasião da Assembleia Geral da Associação dos Químicos Alemães.

Na sessão da manhã serão tratados os seguintes assuntos:

- 1) Proclamação da fundação de pesquisas científicas Max Buchner.
- 2) «10 anos de *Dechema* (Trabalho de colaboração entre químicos e engenheiros)» pelo Prof. Dr. Duden, Francfort — s/Main.
- 3) «Pesquisas acêrca da aglomeração dos sais inorgânicos» pelo Prof. Dr. Henglein, Karlsruhe.
- 4) «Princípios físicos, problemas e estado actual da filtração» pelo Dr. Prockat, Berlim.
- 5) «A extracção de líquidos e de vapores com líquidos» pelo Prof. Dr. Fuchs, Darmstadt.
- 6) «Uniformização como princípio de ideia técnica» pelo Prof. Dr. H. H. Franck, Berlim.
- 7) «Resultados do primeiro congresso internacional dos engenheiros químicos em Londres» por diferentes relatores.

O assunto da sessão da tarde será:

«Calor eléctrico na técnica química».

# Sociedade Portuguesa de Química e Física

## ACTAS DAS SESSÕES

### Núcleo de Lisboa

*Sessão científica ordinária de 16 de Janeiro de 1936*

Presidente — General Aquiles Machado.

Secretário — Coelho Gonçalves.

Sócios presentes — Drs. Pereira Salgado, Mastbaum, Pereira Forjaz, Cirilo Soares, Eng. Eduardo Silva, Capitão Veiga Mata, Drs. Xavier de Brito, Manuel Valadares, D. Branca Edmée Marques, D. Maria Angélica Fortes, Borges de Almeida e Kurt Jacobsohn.

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

No expediente encontrava-se um officio do Secretário Geral do XII Congresso Internacional da acetilene, de soldadura autogénia e das indústrias relacionadas com indicações acerca da realização desse Congresso.

Também foi lido um officio da União Internacional de Química comunicando a realização da XII Conferência Internacional de Química em Lucerna de 16 a 22 de Agosto e dando informações relativas a essa Conferência.

Desejando o Office International de Chimie que os vários Países lhe fornecessem elementos para a organização dum centro de documentação química foi resolvido que a Sociedade organizasse um centro nacional de documentação química tendo o Sr. Dr. Pereira Salgado proposto que cada Núcleo se encarregasse de coligir a documentação relativa à sua área.

Dada a palavra ao Sr. Dr. Borges de Almeida, S. Ex.<sup>a</sup> realizou uma brilhante conferência de divulgação sobre Sais de Potássio. Começou por mencionar os principais Sais de Potássio mostrando depois como são preparados industrialmente a partir do cloreto de potássio que se encontra em abundância nalgumas regiões da Europa. As minas de Stassfurt e da Alsácia, mereceram-lhe especial referência, sendo a exploração do minério e a purificação do cloreto, explicados pormenorizadamente com projecções luminosas. Por fim referiu-se à preparação do bromo que se liberta em torres especiais, pela acção do cloro sobre as águas-mães da cristalização do cloreto. O Sr. Presidente felicitou o conferente em nome da Sociedade.

Antes de encerrar a sessão o Sr. General Aquiles Machado congratulou-se pelo regresso do sócio Sr.<sup>a</sup> D. Branca Edmée Marques que há pouco se doutorou em Paris depois de realizar importantes trabalhos sobre o rádio.

Agradeceu também a presença do Sr. Dr. Pereira Salgado, ilustre Secretário Geral da Sociedade.

Lisboa, 27 de Fevereiro de 1936.

*Sessão científica ordinária de 27 de Fevereiro de 1936*

Presidente — General Aquiles Machado.

Secretários — Dr. Victor Hugo de Lemos e Coelho Gonçalves.

Sócios presentes — Drs. Hugo Mastbaum, Lima Alves, Charles Lepierre, Rebelo da Silva, Teles Palhinha, Wilfried Bastos, Carlos Coutinho, Pereira Forjaz, Álvaro Ataíde, Xavier de Brito, Tenente-coronel Pinto da Fonsêca, Capitão Homero Ferreira, General Oliveira Simões, Eng. Herculano de Carvalho, Tenente Leão Correia, Eng. Eduardo Silva, Drs. Manuel Valadares, D. Branca Marques, Amorim Ferreira, Amilcar de Jesus, D. Maria Angélica Fortes, Borges de Almeida, Francisco Mendes, Amaro Monteiro, Kurt Jacobsohn e Manuel Soares.

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Do expediente constavam informações referentes à realização da XII Conferência da União Internacional de Química, marcada para Lucerna e Zurich de 16 a 22 de Agosto do ano corrente.

O Secretário levou ao conhecimento da assembleia, ter a família do saúdoso consócio Eng. Brito e Cunha resolvido oferecer ao Núcleo de Lisboa a sua Biblioteca. Propôs um voto de louvor por decisão tão dignificante. Aprovado.

Entrando-se na ordem do dia — homenagem ao Sr. General Aquiles Machado — o Sr. Dr. Mastbaum pediu a palavra para prestar homenagem às qualidades do Presidente da Sociedade Portuguesa de Química e Física, logar que muito merecidamente tem ocupado pois sempre lhe mereceu muito interêsse esta colectividade científica.

O Sr. Prof. Lepierre referiu-se depois, com muita justiça, à actividade do Sr. Prof. Aquiles Machado.

Foi dada em seguida a palavra ao Sr. Dr. Manuel Soares que salientou o espirito de trabalho e a integridade de character do homenageado. Afirmou que o desempenho da sua missão como catedrático é o mais belo exemplo a seguir.

Foi nessa altura descerrado um busto do Sr. Prof. Aquiles Machado mandado executar por professores e antigos alunos de S. Ex.<sup>a</sup>

O Sr. Dr. Victor Hugo de Lemos, director da Faculdade de Ciências felicitou os organizadores de iniciativa tão feliz. Frisou os dotes de expositor que se reuniam no Prof. Aquiles Machado. Dele se pode afirmar sem exagero que foi um professor claro, metódico, perfeito.

Quando pôde comparar a obra do Conselheiro Aquiles Machado com a anterior é que soube avaliar a grande influencia que êle teve na cultura química nacional.

O Sr. Dr. Pereira Forjaz disse vêr com júbilo o busto do Sr. Conselheiro Aquiles Machado ao lado do de Agostinho Vicente Lourenço.

Associou-se aos desejos do Sr. Prof. Charles Lepierre de que por muitos anos ainda, todos pudessem aproveitar a colaboração de S. Ex.<sup>a</sup>

O Sr. Prof. Rebelo da Silva declarou que apesar-da falta de saúde que o tem mantido afastado das sessões da Sociedade, não poderia deixar de comparecer no dia de hoje.

O Sr. Conselheiro Aquiles Machado foi um espirito disciplinador. Reconheceu ser necessária a firmeza e o espirito de rectidão que sempre encontrou no homenageado. O rigor é necessário. A condescendência excessiva só prepara vencidos da vida.

O Sr. General Aquiles Machado agradeceu as palavras dos Srs. Director da Faculdade de Ciências, Professores Charles Lepierre, Pereira Forjaz e Rebelo da Silva e Drs. Mastbaum e Manuel Soares.

Não se sentia no direito de incomodar todos os que quizeram honrá-lo associando-se a esta manifestação e por isso exprimia-lhes o seu reconhecimento.

A assistência, entre a qual se encontravam muitos estudantes e professores, sublinhou as palavras do Prof. Aquiles Machado com calorosos aplausos.

Associaram-se a esta homenagem comparecendo à sessão ou enviando cartas ou telegramas, entre outros os Srs. Drs. Pedro José da Cunha, Machado e Costa, Santos Andrea, Ricardo Jorge, Borges de Sequeira, Ressano Garcia, Cirilo Soares, Alves dos Santos, Ramos e Costa, Inocêncio Camacho, Frade, Ulisses Machado, Assunção, Tocha, Bernardino Saraiva, etc.

Lisboa, 26 de Março de 1936.

### *Sessão ordinária de 26 de Março de 1936*

Presidente — Sr. General Aquiles Machado.

Secretário — Coelho Gonçalves.

Sócios presentes — Srs. Drs. Charles Lepierre, Rebelo da Silva, Pereira Forjaz, Manuel Valadares, Xavier de Brito, Herculano de Carvalho, Eng. Eduardo Silva, D. M. Angélica Forte, Amílcar de Jesus, Borges de Almeida, Kurt Jacobsohn, Manuel Soares e Morgenstern.

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Do expediente constava um officio da Sociedade de Química da Roménia, participando a realização em Constança, de 21 a 23 de Maio, do 5.º Congresso Nacional de Química.

Pedindo a palavra, o Sr. General Aquiles Machado comunicou ter enviado ao Sr. Ministro das Finanças, em nome da Sociedade Portuguesa de Química e Física, um officio pedindo-lhe para esclarecer a situação de Portugal em face da União Internacional da Química, organismo de alto prestígio a que pertencem todos os países civilizados e que Portugal terá de abandonar se não pagar a quota que lhe foi atribuída e que é a mínima, correspondente a países com menos de 5 milhões de habitantes (75 dolares anuais).

Entrando-se na ordem do dia o Sr. Presidente deu a palavra ao Sr. Prof. Eng. Herculano de Carvalho, que fez uma notável exposição sobre o doseamento do flúor, referindo os trabalhos que realizou a este respeito em muitas águas minerais portuguesas.

Mereceram-lhe um interesse especial os métodos recentes de Willard e Winter (titulação com soluto aferido de tório,  $\text{Th}^{++}$  em presença dum complexo de zircónio-alizarina como indicador) e os métodos colorimétricos baseados na reacção de De Boer.

As águas minerais portuguesas mais fluoretadas, segundo as determinações do conferente, são as de Vizela, Entre-os-Rios, Aregos, Caldas da Saúde, Moledo, S. Pedro do Sul e Felgueira. A água do Gerez também é bastante fluoretada.

O estudo feito mostra a excepcional riqueza de flúor das nossas águas sulfúreas primitivas, o que ainda só fôra verificado quanto às Termas de Santo António (Celorico), por Gautier e Clausmann, a pedido de Lepierre.

Das águas não sulfúreas, a do Gerez continua a ser a mais fluoretada.



O Sr. Presidente felicitou o Sr. Eng. Herculano de Carvalho pelos importantes resultados do seu trabalho.

O Sr. Prof. Lepierre declara haver dois elementos de doseamento difícil: o boro e o flúor. Referiu-se aos métodos de doseamento do flúor que reconhece serem muitíssimo trabalhosos. Por isso ainda mais valor reveste o trabalho apresentado, sendo sua opinião que os processos modernos citados devem de facto ser generalizados.

Lisboa, 23 de Abril de 1936.

### Núcleo do Pôrto

#### *Sessão Ordinária Administrativa*

##### *(1.ª Convocação)*

Aos treze dias do mês de Janeiro de mil novecentos e trinta e seis reuniu-se no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Pôrto da Sociedade Portuguesa de Química e Física sob a presidência do Prof. Dr. Alberto de Aguiar secretariado pelos consócios Eng. Henrique Serrano e Licenciado Alberto de Brito para dar cumprimento ao disposto no artigo 11.º (onze) dos Estatutos. Aberta a sessão às dezassete horas, verificou-se de harmonia com o disposto no artigo 13.º dos Estatutos, não haver número legal de sócios para funcionar a Assembleia. Por êste motivo, o Sr. Presidente marcou a sessão ordinária administrativa (2.ª convocação) definitivamente para o dia, hora e local, já mencionado na convocação, isto é, para o próximo dia 17 (dezassete) do corrente, às dezassete horas, no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências.

#### *Sessão Ordinária Administrativa*

##### *(2.ª Convocação)*

Às dezassete horas do dia dezassete de Janeiro de mil novecentos e trinta e seis reuniu-se em Sessão Ordinária Administrativa o Núcleo do Pôrto da Sociedade Portuguesa de Química e Física, no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências com a seguinte ordem do dia: 1.º) Apresentação do relatório e contas da Sociedade relativas ao ano de 1935; 2.º) Eleição dos corpos gerentes para o ano de 1936.

Presidiu o Vice-Presidente Prof. Dr. Abílio Augusto da Silva Barreiro, secretariado pelos consócios Eng. Henrique Serrano e Licenciado Alberto de Brito. Foram lidas e aprovadas as actas das duas sessões anteriores.

Lido o relatório e apresentadas as contas, que apresentam um saldo de 12.360\$72 (doze mil tresentos e sessenta escudos e setenta e dois centavos), da gerência de 1935, o Senhor Presidente declarou que iam ser postas à discussão. Como ninguém se pronunciasse o Senhor Presidente procedeu à votação tendo o relatório e contas sido aprovados por unanimidade.

Passou-se em seguida à eleição dos corpos gerentes para o ano de 1936 sendo eleitos os seguintes consócios: Presidente da Direcção, Prof. Alberto de Aguiar; Vice-Presidentes, Prof. Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto e Prof. Dr. Abílio Augusto

da Silva Barreiro; 1.º Secretário, Eng. Henrique Serrano; 2.º Secretário, Licenciado Alberto Carlos de Brito; Tesoureiro, Eng. José Joaquim Ferreira da Silva; Vogais effectivos, Prof. Dr. Tomaz Joaquim Dias; Prof. Dr. Alvaro Rodrigues Machado, Prof. aux. Dr. Armando Laroze Rocha; Vogais suplentes, Prof. aux. Dr. António de Mendonça Monteiro; Eng. Humberto de Almeida e Dr. António Cardoso Fanzeres. Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão.

### *Sessão científica ordinária*

Aos cinco dias de mês de Fevereiro de 1936 reuniu-se no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Pôrto da S. P. Q. e F., sob a presidência do Sr. Prof. Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelos consócios Eng. Henrique Serrano e Lic.º Alberto de Brito.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Pela Direcção foi dado conhecimento dum officio de agradecimento do Presidente Geral da Sociedade — General Aquiles Machado — pela consignação de um voto de congratulação pela eleição de S. Ex.ª para Presidente do Office International de Chimie e Presidente da Academia de Ciências de Lisboa.

Foi aprovada a proposta para sócio do Ex.º Sr. Dr. José Pestana, médico, assinada pelos consócios Prof. Dr. Pereira Salgado e Prof. auxiliar Dr. Armando Laroze.

O Sr. Presidente referiu-se à conferência do Dr. Eng. Bayer, effectuada em 18 de Janeiro, resolvendo-se que a Sociedade lhe testemunhasse os seus agradecimentos.

A Sociedade tomou conhecimento da oferta do Anuário Académico de 1936 da Academia de Ciências de Lisboa e do Boletim da 2.ª classe da mesma Sociedade; «Grottes de St. Adrião», por Mendes da Costa, separata da revista «Spelunca», de Montpellier, tendo-se resolvido agradecer.

Em seguida o consócio Alberto Delfim Leite Rodrigues, engenheiro químico-industrial e licenciado em ciências fisico-químicas, fez o seu anunciado relato «A indústria química nas Colónias — Elementos colhidos no I Cruzeiro de Férias» em que passando em revista as principais indústrias coloniais como as do café, cacau, óleo de palma, açúcar, alcool, etc., deu para cada uma delas um sucinto mas claro relato. Terminou por afirmar que as possibilidades da indústria química em Portugal são bem conhecidas, mas que se torna necessário conhecer as possibilidades da indústria química nas Colónias para depois se resolver duma maneira racional um problema que afecta a unidade constituída por Portugal e o seu Império colonial. O Sr. Prof. Dr. Pereira Salgado felicita o conferente pelas suas sugestões e diz sentir-se satisfeito pela ideia que teve de insistir com o conferente para que publicasse as suas impressões de viagem, incitando, mais uma vez, os novos a trabalhar e a comunicar os seus trabalhos para serem devidamente apreciados. O Sr. Presidente, em seu nome e no da Assembleia, dirige-lhe também as suas felicitações e encerrou a sessão.

### *Sessão Ordinária Científica*

Aos onze dias do mês de Março de mil novecentos e trinta e seis reuniu-se no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Pôrto da S. P. Q. e F., sob a presidência do Sr. Prof. Alberto de Aguiar, secretariado pelos consócios Eng.º Henrique Serrano e Licenciado Alberto de Brito, com a seguinte ordem do dia: 1.º

Expediente; 2.º Comunicação subordinada ao título «Subsídios para o estudo do leite do Pôrto — o valor higiénico do leite e sua determinação pela análise química», pelo Fx.º consócio Dr. Alberto Carlos Correia da Silva, assistente da Faculdade de Farmácia.

Lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Foi tomado conhecimento do envio para a Sociedade do «Bulletin de l'Academie de Medicine de Roumanie», Tomo I, n.º I e «Chimica e Industria», Vol. III, n.º I (Revista Científica e Industrial) S. Paulo — Brasil.

Por proposta dos sócios Dr. Laroze Rocha e Eng. Henrique Serrano, foram admitidos sócios: D. Adriana Lúcia Gonçalves Guimarães, licenciada em farmácia e Carmilo Pinto de Araújo, licenciado em farmácia.

O Sr. Presidente refere-se à homenagem justíssima prestada pelo Núcleo de Lisboa ao Presidente Geral da Sociedade, General Aquiles Machado. Depois de fazer nos termos mais cativantes o elogio do homenageado, propõe que seja saudado oficialmente o Prof. Dr. Aquiles Machado. O Sr. Prof. Dr. Pereira Salgado, refere-se também à obra de S. Ex.ª e propõe que a saudação seja votada por aclamação, o que assim aconteceu.

O Sr. Prof. Dr. Pereira Salgado, mostra a sua satisfação pela Revista da Sociedade estar em dia, o que vem mostrar mais uma vez que o Núcleo do Pôrto sabe honrar os seus compromissos, e propõe um voto de congratulação, de muito reconhecimento e de louvor ao 1.º Secretário, Eng. Henrique Serrano, pelo seu esforço e dedicação pela Sociedade, que foi aprovado por unanimidade. O Sr. Presidente associa-se também à homenagem abrindo uma salva de palmas ao 1.º Secretário a que toda a assembleia se associa. O Dr. Henrique Serrano, sensibilizado com esta homenagem, agradece.

A seguir o consócio Alberto Carlos Correia da Silva, depois de saudar na pessoa do Presidente os sócios da S. P. Q. e F. e evocar a memória de Ferreira da Silva, seu fundador, entra no assunto da sua comunicação. Expõe os objectivos do trabalho, fazendo a apresentação das técnicas seguidas para a sua realização. Apresenta um mapa onde estão resumidos os resultados obtidos em 50 análises de leites do Pôrto, apreciando-as sob o ponto de vista químico e bacteriológico. Mostra documentos do trabalho, entre os quais uma série de pequenos discos de filtração do leite, onde se veem as substâncias em suspensão e termina tirando conclusões acerca do valor higiénico do leite do Pôrto e necessidade de adoptar na sua análise o critério bacteriológico, demonstrando os erros de apreciação, quando se faz a selecção por um dos métodos, unicamente. O Sr. Prof. Pereira Salgado fala sobre o trabalho e felicita o conferente. O Sr. Presidente felicita o conferente muito calorosamente incitando-o a que continue e felicita igualmente o Dr. Laroze Rocha, por intermédio do qual veio esta comunicação à Sociedade. O conferente agradece as palavras que os seus mestres lhe dirigiram. Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão.

## BIBLIOTECA

**Revistas recebidas :**

- «Agros» — Ano XIX — N. 1 — Janeiro-Fevereiro 1936.
- «American Journal of Science» — Vol. XXXI — Série V — N.os 181-183 — Janeiro a Março de 1936.
- «Anais da Faculdade de Ciências do Pôrto» — Vol. XX.
- «Arquivos do Instituto Bacteriológico Câmara Pestana» — Tomo VII — Fascículo II.
- «Boletim da Academia de Ciências de Lisboa» — Nova Série — Vol. VIII — Janeiro e Fevereiro de 1936.
- «Boletim da Associação Central da Agricultura Portuguesa» — Ano XXIX — Vol. XXIX — Janeiro a Março de 1936.
- «Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa» — Série 54 — N.os 1 e 2 — Janeiro e Fevereiro de 1936.
- «Bollettino Chimico Farmaceutico» — LXXV — Fasc. 1 a 6 — Janeiro a Março de 1936.
- «Bulletin de l'Académie de Médecine de Roumanie» — 1.º ano — Tomo I — N.º 2.
- «Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux» — Ano 74 — Fascículo I — 1936.
- «Chimica (La)» — Ano XII — N.os 1 a 3 — Janeiro a Março de 1936.
- «Industrial and Engineering Chemistry» — Vol. 28 — N.os 1 a 3 — Janeiro a Março de 1936.
- «Journal (The) of the Society of Chemical Industry, Japan» — Vol. 39 — N.os 1 a 3 — Janeiro a Março de 1936.
- «Portugal Médico» — Vol. XX — N.os 1 a 3 — Janeiro a Março de 1936.
- «Revista da Associação dos Engenheiros Civis Portugueses» — N.os 727 e 728 — Janeiro e Fevereiro de 1936.
- «Revue Générale des Matières Colorantes» — Ano 40 — N.os 468-470 — Janeiro a Março de 1936.
- «Trabalhos da Sociedade Portuguesa de Antropologia e Etnologia» — Vol. VIII — Fascículo I.