



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 13(3) 145-216 (1971)



Capa: *O Estado Gasoso.*
Ilustração de Luís Filipe de Abreu

índice

P. CORREIA
M. T. GOUVEIA

145 NETWORK FORMATION
BY RANDOM CROSSLINKING
IN COPOLYMERS

M. INÊS VALENTE SOARES
PAULETTE G. SANTOS PEREIRA
ADELINA M. ANTUNES

151 DETERMINAÇÃO
DE NITRATOS E NITRITOS.
I — ULTRAVIOLETA

MARIA MARGARIDA H. DA SILVA E CARMO

163 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA
DOS COMPONENTES
DA ESSÊNCIA DE TEREBINTINA

MARIA OLINDA BRAGA

168 DIFRACTOMETRIA QUANTITATIVA DE RAIOS X
APLICADA AOS CIMENTOS
PORTLAND NACIONAIS

ARMANDO TAVARES DA SILVA

185 ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO.
ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO
E DE DIÓXIDO DE CARBONO
EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

KURT JACOBSONH

Actualidades
211 «TERRAS RARAS»
NÃO SÃO TÃO RARAS NA TERRA

Noticiário e Informações
212 REUNIÕES INTERNACIONAIS
216 PUBLICAÇÕES

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
JORGE C. G. CALADO
RENATO DA SILVA LEAL
J. SIMÕES REDINHA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
CÉSAR A. N. VIANA

Delegado em Lourenço Marques

JORGE VEIGA

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SIDERURGIA NACIONAL
AMONÍACO PORTUGUÊS
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)

Gravuras, composição e impressão

Gráfica Brás Monteiro - Lisboa

Capa e arranjo gráfico

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;
outros países: U.S \$6.00

resumos

NETWORK FORMATION BY RANDOM CROSSLINKING IN COPOLYMERS (RETICULAÇÃO EM COPOLÍMEROS POR FORMAÇÃO ESTOCÁSTICA DE LIGAÇÕES TRANSVERSAIS)

CORREIA, P., GOUVEIA, M. T.

Rev. Port. Quím., **13**, 145 (1971) (em inglês)

Estabelece-se uma teoria interpretativa da reticulação em copolímeros sujeitos a radiação γ ou outros factores de reticulação estocástica, que é uma generalização de trabalhos anteriores referentes a polímeros puros. O tratamento estatístico apresentado permite o cálculo da fracção solúvel em função da composição do copolímero e da dose de radiação recebida.

DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS. I—ULTRAVIOLETA

SOARES, M. Inês Valente, PEREIRA, Paulette G. Santos, ANTUNES, Adelina M.

Rev. Port. Quím., **13**, 151 (1971) (em português)

Apresentam-se, neste trabalho, os resultados do estudo de métodos espectrofotométricos no ultravioleta para doseamento do nitrato e do nítrito incluindo-se as suas condições de utilização (curvas de calibração, pH, interferências, etc.) e as aplicações a três tipos de amostras: águas doces e salgadas, adubos nítricos e cloreto de sódio.

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA DOS COMPONENTES DA ESSÊNCIA DE TEREBINTINA

CARMO, Maria Margarida H. Silva e

Rev. Port. Quím., **13**, 163 (1971) (em português)

Apresentam-se os resultados analíticos de várias amostras de essência de terebintina portuguesa por cromatografia em fase gasosa. Verifica-se a vantagem desta técnica no controle analítico do produto em relação aos métodos clássicos normalizados.

DIFRACTOMETRIA QUANTITATIVA DE RAIOS X APLICADA AOS CIMENTOS PORTLAND NACIONAIS

BRAGA, Maria Olinda

Rev. Port. Quím., **13**, 168 (1971) (em português)

Apresenta-se um método directo por difractometria de raios X para a determinação quantitativa dos constituintes do cimento portland. Após algumas considerações sobre métodos de análise de fases do cimento e uma breve apreciação da bibliografia sobre o assunto, descreve-se o trabalho experimental realizado. Focam-se em particular alguns cuidados observados na selecção das condições de ensaio que conduziram a resultados mais precisos e confrontam-se os valores obtidos na aplicação do método desenvolvido na análise de algumas amostras de clínquer e cimentos nacionais com os valores calculados a partir dos dados da análise química e com os determinados por via microscópica.

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

SILVA, Armando Tavares da

Rev. Port. Quím., **13**, 185 (1971) (em português)

Verificou-se que a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num jacto laminar pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «infinitamente» rápida, desde que sejam satisfeitas certas condições, e determinaram-se coeficientes de difusão de sulfureto de hidrogénio e várias aminas na água. Absorveu-se sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num modelo laboratorial de coluna de enchimento e num vaso de agitação com o objectivo de verificar qual dos modelos mais correntemente utilizados para descrever o processo de absorção — o modelo de camada de transição e os modelos de renovação de superfície — é mais apropriado. Este sistema permite uma boa verificação devido aos coeficientes de difusão das aminas variarem apreciavelmente. Os resultados obtidos mostraram inequivocamente que o modelo de renovação de superfície é o modelo indicado para descrever o processo de absorção. Absorveu-se ainda dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas num jacto laminar e verificou-se que o efeito das correntes de convecção que aparecem neste processo de absorção e que fazem com que a teoria da penetração não seja para ele seguida é tanto mais importante quanto maior for a concentração da amina e a pressão parcial do gás.

résumés

NETWORK FORMATION BY RANDOM CROSSLINKING IN COPOLYMERS (CIRCULATION EN COPOLYMERES PAR FORMATION STOCHASTIQUE DE LIAISONS TRANSVERSALES)

CORREIA, P., GOUVEIA, M. T.

Rev. Port. Quím., 13, 145 (1971) (en anglais)

On présente une théorie interprétative de la réticulation en copolymères soumis à la radiation γ ou autres facteurs de réticulation stochastique. Cette théorie est une généralisation de travaux antérieurs sur des polymères purs. Le traitement statistique présenté permet le calcul de la fraction soluble en fonction de la composition du copolymère et de la dose de radiation reçue.

DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS. I—ULTRAVIOLETA (DETERMINATION DE NITRATES ET NITRITES. I—ULTRAVIOLET)

SOARES, M. Inês Valente, PEREIRA, Paulette G. Santos, ANTUNES, Adelina M.

Rev. Port. Quím., 13, 151 (1971) (en portugais)

On présente les résultats de l'étude spectrophotométrique dans l'UV pour le dosage de nitrate et nitrite. On réfère les conditions d'utilisation expérimental (courbes de calibration, pH, interférences, etc.) et l'application à trois sortes d'échantillons: de l'eau douce et de mer, des fertilisants nitriques et du chlorure de sodium.

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA DOS COMPONENTES DA ESSÊNCIA DE TEREBINTINA (CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE L'ESSENCE DE TEREBINTHINE PORTUGAISE)

CARMO, Maria Margarida H. Silva e

Rev. Port. Quím., 13, 163 (1971) (en portugais)

Des résultats d'analyse de différents échantillons d'essence de térébenthine par chromatographie en phase gazeuse sont présentés. On vérifie l'avantage de cette technique pour le contrôle analytique des produits par rapport aux méthodes classiques des normes officielles.

Rev. Port. Quím., 13, (1971)

DIFRACTOMETRIA QUANTITATIVA DE RAIOS X APLICADA AOS CIMENTOS PORTLAND NACIONAIS (APPLICATION DE LA DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X A L'ANALYSE QUANTITATIVE DES CEMENTS PORTLAND)

BRAGA, Maria Olinda

Rev. Port. Quím., 13, 168 (1971) (en portugais)

On présente une méthode directe pour la détermination des composés du ciment portland par diffractométrie des rayons X. Après quelques considérations sur les méthodes d'analyse des phases du ciment et une brève appréciation de la bibliographie sur le sujet, on décrit le travail expérimental réalisé. On indique, en spécial, les soins mis dans la sélection des conditions d'essai conduisant à une plus grande précision des résultats, et on compare les valeurs obtenus dans l'analyse de quelques échantillons de clinkers et de ciments nationaux par la méthode développée, avec celles calculées sur les données de l'analyse chimique et celles déterminées au moyen de la microscopie.

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS (ETUDES D'ABSORPTION GAZ-LIQUIDE. ABSORPTION DE SULPHURE D'HYDROGENE ET DE DI-OXIDE DE CARBONE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES)

SILVA, Armando Tavares da

Rev. Port. Quím., 13, 185 (1971) (en portugais)

L'absorption de sulfure d'hydrogène dans des solutions d'amines dans un jet peut être décrite par la théorie de la pénétration pour absorption avec réaction irréversible et «instantanée» dès que certaines conditions soient satisfaites; les coefficients de diffusion du sulfure d'hydrogène et de quelques amines dans l'eau ont été déterminés. Sulfure d'hydrogène a été absorbé dans des solutions d'amines dans une colonne à granissage et dans une cellule agitée avec le but de vérifier lequel des modèles est le plus approprié. Ce système permet une bonne vérification à cause de la variation des coefficients de diffusion des amines. Les résultats obtenus ont montré sans aucune doute que le modèle de renouvellement de surface est le modèle indiqué. On a aussi absorbé du di-oxyde de carbone dans des solutions d'amines dans un jet et on a vérifié que l'effet des courants de convection qui apparaissent dans ce procédé d'absorption — et qui originent que la théorie de la pénétration ne soit pas suivi — est autant plus important que la concentration d'amine et la pression partielle du gaz soit élevée.

abstracts

NETWORK FORMATION BY RANDOM CROSSLINKING IN COPOLYMERS

CORREIA, P., GOUVEIA, M. T.

Rev. Port. Quím., **13**, 145 (1971) (in English)

A theory for the crosslinking in copolymers submitted to γ -radiation or other random crosslinking factors is developed, which is a generalization of previous works for pure polymers. The statistical treatment allows the calculation of the soluble fraction as a function of composition of the copolymers and radiation dosis.

DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS. I—ULTRAVIOLETA (NITRATE AND NITRITE DETERMINATION. I—ULTRAVIOLET)

SOARES, M. Inês Valente, PEREIRA, Paulette G. Santos, ANTUNES, Adelina M.

Rev. Port. Quím., **13**, 151 (1971) (in Portuguese)

UV spectrophotometric methods for the determination of nitrate and are presented. There are also referred experimental data on calibration curves, pH and interferences and practical applications on three kind of samples (sea-and fresh-water, nitric fertilizers and sodium chloride).

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA DOS COMPONENTES DA ESSÊNCIA DE TEREBINTINA (GAS CHROMATOGRAPHY OF PORTUGUESE TURPENTINE)

CARMO, Maria Margarida H. Silva e

Rev. Port. Quím., **13**, 163 (1971) (in Portuguese)

Samples of portuguese turpentine are analysed by Gas Chromatography. The results compare favourably with those of classical standardised methods for routine control.

DIFRACTOMETRIA QUANTITATIVA DE RAIOS X APLICADA AOS CIMENTOS PORTLAND NACIONAIS (APPLICATION OF X-RAY DIFFRACTOMETRY TO QUANTITATIVE ANALYSIS OF PORTLAND CEMENTS)

BRAGA, Maria Olinda

Rev. Port. Quím., **13**, 168 (1971) (in Portuguese)

A direct method for the quantitative determination of Portland Cement compounds by x-ray diffractometry is presented. First some consideration is given to the methods of analysis of cement phases and to the literature now available on the subject and after the experimental work carried out is described. Particularly, cares are pointed out which were put in selecting test conditions leading to best results and the values obtained by applying the method developed to the analysis of some samples of national clinkers and cements are compared with those calculated from chemical analysis data and those determined by means of microscope.

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÊNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS (KINETICS OF GAS ABSORPTION. ABSORPTION OF HYDROGEN SULPHIDE AND CARBON DIOXIDE INTO AQUEOUS AMINE SOLUTIONS)

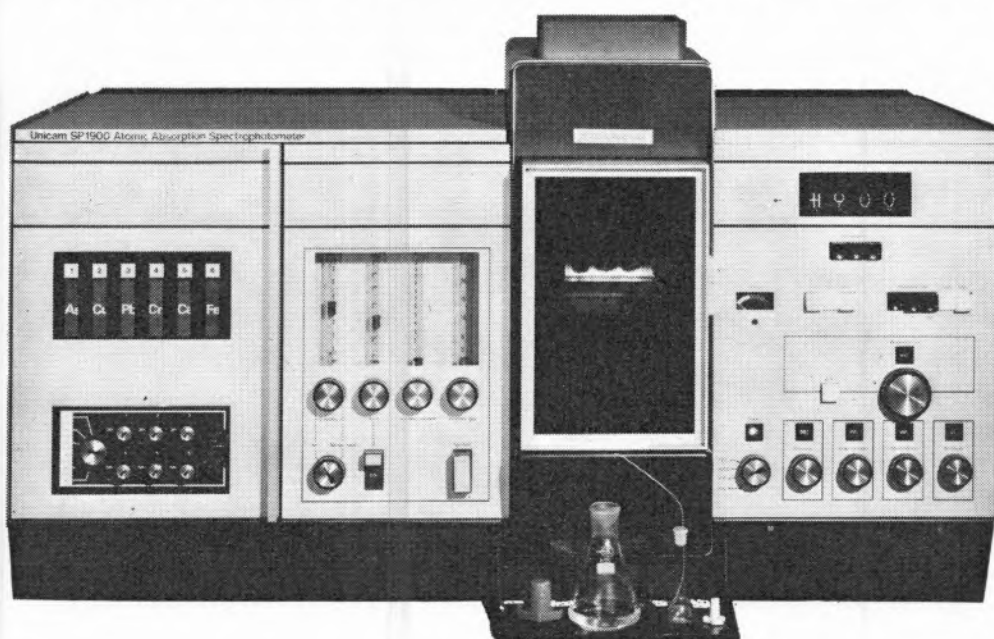
SILVA, Armando Tavares da

Rev. Port. Quím., **13**, 185 (1971) (in Portuguese)

It was verified that under certain conditions the absorption of hydrogen sulphide into aqueous solutions of amines in a laminar jet may be described by the penetration theory for absorption accompanied by «instantaneous» irreversible reaction. The diffusivities of hydrogen sulphide and various amines in water were measured in the course of the work. Hydrogen sulphide was absorbed into aqueous solutions of amines in a packed column and in a stirred vessel in order to see whether the results could best be represented by the film model or the surface-renewal models. This system provides a good test because of the widely varying diffusivities of the amines. The results unequivocally support surface-renewal. Carbon dioxide was absorbed into aqueous solutions of amines in a laminar jet and it was verified that the absorption rate is substantially higher than that predicted by the penetration theory. This enhancement of the rate of absorption which appears to be due do convection currents set up during the process of absorption is greater at higher concentrations of amine and partial pressures of carbon dioxide.

NOVO UNICAM SP 1900

O MAIS EVOLUÍDO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA



Duplo feixe. Performance de investigação. Comando automático de ganho, integração, auto-zero, revólver para seis lâmpadas, emissão de chama, scanning, leitura digital bipolar, linear em concentrações, absorvência e transmitância, correção de curvaturas, ignição remota, variação contínua das fendas.

PHILIPS PORTUGUESA, S.A.R.L. DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA

EQUIPAMENTO CIENTÍFICO

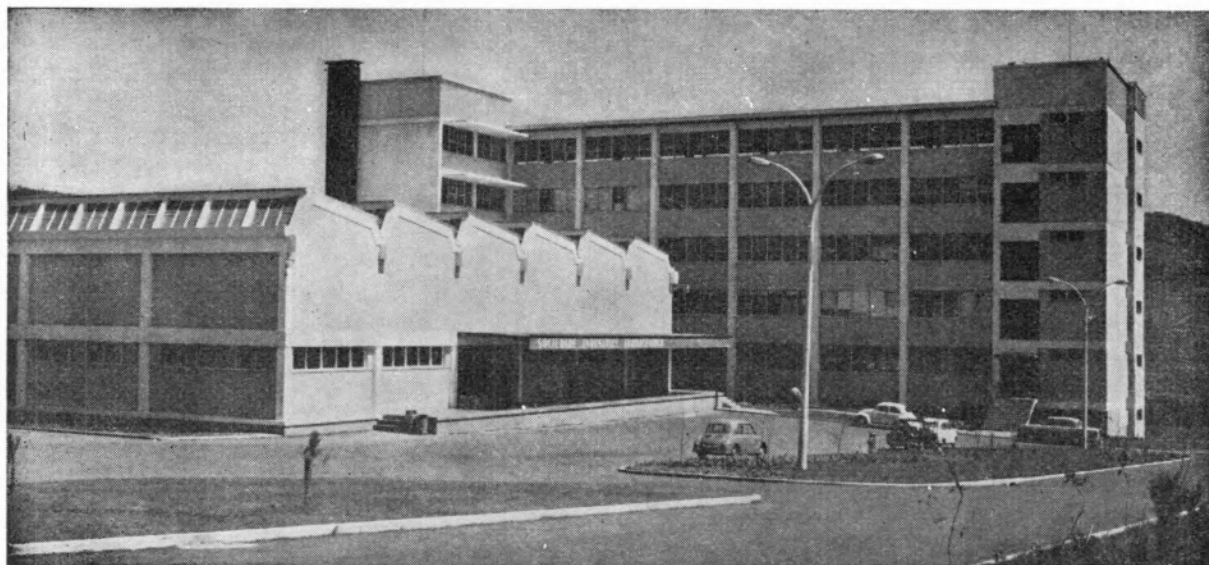
Av. Eng.º Duarte Pacheco, 6 Lisboa

Rua Fernandes Tomás, 760 Porto

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

Travessa da Espera, 3
Telef. 3 35 51 (10 linhas)
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: PORTO — Rua de Santa Catarina, 589
VISEU — Rua Formosa, 111
TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17
COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º
C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11
C. BRANCO — Av. Marechal Carmona
ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º
FARO — Largo dos Mercados
RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: MADEIRA
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE
MACAU

A Garantia de
COLHEITA FARTA
COLHEITA SÃ



ADUBOS

NITROLUSAL 20,5

NITROLUSAL 26

NITRATRÊS

NITRATO DE CÁLCIO

FOSFOLUSAL



ENXOFRES



NITRATOS



AGRAN

DETERGENTES INDUSTRIAIS

HIGIENE E LIMPEZA

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

**Lever
Industrial
International**



IND. LEVER PORTUGUESA, LDA. - SACA VEM · PORTUGAL

LINTAS 71-IDT-01

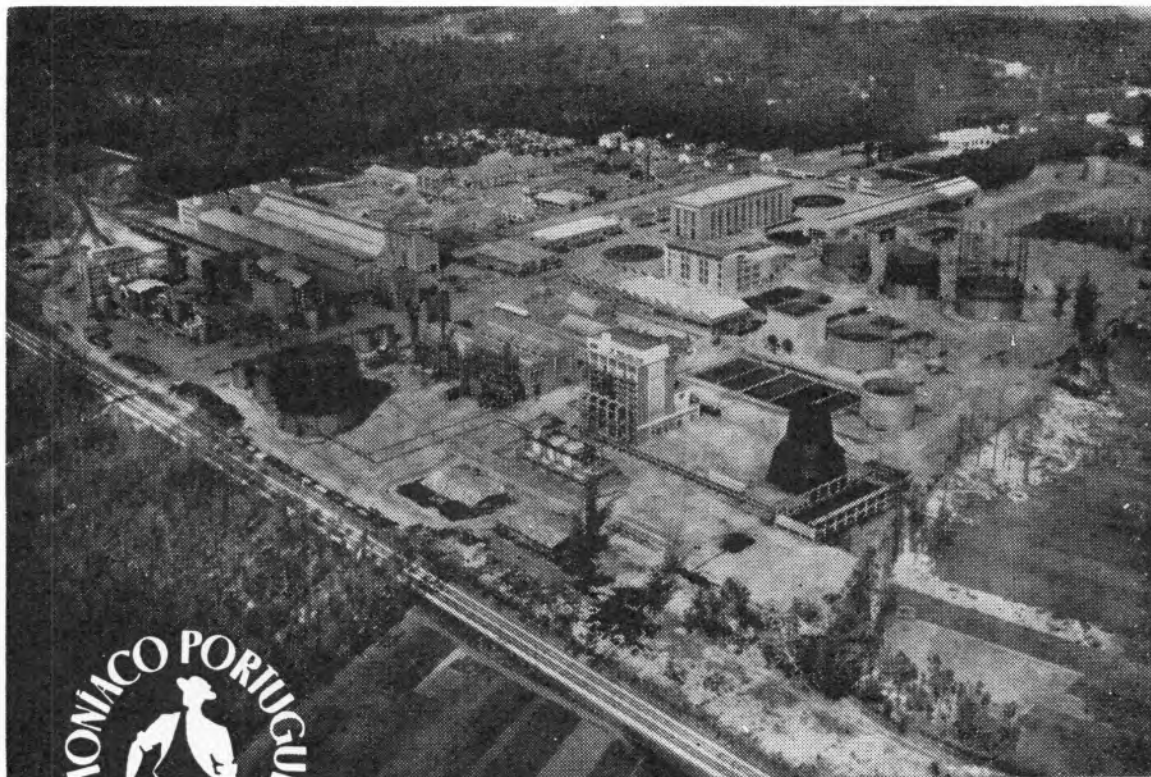
SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

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



«AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L.



Instalações fabris de «AMONÍACO PORTUGUÊS, S.A.R.L.», em Estarreja

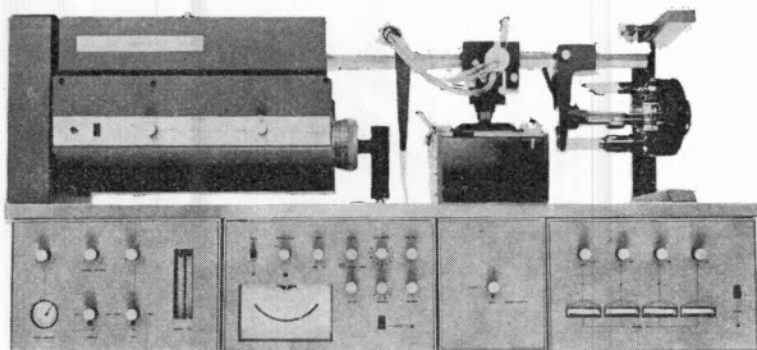
SULFATO DE AMÓNIO

O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.



varian
techtron

espectrofotómetros de absorção atômica



MODELO AA-5

construção modular,
186-1000 nm, correcção
automática da linha
base, leitura linear
directa, expansão da escala
variável até 10x.

MODELO 1000

construção compacta,
manejo extremamente fácil,
escala 189-900 nm, suporte
rotativo para 4 lâmpadas,
leitura linear directa,
correcção automática da linha
base.



Peça catálogos aos representantes

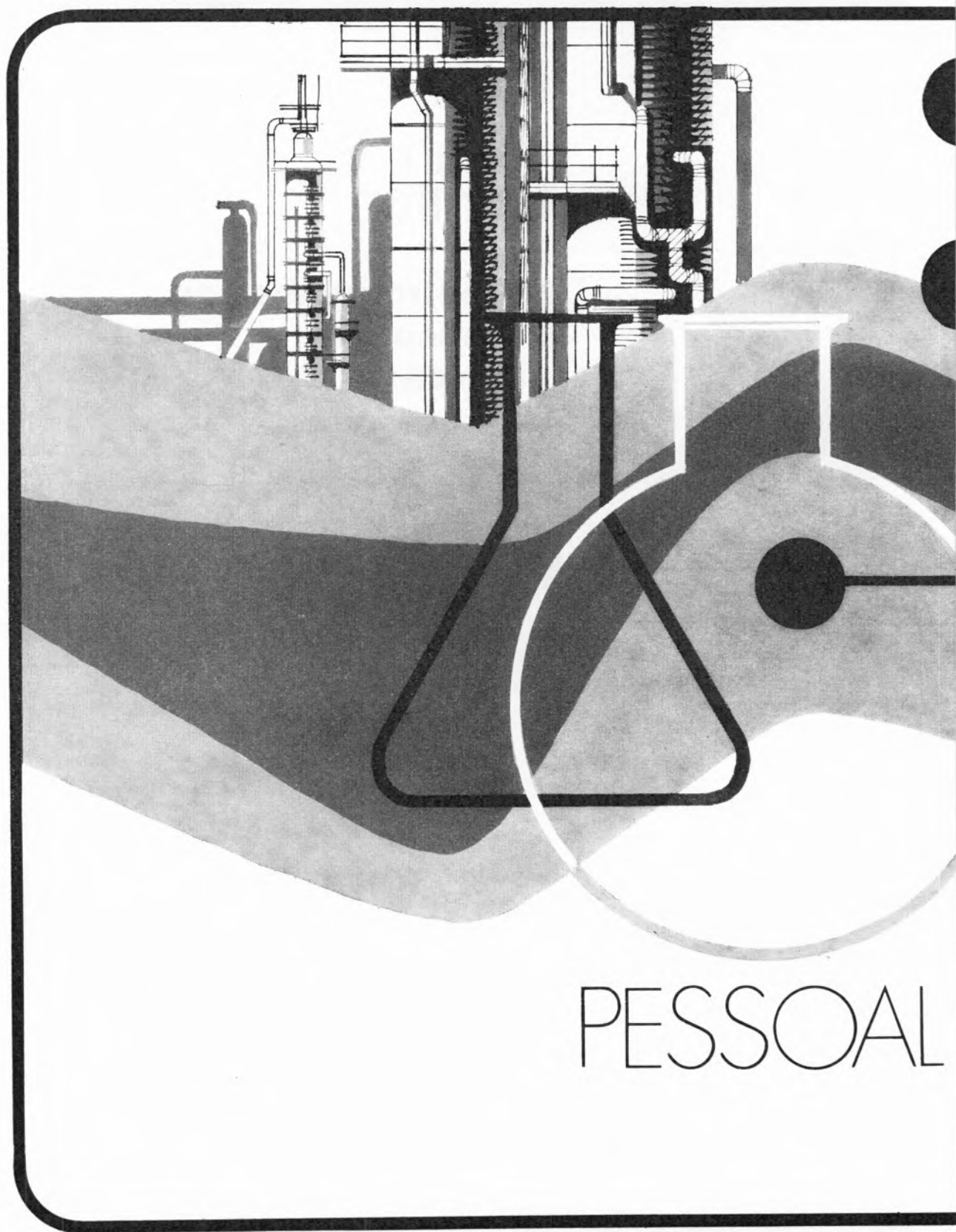
varian techtron



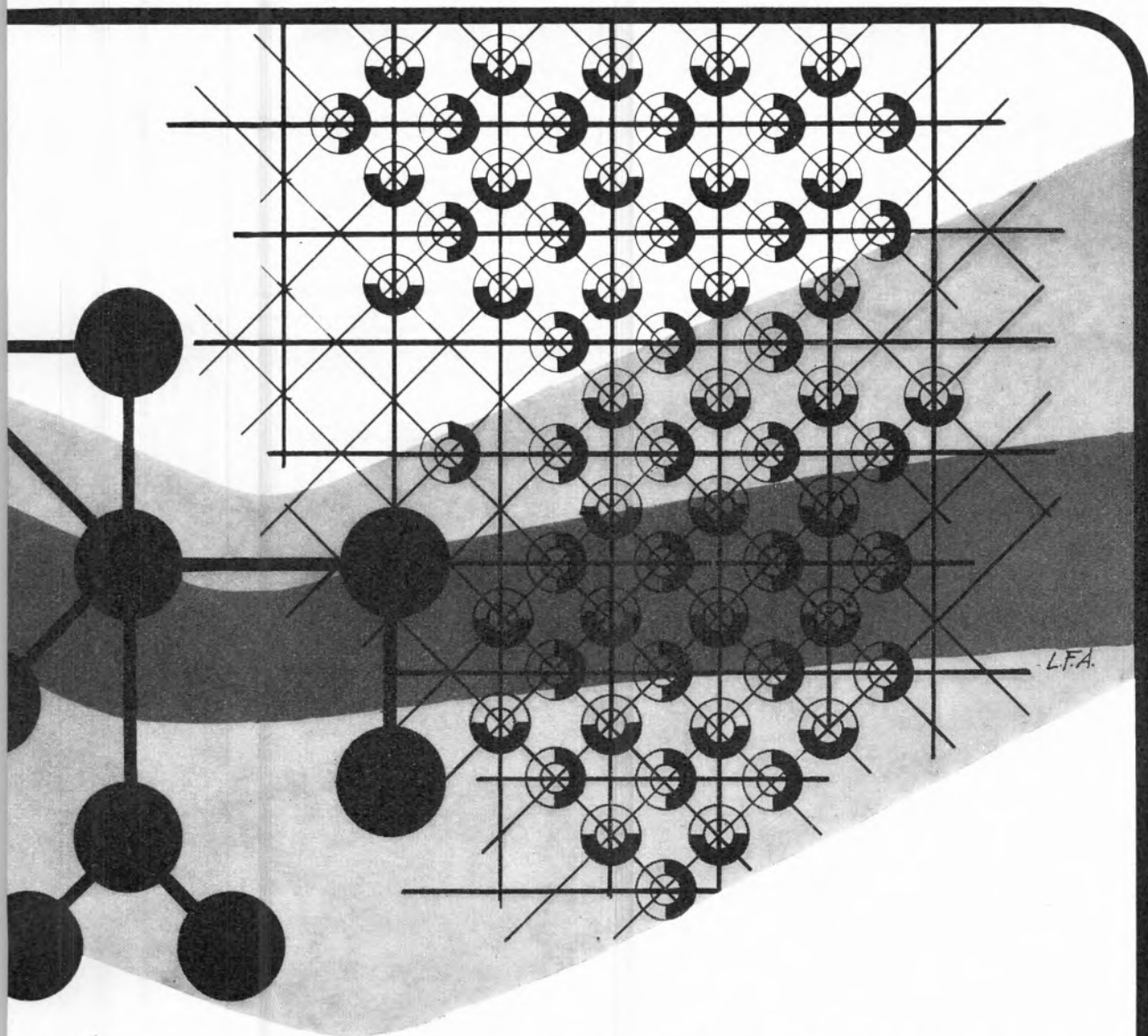
EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^A, L.^{DA}

LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º - TELEF. (01)58112 / 3 / 4
TELEX 1497 EAC FL P

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. (02)20254 / 5 / 6
TELEX 2376 EMIPOS P



PESSOAL



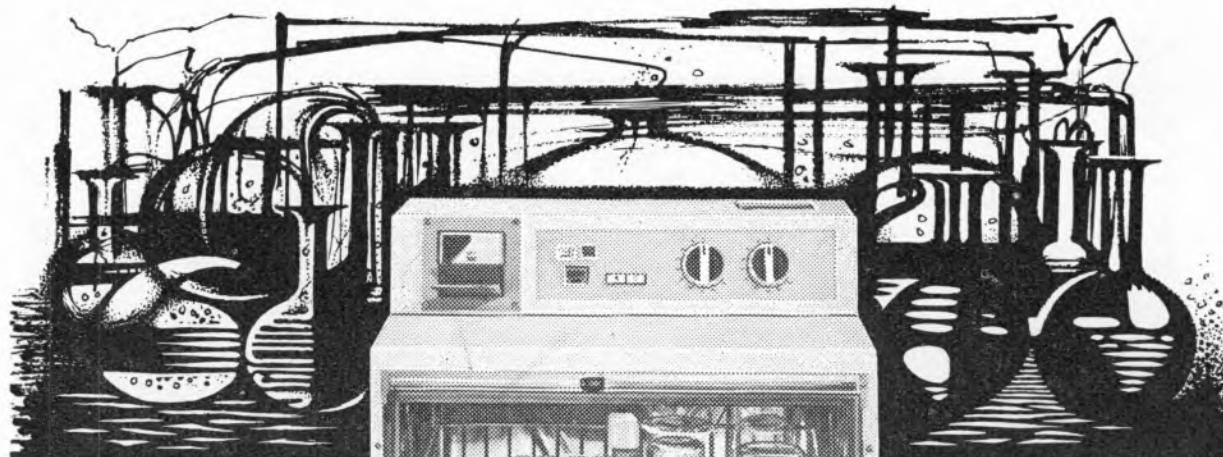
L.F.A.

TÉCNICA EVOLUIDA
QUALIFICADO

SACOR

Miele®

máquinas especialmente concebidas para
laboratórios · hospitais



MARCA 70

Distribuidor
Exclusivo

**CON
CESS
SUS**

G 19 LABOR Máquina automática para lavagem de vidraria de laboratório. Absoluta eficácia para quaisquer utensílios.

G 19 Máquina automática para lavagem de biberões. Lava, enxagua, neutraliza e seca 87 biberões de cada vez.

G 18 TD Máquina automática para lavagem e desinfecção de louças em clínicas e hospitais.

G 18 OP Máquina automática para lavagem de instrumentos cirúrgicos.

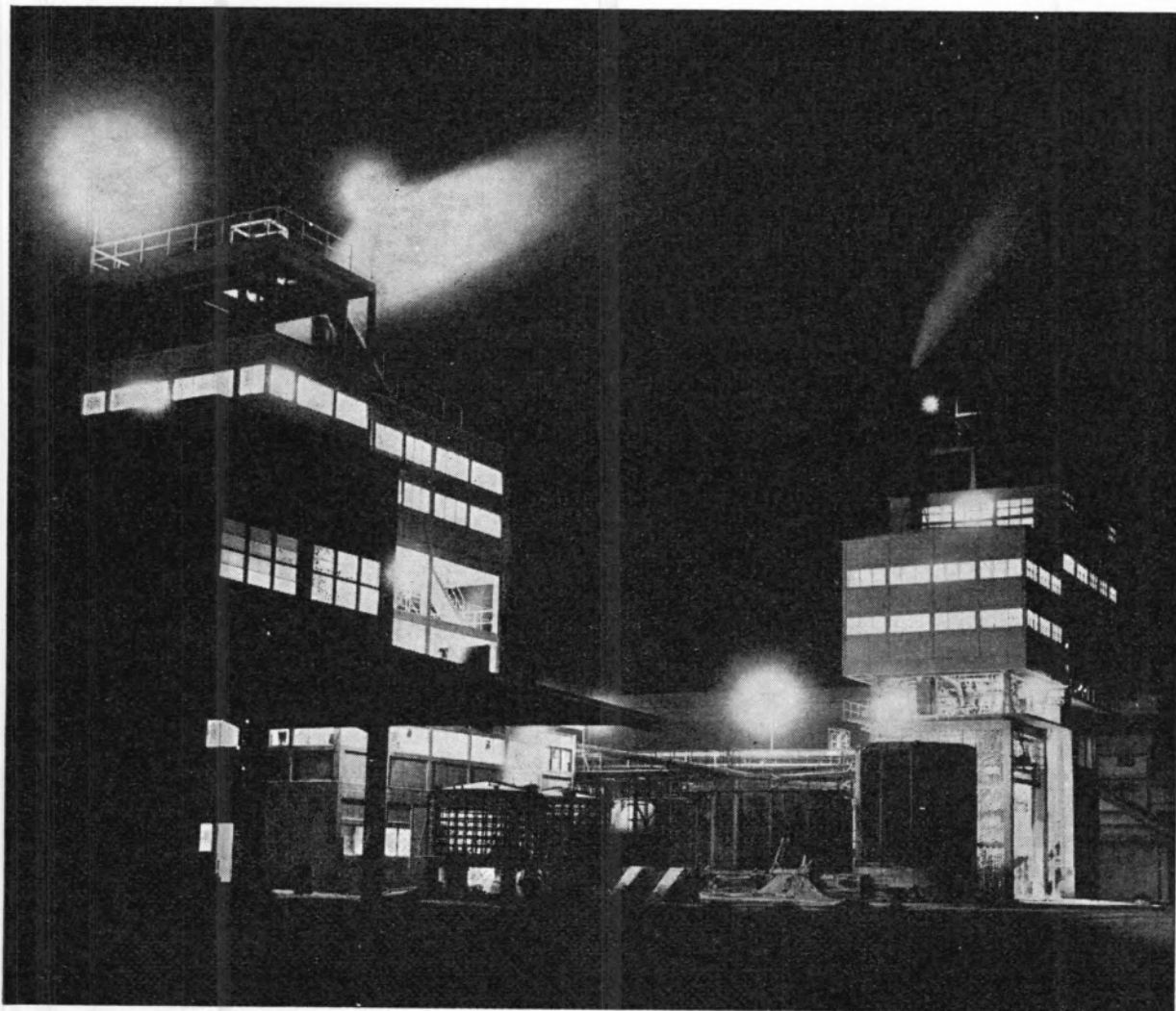
CONCESSUS, S.A.R.L.

Rua D. Francisco Manuel de Melo, 9, 9-A
Tel. 65 24 06/7 — LISBOA 1



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

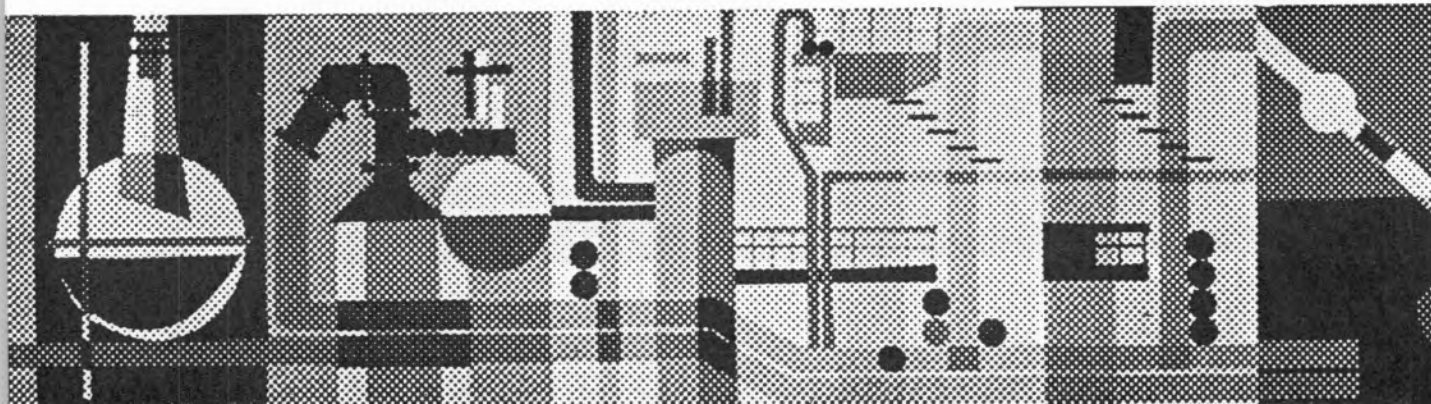
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

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

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

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

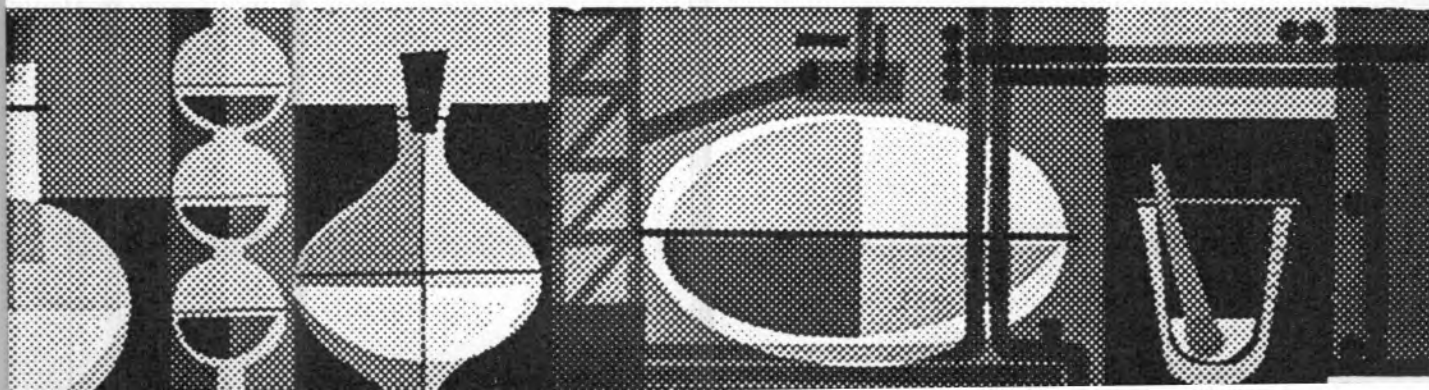
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31





$$f(t) = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

$$y = k_3 \frac{dx}{dt} + k_2 x + k_1 \int x dt$$



BAUSCH & LOMB



espectrofotómetros

SPECTRONIC 70

Espectrofotómetro de grande estabilidade totalmente transistorizado. Gama de comprimento de onda 325-925 nm com mudança automática dos fototubos; grande precisão, banda constante de 8 nm.

Grande compartimento porta amostras levando células rectangulares ou circulares até 100 mm e tubos calibrados.



SPECTRONIC 100

Um espectrofotómetro de grande classe, equipado com conversor linear-logarítmico permitindo três sistemas de leitura linear por meio de dígitos electrónicos: transmissão, densidade óptica e concentração. Compartimento com micro-célula de fluxo contínuo com tempo de enchimento e esvaziamento regulável em função da viscosidade.



Peça catálogos aos representantes

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^A, L.^{DA}

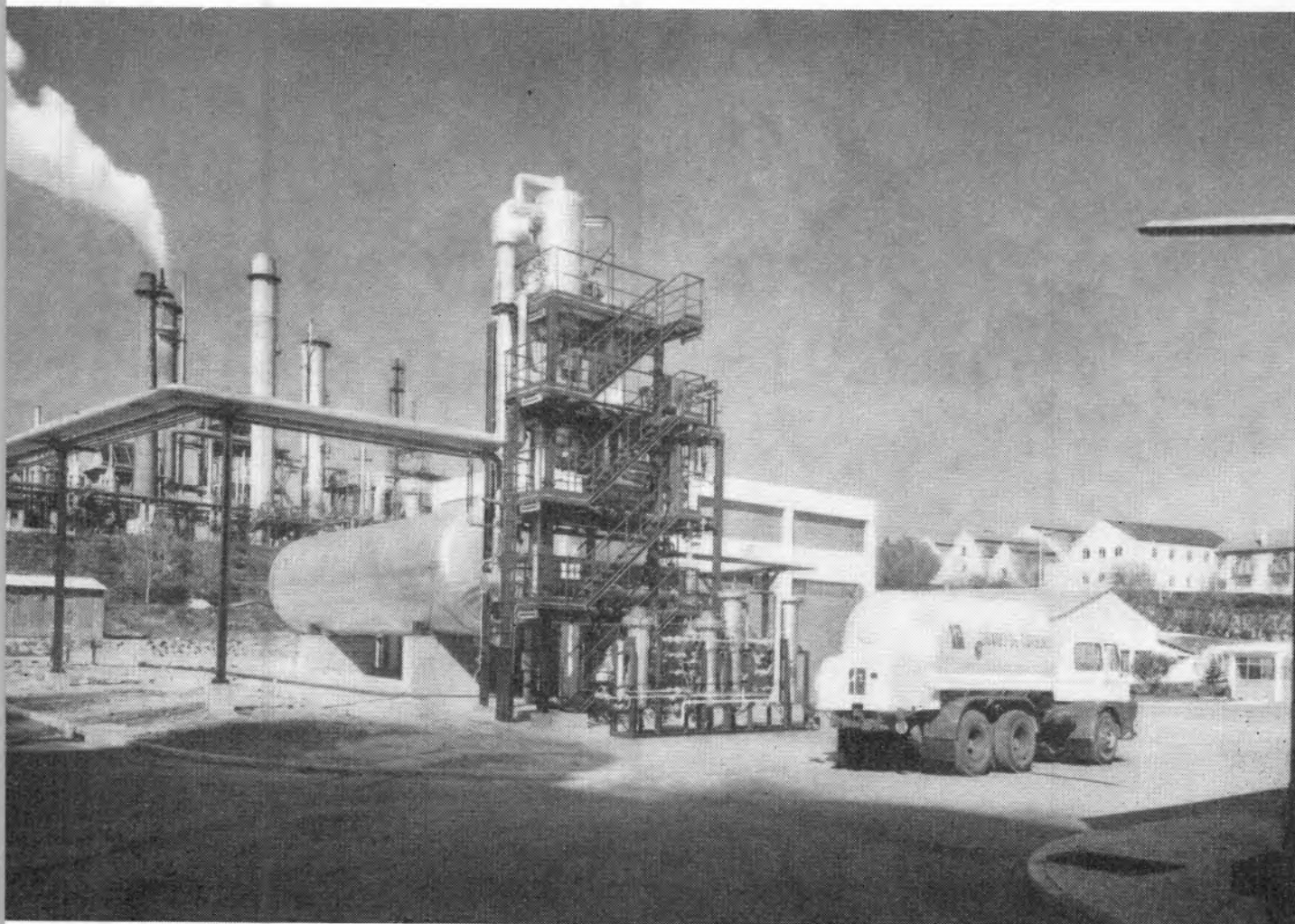
LISBOA — RUA ANTERO DE QUINTAL, 17-1.º - TELEF. (01)58112 / 3 / 4
TELEX 1497 EAC FL P

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. (02)20254 / 5 / 6
TELEX 2376 EMIPOS P

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Nova Instalação:
Produção de
Dióxido de Carbono Extra-puro*

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

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

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

BARRENAS * BITS * FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS * FIEIRAS * EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

P. CORREIA

M. T. GOUVEIA

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares
Sacavém — Portugal



NETWORK FORMATION BY RANDOM CROSSLINKING IN COPOLYMERS

A theory for the crosslinking in copolymers submitted to γ -radiation or other random crosslinking factors is developed, which is a generalization of previous works for pure polymers. The statistical treatment allows the calculation of the soluble fraction as a function of composition of the copolymers and radiation dosis.

1 — INTRODUCTION

A theory for crosslinking in polymer molecules has been developed by FLORY (1), STOCKMEYER (2) and CHARLESBY (3) and since been frequently applied to studies on pure polymers submitted to γ -radiation (4-10).

However, the behaviour of copolymers (11, 12) under γ -radiation is complicated by the possibility of crosslinking between monomer units of the same kind or of different kind.

Also the possibility that one component of the copolymer can crosslink and the other component only degrade is interesting to consider.

In the following we will assume a random molecular weight distribution in the initial copolymer. If the mole fraction of the monomer which we shall designate by 1 is x , and the mole fraction of the monomer 2 is $(1 - x)$ we will also suppose that in each copolymer molecule there will be (xu) monomer units of 1 and $(1 - x)u$ of 2, being u the total number of monomer units in the copolymer molecule.

These assumptions are supposed to occur in radical copolymerised styrene-acrylonitrile and methyl methacrylate-styrene, which crosslink under radiation. These systems are used to compare the theoretical results with the experiments.

2 — MOLECULAR WEIGHT AND CROSSLINKING DISTRIBUTION

We consider first a great number $n(u)$ of copolymer molecules, all with the same number u of monomer units. There will be ux units of kind 1 and $u(1 - x)$ of kind 2.

Let q_1 be the crosslinking density for pure polymer 1, the proportion of monomer units 1 crosslinked by the arbitrary radiation dose r .

In the copolymer with monomer fraction x , the proportion of monomer units 1 crosslinking with monomer units 1 of other copolymer molecules will be $x^2 q_1$, as the number of units which are available for each crosslinking reaction will be reduced by x .

$x^2 q_1$ will be the probability that a monomer unit 1 of a given copolymer molecule makes a

crosslink to another unit 1 of other copolymer molecule.

In the same way $x(1-x)q_{12}$ is the probability that a monomer unit 1 of a copolymer molecule which was submitted to the radiation dose r makes a crosslink to a unit 2 of another molecule.

$(1-x)^2q_2$ and $(1-x)xq_{21}$ are the corresponding probabilities for links 2-2 and 2-1.

The probability that a unit 1 of a copolymer molecule makes a link 1-1 or 1-2 will be

$$x^2 q_1 + x(1-x)q_{12} \quad (1)$$

and the probability that a unit 1 makes no link at all

$$1 - x^2 q_1 - x(1-x)q_{12} \quad (2)$$

The probability that xu monomer units 1 of a copolymer molecule undergo i links 1-1 or 1-2 will be:

$$\left[1 - x^2 q_1 - x(1-x)q_{12} \right]^{xu-i} \left[x^2 q_1 + x(1-x)q_{12} \right]^i \frac{(xu)!}{i!(xu-i)!} \quad (3)$$

Now we consider the whole copolymer molecule: the probability that xu units 1 undergo i links 1-1 or 1-2 and $(1-x)u$ units 2 undergo j links 2-2 or 2-1 will be:

$$P_{ij} = \left[1 - x^2 q_1 - x(1-x)q_{12} \right]^{xu-i} \left[x^2 q_1 + x(1-x)q_{12} \right]^i \frac{(xu)!}{i!(xu-i)!} \left[1 - (1-x)^2 q_2 - x(1-x)q_{21} \right]^{(1-x)u-j} \left[(1-x)^2 q_2 + x(1-x)q_{21} \right]^j \frac{[u_1(1-x)]!}{j![u_1(1-x)-j]!} \quad (4)$$

The number of copolymer molecules with i crosslinks 1-1 or 1-2 and j crosslinks 2-2 or 2-1 is:

$$n_{ij}(n) = P_{ij} \cdot n(u) \quad (5)$$

If we consider that $q \ll 1$ and $i, j \ll u$, then we can simplify the expression for n_{ij} to:

$$n_{ij}(u) = n(u) \exp \left\{ - \left[x^3 q_1 + x^2(1-x)q_{12} + (1-x)^3 q_2 + x(1-x)^2 q_{21} \right] u \cdot \frac{u^{i+j}}{i!j!} \left[x^3 q_1 + x^2(1-x)q_{12} \right]^i \cdot \left[(1-x)^3 q_2 - x(1-x)^2 q_{21} \right]^j \right\} \quad (6)$$

The number of copolymer molecules with a total number of crosslinks c is obtained by summing the n_{ij} :

$$n_c(u) = \sum_{i+j=c} n_{ij} = n(u) \exp(-\gamma) \frac{\gamma^c}{c!} \quad (7)$$

where

$$\gamma = [x^3 q_1 + x^2(1-x)q_{12} + (1-x)^3 q_2 + x(1-x)^2 q_{21}] u_1 \quad (8)$$

3 — CALCULATION OF THE SOLUBLE FRACTION OF THE IRRADIATED COPOLYMER

The proportion $t(c)$ of all crosslinked units on molecules carrying a total of c crosslinked units is as follows

$$t(c) = \sum_u c n_c(u) / q A_1 = c \sum_u n(u) \exp \left(- \frac{qu}{\gamma} \right) \frac{q^{c-1} u^c / c! A_1}{(qu)^c / c!} = \frac{u^c q^{c-1}}{c!} \times q \quad (9)$$

In this expression we made:

$$A_i = \sum_u n(u) u^i \tag{10}$$

so that

$$A_1 = \sum_u n(u) u \tag{11}$$

is the total number of monomer units. The function $n(u)$ will be determined by the molecular weight distribution. In the following will be considered a random distribution.

We define q , the total crosslinking density, as:

$$q = \frac{\sum_{c=0}^{\infty} n_c(u) c}{\sum_{c=0}^{\infty} n_c(u) u} = \frac{\gamma}{u} \tag{12}$$

This value for q was calculated using the expressions (7). From the physical meaning of $q_1, q_2, q_{12} = q_{21}$, which do not depend on u , and from the expression (8), we follow that q is independent of the number of monomer units u of the copolymer molecules considered.

q has the meaning of the proportion of crosslinked monomer units, or the probability that a monomer unit is crosslinked, ignoring if the unit is of kind 1 or 2. qA_1 is the total number of crosslinked monomer units.

If S is the probability that a given crosslinked unit on molecule A is sterile, i.e. its link to B does not tie it via other linked units on B to the gel, then:

$$S = t(1) + St(2) + S^2 t(3) + \dots + S^{c-1} t(c) + \dots \tag{13}$$

Here $t(1)$ is the probability that B carries only one crosslinked unit so that a link from A to B is necessarily sterile. $St(2)$ is the probability that B carries two crosslinked units, one linking B to A and the other crosslinked unit being sterile.

Analogous meaning have the other terms. By substituting the expression (9) in (13):

$$S = \sum_{c=1}^{\infty} S^{c-1} c \sum_{u=1}^{\infty} n(u) \exp(-qu) q^{c-1} u^c / c! A_1 \tag{14}$$

Inverting the order of summation and adding for all values of c :

$$S = \sum_u n(u) u \exp(-qu) \exp(quS) / A_1 \tag{15}$$

or

$$S = \frac{1}{A_1} \sum_u n(u) u \exp\{qu(S-1)\} \tag{16}$$

This gives a relation for the sterile coefficient S in terms of the initial molecular weight, and the crosslinking density q . Let now be

$$w = M_1 x + M_2 (1-x) \tag{17}$$

the average molecular weight of a monomer unit. M_1 and M_2 are the molecular weights of monomer units 1 and 2 respectively.

The soluble fraction is obtained by summing the weights of molecules all of whose crosslinked units are sterile, and dividing by the total weight $A_1 w$:

$$s = \frac{1}{A_1 w} \sum_u \sum_{c=0}^{\infty} n_c(u) u w s^c = \frac{1}{A_1 w} \sum_u \sum_{c=0}^{\infty} n(u) \exp(-qu) \frac{q^c u^c}{c!} u w s^c \tag{18}$$

If we compare expressions (14) and (18) it results:

$$s = S$$

so that the soluble fraction s is equal to the proportion S of crosslinked units which are sterile. The gel fraction is:

$$g = 1 - s = 1 - \sum_u n(u) \exp\{-qug\} / A_1 \tag{19}$$

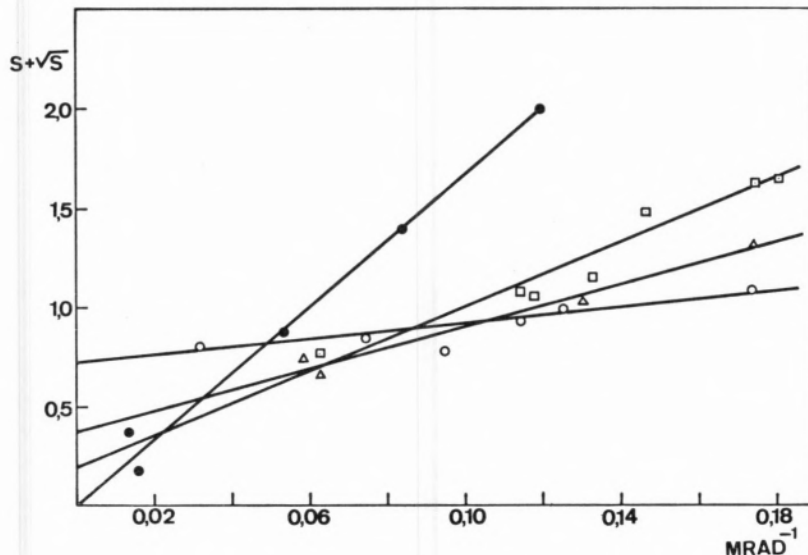


Fig. 2 — $s + \sqrt{s}$ as a function of $1/r$ for the copolymer methyl methacrylate-acrylonitril

○ — 0% Mm	△ — 40% Mm
● — 25% Mm	□ — 50%
$M_n = 5.10^3$	$M_n = 59.10^3$
$p_1 = 0.17.10^{-3}$	$q_2 = 0.68.10^{-4}$
$q_{12} = 0.80.10^{-3}$	

p_1 shall be the probability for a monomer unit type 1 to break under the radiation dosis r , and p_2 the corresponding for monomer 2. Then, the total number of molecules after radiation, A'_0 , will be

$$A'_0 = A_0 + x p_1 (A_1 - A_0) + (1 - x) p_2 (A_1 - A_0) \tag{26}$$

The total number of monomer units will remain constant, $A'_1 = A_1$ so that the average number of monomer units in each molecule will be:

$$\begin{aligned} u'_1 &= \frac{A'_1}{A'_0} = \\ &= \frac{A_1}{A_0 + p_1 x (A_1 - A_0) + p_2 (1 - x) (A_1 - A_0)} = \\ &= \frac{u_1}{1 + p_1 x u_1 + p_2 (1 - x) u_1} \end{aligned} \tag{27}$$

according to (21), and considering that $u_1 \gg 1$. If we now consider crosslinking taking place in a

copolymer with parameter u'_1 instead u_1 , expression (25) becomes, according to (8)

$$\begin{aligned} s + \sqrt{s} &= \\ &= \frac{p_{10} x + p_{20} (1 - x)}{x^3 q_{10} + x (1 - x) q_{120} + (1 - x)^3 q_{20}} + \\ &+ \frac{1}{u_1 r} \frac{1}{x^3 q_{10} + x (1 - x) q_{120} + (1 - x)^3 q_{20}} \end{aligned} \tag{28}$$

We considered that $q_{12} = q_{21}$ and

$$x^2 (1 - x) q_{12} + x (1 - x)^2 q_{21} = x (1 - x) q_{12}$$

and introduced the probabilities for unit radiation dosis:

$$p_{10} = \frac{p_1}{r}, \quad q_{10} = \frac{q_1}{r}, \quad \text{etc.}$$

We see that $s + \sqrt{s}$ as a function of $1/r$ is a straight line, which will run through the origin if there is no degrading.

5. — EXPERIMENTAL PART

In order to study the behaviour of acrylonitril-styrene and methylmethacrylate-acrylonitril copolymers under γ radiation, we prepared the copolymers in bulk, with benzoyl peroxide as catalyser.

For each sample, we determined the molecular weight with a Ubbelohde viscosimeter and with a Perkin-Elmer osmometer, when it was possible to find for this last method a convenient solvent. The samples were then submitted to the γ -radiation of a Co^{60} — source and after they received variable radiation — dosis, they were extracted in a modified Soxhlet. The percentage of extractable matters (s) was considered for the best solvent used for each copolymer (14-21).

The values of $s + \sqrt{s}$ are plotted on figs. 1 and 2. The curves obtained are straight, according to the previous theory, and it is possible to check the experimental values with the p and q values indicated in the figures. The agreement with the theory is quite satisfactory.

ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to the Dr. J. G. Calado, «Laboratório de Química-Física do Instituto Superior Técnico» for making possible the molecular weight determination with the Perkin-Elmer osmometer and to M. Coimbra, who made very useful experiments to this paper.

NOTE: Part of this work was presented in the Bunsentagung, Mai 1971, Hannover, West Germany.

Received 7. Jan. 71

REFERENCES

1. Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3096 (1941).
2. Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **12**, 125 (1944).
3. Charlesby, A., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **222**, 542 (1954).
4. Guth, E. and James, E. M., *J. Polymer Sci.*, **24**, 479 (1957).
5. Charlesby, A., *J. Polymer Sci.*, **15**, 263 (1955).
6. Durup, J., *J. Chem. Phys.*, **51**, 64 (1954).
7. Tobolsky, A., *J. Polymer Sci.*, **26**, 247 (1957).
8. D'Aleio, G. F., Häberly, R. and Pezdirtz, G. F., *J. Macromol. Sci.*, **A2** (3), 501 (1968).
9. Van Brederode, R. A., Rodriguez, F. and Cocks, G. G., *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2097 (1968).
10. Fischer, H. and Langbein, W., *Kolloid-Z.*, **216**, 329 (1967).
11. Gundiah, S. and Kawai, T., *Indian J. Chem.*, **7**, 1125 (1969).
12. Ham, G. E., «Copolymerization», Interscience Publishers, London, 1964.
13. Charlesby, A., «Atomic Radiation and Polymers», Pergamon Press, London, 1960.
14. Tanford, C., *J. Chem. Phys.*, **59**, 798 (1955).
15. Ham, G. E., «Copolymerization», Interscience, London, 1964.
16. Charlesby, A., «Atomic Radiation and Polymers», Pergamon Press, London, 1960.
17. «Polymer Handbook», Ed. J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publishers, London, 1967.
18. Charlesby, A., *J. Polymer Sci.*, **11**, 521 (1953).
19. Krigbaum, W. R. and Flory, P. J., *J. Polymer Sci.*, **11**, 37 (1953).
20. Schwarz, J. C. P., «Physical Methods in Organic Chemistry», Oliver & Boyd, 1965.
21. Chapiro, A., «Radiation Chemistry of Polymeric Systems», Vol. 15, Interscience Publishers, London, 1962.

RESUMO

Estabelece-se uma teoria interpretativa da reticulação em copolímeros sujeitos a radiação γ ou outros factores de reticulação estocástica, que é uma generalização de trabalhos anteriores referentes a polímeros puros. O tratamento estatístico apresentado permite o cálculo da fracção solúvel em função da composição do copolímero e da dose de radiação recebida.

M. INÊS VALENTE SOARES

PAULETTE G. SANTOS PEREIRA

ADELINA M. ANTUNES

Departamento de Química
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa - 6



DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS

I — Ultravioleta

Apresentam-se, neste trabalho, os resultados do estudo de métodos espectrofotométricos no ultravioleta para doseamento do nitrato e do nitrito incluindo-se as suas condições de utilização (curvas de calibração, pH, interferências, etc.) e as aplicações a três tipos de amostras: águas doces e salgadas, adubos nítricos e cloreto de sódio.

I — INTRODUÇÃO

Nitrato e nitrito têm sido determinados pelos mais diversos métodos: colorimétricos, espectrofotométricos no ultravioleta, de destilação e polarográficos. Neste trabalho apresentam-se os resultados do estudo de métodos espectrofotométricos no ultravioleta e, numa segunda parte, referir-se-ão algumas técnicas polarográficas.

Os estudos realizados incidiram primeiramente nas condições de utilização dos métodos (curvas de calibração, influência de pH e interferentes, etc.) e depois nas aplicações a amostras de três tipos diferentes:

- águas salgadas, doces e residuais;
- adubos nítricos;
- cloreto de sódio.

Para controle dos resultados dosearam-se nitrato e nitritos em várias amostras pelos métodos colorimétricos da brucina (1) e do ácido fenol-dissulfónico (2) para o nitrato e do ácido sulfanílico/ α -naftilenodiamina (2 e 3) para o nitrito comparando-se as duas séries de resultados. Estes métodos colorimétricos além de pouco práticos, apresentam vários inconvenientes:

— no método da brucina interferem os iões nitrito e cloreto (4) e, embora este último possa ser eliminado por precipitação com sulfato de prata, e se obtenham bons resultados com águas doces pouco carregadas de nitritos, não é facilmente aplicável a águas salgadas;

— o método do ácido fenol dissulfónico não é aconselhável em presença do ião cloreto; utilizámo-lo para controlo das análises de adubos;

— o método do ácido sulfanílico/ α -naftilenodiamina permite o doseamento do nitrito sem interferência apreciável do ião cloreto ou outros iões presentes nas amostras analisadas.

Ensaíram-se ainda outros métodos colorimétricos, para controlo de resultados, sem que apresentassem reais vantagens sobre estes três.

As determinações no ultravioleta (5, 6, 7 e 8), pelo contrário, apresentaram características extremamente interessantes sob o ponto de vista analítico; permitem determinar directamente nitrato

ou nitrito em presença do ião cloreto e ainda a determinação simultânea dos dois aniões na mesma amostra.

Estudaram-se também alguns métodos polarográficos de doseamento de nitratos em presença de sais de zircónio (9), em acetato de uranilo (10, 11 e 12) e ainda a determinação do nitrito neste último electrólito suporte. A determinação simultânea de nitrato e nitrito foi estudada para aplicação em águas, adubos e cloretos de sódio num electrólito de acetato de uranilo. Estes métodos serão referidos na segunda parte desta publicação.

Os iões nitrato e nitrito, em virtude das suas configurações electrónicas, absorvem fortemente no ultravioleta entre 200 e 400 nm, devido a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. O primeiro tipo de transições dá origem no ião nitrato a uma absorção forte a 210 nm e o segundo tipo a uma absorção fraca a 270 nm; o ião nitrito absorve fortemente a 220 nm devido a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Estas absorções são muito utilizadas para o doseamento dos dois iões; no entanto, quando se pretenda um doseamento simultâneo, é difícil estabelecer condições experimentais reproductíveis dada a dificuldade de obter valores preciosos das absorptividades molares correspondentes.

Na região de 300 a 400 nm os dois iões têm também absorção, embora fraca, devido a transições proibidas do tipo $n \rightarrow \pi^*$; o ião nitrato absorve a cerca de 300 nm e o ião nitrito a 300 e 354 nm. A estes dois comprimentos de onda os resultados são reproductíveis podendo calcular-se facilmente as absorptividades molares correspondentes.

Vários autores têm apresentado trabalhos estudando as possibilidades de doseamento destes dois aniões no ultravioleta. Dentre eles destacamos:

— HOATHER e RACKHAM (5), em que o ião nitrato é doseado a 210 nm, em águas, sendo compensada a interferência da matéria orgânica por leituras de absorvência a 275 nm; este resultado, multiplicado por um factor 7 é subtraído do resultado obtido a 210 nm. A diferença corresponde à absorção devida ao ião nitrato visto este absorver muito pouco a 275 nm, e a absorção da matéria orgânica ser sete vezes maior a 210 nm do que a 275 nm.

— GOLDMAN e JACOBS (6), apresentam um método de doseamento do ião nitrato em águas potáveis. As leituras são feitas a 220 nm e a compensação

da interferência da matéria orgânica é feita a 275 nm sendo o factor de correspondência proposto 2,5.

— ARMSTRONG (8), doseia nitrato em água do mar a 230 nm após acidificação das amostras com ácido sulfúrico. O efeito do ácido, segundo este autor, é diminuir substancialmente o efeito de possíveis interferentes.

— WETTERS e UGLUM (7) doseiam nitrato e nitrito na região dos 302 e 355 nm por simples cálculo de factores de conversão da absorção do nitrito a 355 nm em absorção a 302 nm. Calcularam um factor da ordem de $2,50 \pm 0,02$.

No nosso trabalho começamos em cada caso por seleccionar os comprimentos de onda mais favoráveis para doseamento, em função dos vários factores experimentais: concentrações, pH, interferentes, lei de Beer, etc.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E REAGENTES

Os espectros, entre 200 e 380 nm, foram traçados num espectrofotómetro da Baush & Lomb, o Spectronic 505. Os ensaios foram realizados em células de quartzo de 10 nm de percurso óptico com rolha esmerilada.

Os padrões de nitrato e nitrito foram preparados a partir de sais de sódio puros.

A água utilizada foi sempre bidestilada em aparelho de quartzo.

Todos os reagentes empregados nos estudos de pH e interferentes foram de boa qualidade analítica.

2.2 — ESTUDO DOS MÉTODOS

Nas duas regiões espectrais referidas (200 a 270 e 290 a 380 nm) traçaram-se espectros de absorção, verificou-se a lei de Beer para os comprimentos de onda seleccionados e verificaram-se as influências do pH e dos interferentes. Em seguida, ensaiou-se a possibilidade de doseamento simultâneo dos dois aniões.

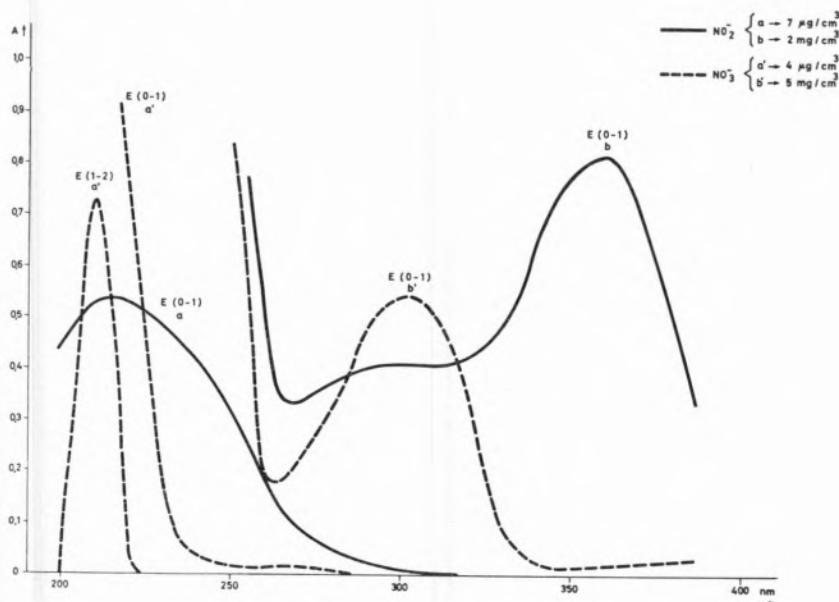


Fig. 1 — Espectros de absorção de nitratos e nitritos entre 200 e 380 nm.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 — CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na fig. 1 apresentam-se os espectros de absorção de soluções de nitrato e nitrito, traçados a velocidade baixa e com supressão, entre 200 e 380 nm. Da simples observação das curvas de absorção se pode deduzir a dificuldade de dosear simultaneamente os iões nitrato e nitrito na região de 200/220 nm dada a grande absorção aí verificada; qualquer pequeno erro na preparação das soluções ou no registo do espectro (um deslocamento do papel, por exemplo) traduz-se num erro apreciável nos teores determinados. Pelo contrário, a região de 300 a 380 nm oferece muito maiores possibilidades: o ião nitrato não interfere na determinação do ião nitrito e a interferência deste no doseamento daquele pode ser facilmente compensada.

Verificou-se a lei de Beer nas zonas dos máximos de absorção do nitrato e do nitrito, com séries de dez padrões para cada curva padrão:

- a 210nm, padrões de NO_3^- , entre 0,4 e $4\mu\text{g}/\text{cm}^3$;
- a 300nm, padrões de NO_3^- , entre 1 e $5\text{mg}/\text{cm}^3$;
- a 300nm, padrões de NO_2^- , entre 0,2 e $2\text{mg}/\text{cm}^3$;
- a 354nm, padrões de NO_2^- , entre 0,2 e $2\text{mg}/\text{cm}^3$;
- a 220nm, padrões de NO_2^- , entre 0,6 e $3\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

As cinco curvas padrão obtidas confirmam o bom acordo com a lei de Beer e estão traçadas na fig. 2. Dado o inconveniente da enorme absorção do ião NO_3^- a 210 nm, (a $10\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^2$) tentou-se verificar a lei de Beer nas zonas descendentes do máximo de absorção (205, 215 e 220 nm) — fig. 3. Obtiveram-se rectas perfeitamente definidas a 215 e 220 nm. As curvas a 205 e 210 nm afastam-se da linearidade o que é perfeitamente justificável. As absorptividades molares aos quatro comprimentos de onda foram, em média, as que se apresentam na Tabela I.

Tabela I

comprimento de onda (nm)	absortividade ($\text{M}^{-1}\text{ cm}^2$)
205	9 500
210	10 000
215	7 300
220	4 870

De igual modo, para o ião NO_2^- , foram traçadas curvas de calibração (fig. 4.) a comprimentos de onda próximos do seu máximo de absorção (210, 215, 225 e 230 nm) A lei de Beer é verificada

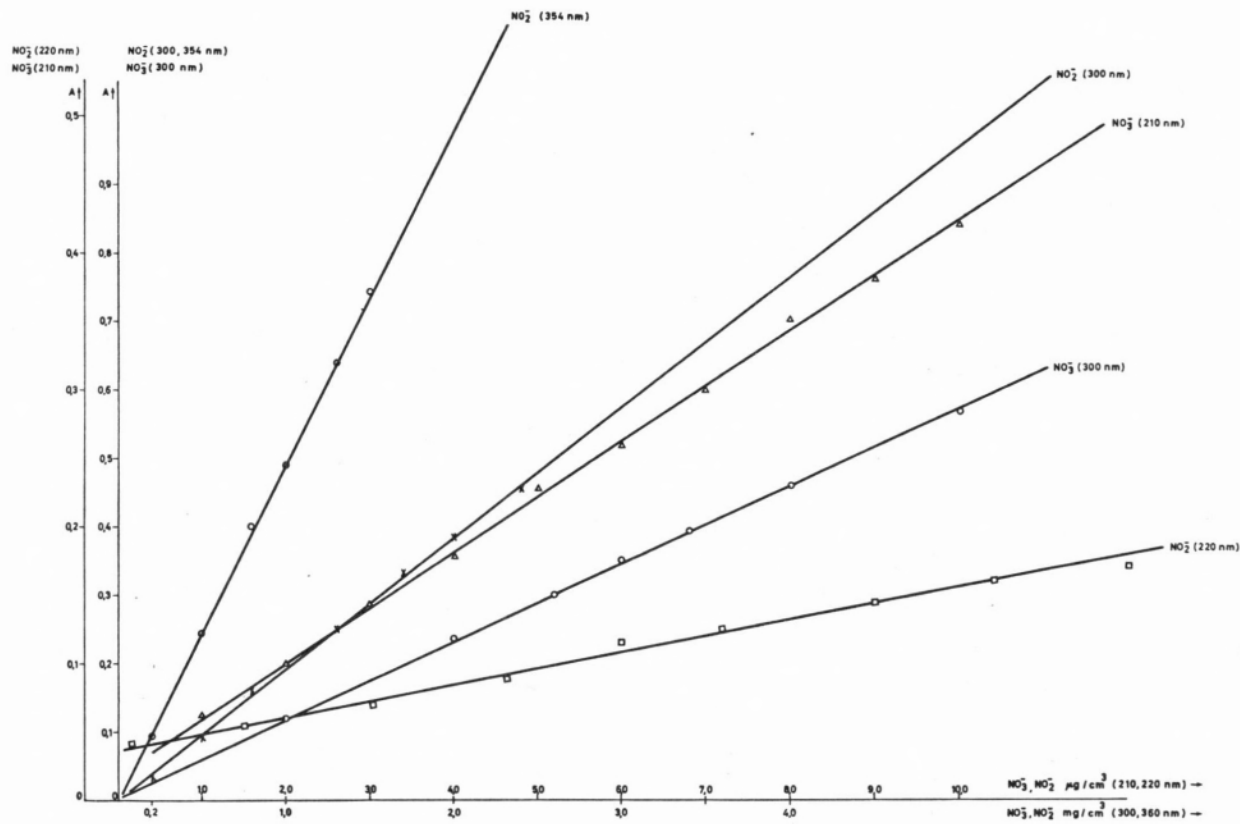


Fig. 2 — Curvas padrão de nitratos e nitritos a 210, 220, 200 e 354 nm.

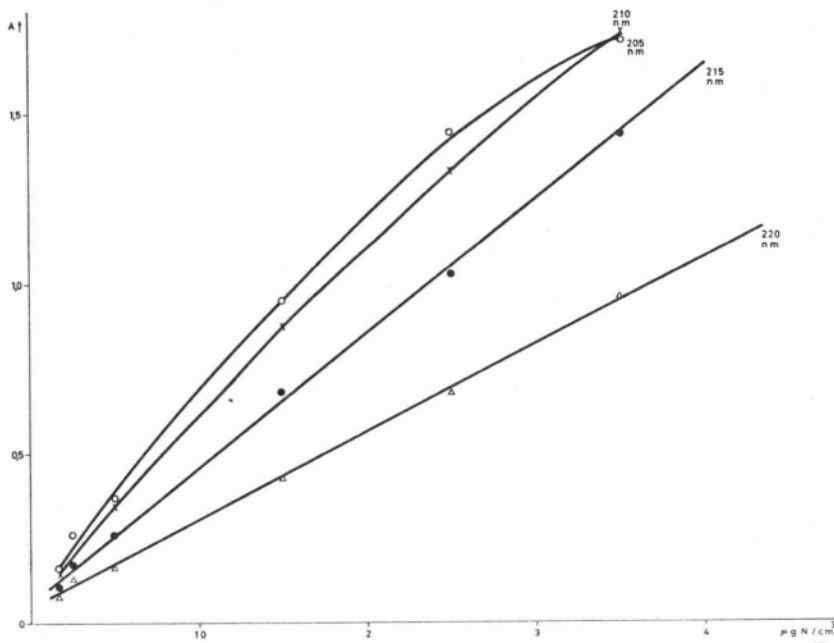


Fig. 3 — Curvas padrão de nitratos a 205, 210, 215 e 220 nm.

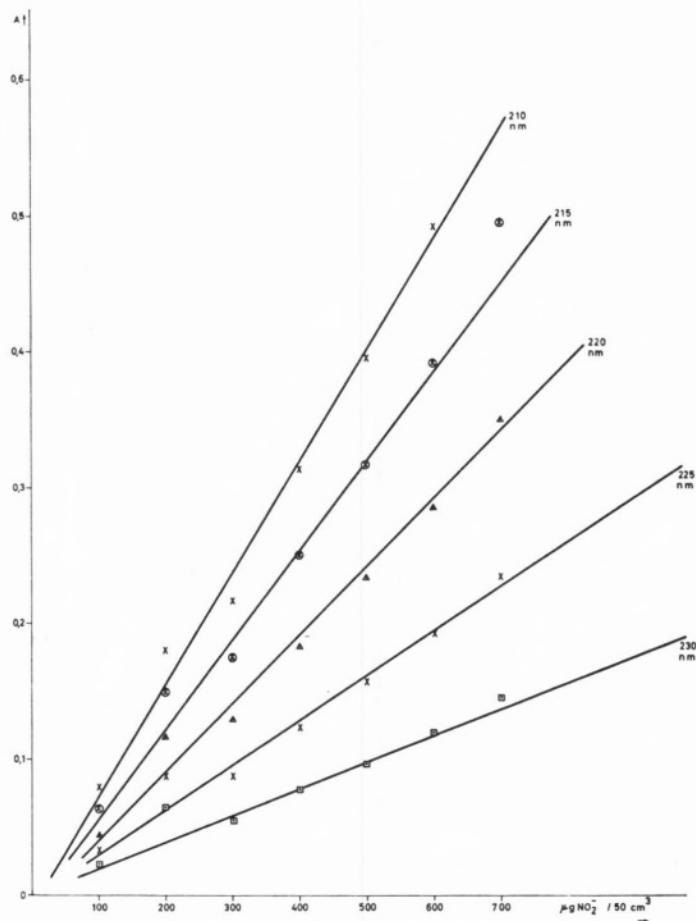


Fig. 4 — Curvas padrão de nitritos a 210, 215, 220, 225 e 230 nm.

àqueles comprimentos de onda e as absorvidades molares médias, calculadas foram as que se apresentam na tabela II.

3.2 — pH e INTERFERENTES

A influência do pH é extremamente importante uma vez que as soluções em análise podem ser ácidas ou precisar de ser acidificadas por conveniência de preparação (dissolução, eliminação de interferentes, etc.).

Tabela II

comprimento de onda (nm)	absorvidades (M ⁻¹ cm ²)
215	1460
220	1050
225	710
230	460

Tabela III

Teor de NO ₃ ⁻ (µg/cm ³ de N)	HCl conc.	HCl 1:2	HCl 1:5	HCl 1:10	HCl 1:20
1	0,255	0,230	—	—	0,275
2	0,518	0,480	0,512	0,512	0,528
3	1,02	—	—	—	1,06
4	1,49	1,03	1,08	1,08	1,54
5	1,95	—	—	—	2,11
6	—	1,60	1,53	1,53	—
pH	1,2	1,6	1,7	1,9	2,0

Foi estudada a influência do pH na determinação do ião nitrato aos quatro comprimentos de onda — 205, 210, 215 e 220 nm — para valores entre 1,4 e 9,9.

A variação da absorvência em função do pH está representada na fig. 5 para soluções contendo $3\mu\text{g}$ de ião nitrato por cm^3 .

Para verificar qual a concentração de ácido clorídrico suficiente para acerto do pH na zona escolhida (1 a 3) fizeram-se ensaios utilizando diluições de ácido 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20 e concentrado, nas proporções de 1 cm^3 de ácido em 50 cm^3 de solução.

Tabela IV

pH	$A_{225\text{nm}}$	NO_2^- recup. %	$A_{230\text{nm}}$	NO_2^- recup. %
1,1	0,198	24,1	0,128	26,6
1,9	0,242	29,5	0,157	32,6
3,0	0,395	48,2	0,248	51,5
4,2	0,680	82,9	0,408	84,6
5,0	0,775	94,5	0,462	95,9
5,6	0,818	100	0,482	100
6,2	0,820	100	0,488	101,2
7,0	0,820	100	0,488	101,2
7,4	0,820	100	0,482	100

Tabela V

Teor NO_3^- $\mu\text{gN}/\text{cm}^3$	Água dest. c/ HCl 1:10	Água do mar sint. s/ HCl	Água do mar sint c/ HCl 1:10
0,5	0,134	0,132	0,131
1,0	0,218	0,213	0,212
1,5	0,375	0,340	0,345
2,0	0,475	0,560	0,485
2,5	0,600	0,660	0,600

Apresentam-se na Tabela III os resultados obtidos. Escolheu-se o ácido 1:10 para todos os ensaios realizados.

Quanto aos interferentes foram estudados os aniões carbonato, hidrogenocarbonato, monohidrogeno e dihidrogenofosfato, sulfato e nitrito, no que diz respeito à determinação do nitrato.

Dos aniões estudados só o nitrito tem absorção importante pois absorve na mesma zona espectral e as suas absorvidades molares são altas, como vimos. O ião carbonato também absorve mas muito pouco. Verificou-se também, que para valores de pH baixos, a interferência do ião carbonato era eliminada e a do ião nitrito muito diminuída.

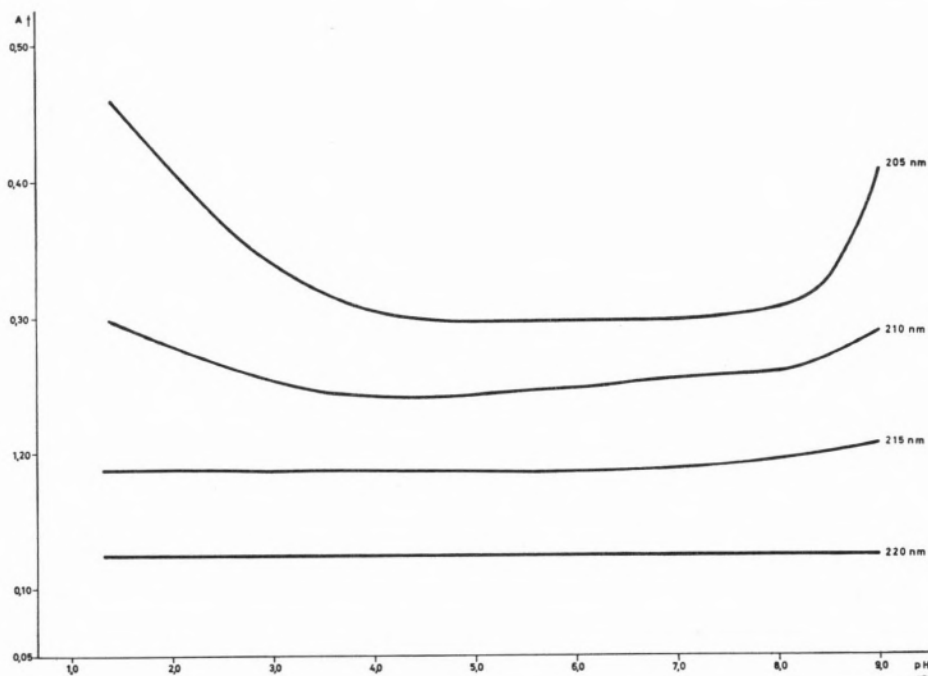


Fig. 5 — Influência do pH na determinação do ião nitrato no UV, na região de 200 a 220 nm.

A influência do pH na determinação do ião nitrito foi estudada entre 1 e 10 aos cinco comprimentos de onda escolhidos — 210, 215, 220, 225 e 230 nm — com soluções contendo $14\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de ião nitrito. A variação das absorvências em função do pH está representada na fig. 6.

Dos ensaios realizados para o ião nitrato podemos retirar algumas conclusões práticas importantes:

— a todos os comprimentos de onda ensaiados a zona de pH mais conveniente vai de 3 a 8; a 215 e 220 nm a zona de pH útil estende-se a pH 1;

— é a 220 nm que é menor a interferência dos aniões carbonato e nitrito;

— a pH 1 a 3 a interferência do ião carbonato é desprezável e a do ião nitrito mínima;

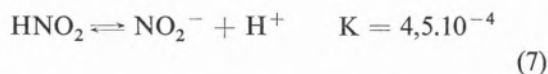
— é portanto conveniente, em presença dos iões carbonato e nitrito, trabalhar a pH 1 a 3 e a 220 nm.

Dos ensaios realizados para o ião nitrito pode concluir-se o seguinte:

— só se deve trabalhar a partir de pH 5 (a 225 ou 230 nm);

— na região de 360 nm também a partir de pH 5 se obtêm resultados reproductíveis e independentes do valor desta grandeza.

Como é natural em meio ácido, o nitrito decompõe-se dando o ácido nitroso cujo o máximo de absorção já não é a 354 nm.



Por outro lado, nota-se uma nítida variação da absorção com o tempo o que se explica pela decomposição lenta do ácido nitroso com possível formação do ião nitrato.

Na tabela IV e na fig. 7 pode apreciar-se o efeito do pH.

Para verificar este efeito do pH fizeram-se vários ensaios com $1,0 \text{ mg NO}_2^-/\text{cm}^3$ a pH entre 1 e 10. As curvas de absorção respectivas apresentam-se na fig. 7.

Verifica-se que:

— entre pH 1 e 4 forma-se o ácido nitroso com máximos de absorção a 346, 358, 372 e 386 nm e uma inflexão a 334 nm;

— a pH 4 já se nota uma certa estabilização do nitrito ganhando maior importância o máximo de absorção a 358 nm;

— a partir de pH 4 o máximo de absorção fixa-se a 354 nm correspondente à presença de nitrito;

— a partir de pH 6 a curva de absorção mantém

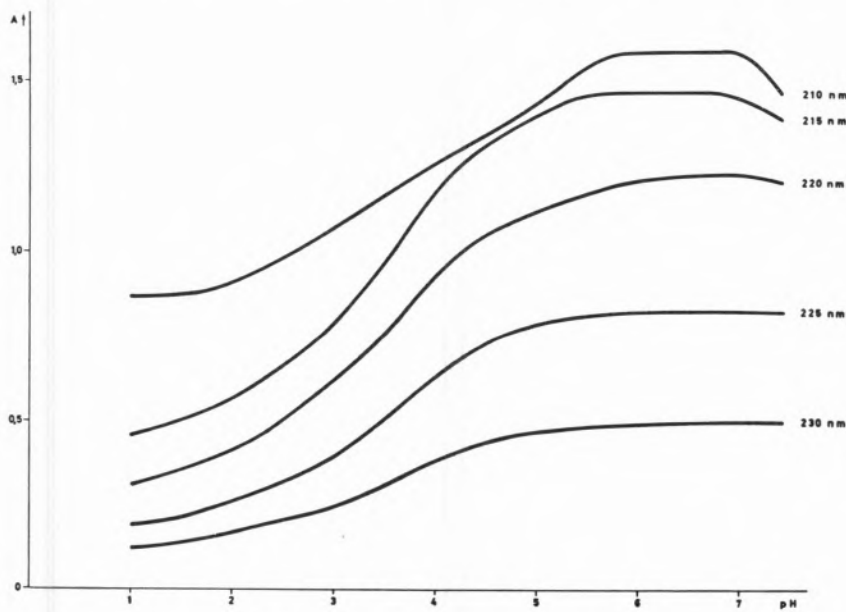


Fig. 6—Influência do pH na determinação do ião nitrito no UV na região de 200 a 230 nm.

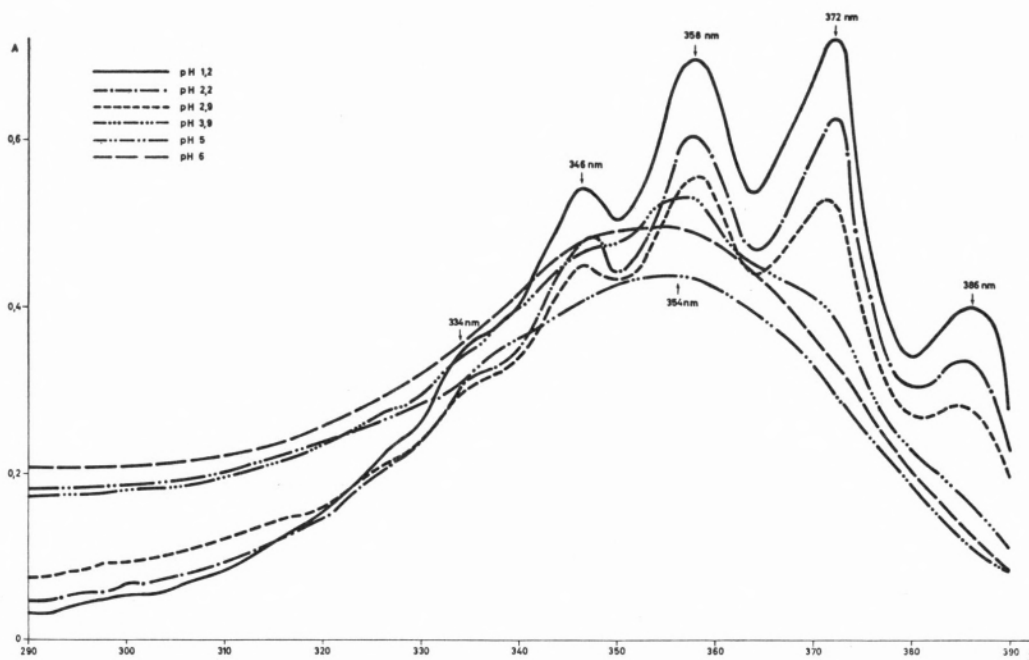


Fig. 7 — Espectros de absorção de soluções de nitrato de sódio a vários valores de pH.

a sua forma e as absorvências lidas entre pH 6 e 9,2 mantiveram-se constantes.

Ainda dentro do estudo das interferências e porque se pensava aplicar o método a determinações em

água do mar, verificou-se a influência dos iões presentes a pH 1-2, na determinação de NO_3^- ; os resultados apresentam-se na tabela v e na fig. 8. A água do mar sintética foi a de composição stan-

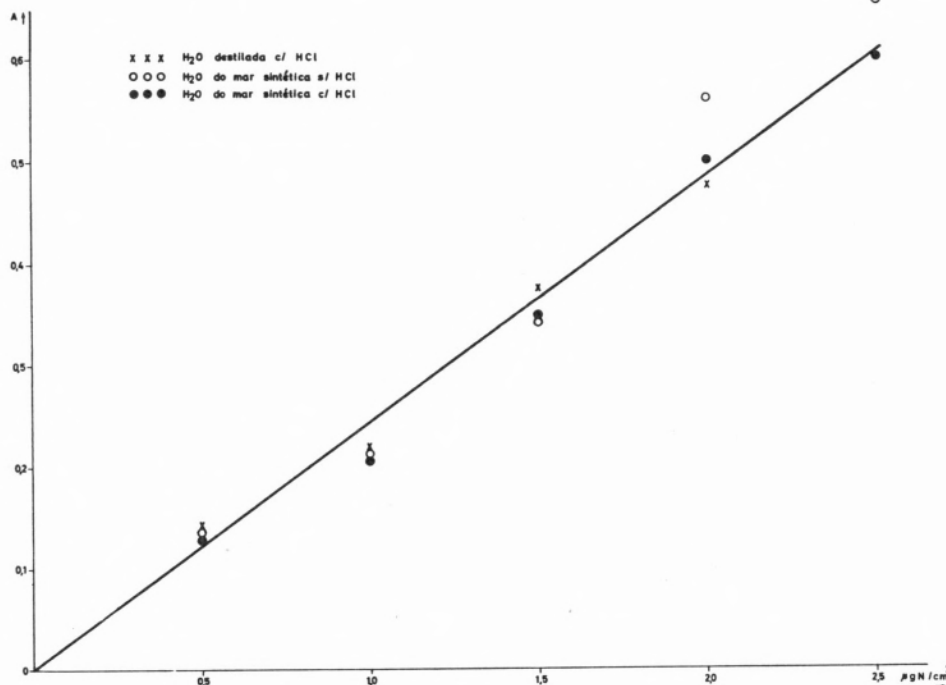


Fig. 8 — Curva padrão do ião nitrato; efeitos dos interferentes da água do mar.

Tabela VI

Misturas	Teores Adicionados (μg)		Encontrados (μg)		Desvios (%)	
	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-
1	200	600	248	462	24	23
2	300	500	360	352	20	29
3	400	400	412	345	3	14

dard (13) para substituição da natural nos ensaios realizados (ASTM D 1141-52).

Verifica-se, portanto, que os iões existentes normalmente na água do mar não interferem na determinação do ião nitrato a 220 nm. O desvio verificado nos ensaios realizados na água do mar sintética (pH 6-7) apresentaram compensação pelo simples facto da adição de ácido clorídrico 1:10 (pH 1-2) o que prova que eram devidos à existência de carbonato.

3.3 — TENTATIVA DE DOSEAMENTO SIMULTÂNEO DE NITRATOS E NITRITOS A 200/230nm

Tentou-se a determinação simultânea de nitratos e nitritos na região de 200 a 230 nm compensando as interferências mútuas. O método ensaiado revelou-se de difícil aplicação dada a variação, com a concentração, da absorvidade molar dos dois iões, verificada a todos os comprimentos de onda escolhidos.

As variações são grandes o que de resto era de esperar dadas as ordens de grandeza em causa. Assim, para os ensaios realizados a 215 nm para o ião nitrato, os valores de a variaram de 5418 a 5891 $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$ quando a concentração variou de 2 a 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$; a 225 nm a variou de 1457 a 1889 para o mesmo intervalo de concentrações. Para o ião nitrito, a 215 nm, no intervalo de concentrações de 2 a 3,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, a variação de a foi de 2057 a 3166 $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$ e a 225 nm, no mesmo intervalo de concentrações, a variação foi de 368 a 1156 $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$. Perante tais valores verificámos ser extremamente difícil dosear simultaneamente os dois iões nesta região. Os ensaios conduzidos nestas condições, utilizando os valores médios das absorvidades a 215 e 225 nm apresentaram desvios muito apreciáveis nos teores de nitratos e nitritos das misturas sintéticas ensaiadas.

Pela simples observação da tabela VI se pode ver que, só para teores semelhantes dos dois iões em mistura, se obtêm desvios razoáveis dependendo ainda estes da zona de concentrações em que se trabalhe dada a grande variação das absorvidades molares.

3.4 — DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS NA ZONA DE 280 A 380nm

Nesta região, como vimos, o ião nitrato apresenta um máximo de absorção a 300 nm e o ião nitrito a 354 e 300 nm (tabela VII). O ião nitrato não absorve a 354 nm. Esta região é, portanto, extremamente útil para a determinação dos dois iões. As absorvidades molares apresentam valores constantes em larga gama de concentrações.

Tabela VII

Padrão de NO_2^- mg/cm^3	$a_{300\text{nm}}$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$	$a_{354\text{nm}}$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$	Padrão de NO_3^- mg/cm^3	$a_{300\text{nm}}$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$
0,2	8,28	22,08	1,0	7,38
0,5	8,83	22,63	2,0	7,25
0,8	9,37	22,94	3,0	7,19
1,0	8,83	22,49	4,0	7,13
2,0	8,86	22,75	5,0	7,21
a médio $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$	8,83	22,58	—	7,21

Os ensaios realizados nesta zona, com misturas sintéticas de nitratos e nitritos, deram bons resultados, quer os cálculos se fizessem recorrendo a curvas padrão, quer analiticamente recorrendo ao sistema de equações:

$$\begin{cases} A_{300} = c_1 a_{11} + c_2 a_{21} \\ A_{354} = c_2 a_{22} \end{cases}$$

em que:

- c_1 — concentração molar em ião nitrato;
- c_2 — concentração molar em ião nitrito
- a_{11} — 7,21 $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$
- a_{21} — 8,83 $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$
- a_{22} — 22,58 $\text{M}^{-1} \text{cm}^2$

Tabela VIII

Misturas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NO ₃ ⁻ adicionado (mg/cm ³)	2,0	1,0	0,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
NO ₃ ⁻ encontrado (mg/cm ³)	1,93	0,93	0,48	3,97	3,47	2,98	2,42	1,92	1,47	1,0	—
NO ₂ ⁻ adicionado (mg/cm ³)	1,0	2,0	1,0	0,1	0,2	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5
NO ₂ ⁻ encontrado (mg/cm ³)	0,98	1,98	1,0	0,11	0,18	0,51	0,81	0,98	1,49	1,96	2,44
				0,09	0,20	0,51	0,78	0,97	1,43	1,88	2,35

Na tabela VIII apresentam-se alguns destes resultados. Finalmente, fizeram-se doseamentos dos iões nitrato e nitrito em misturas destes dois iões em partes iguais (1,5 mg/50 cm³ de cada um) a diferentes valores de pH. Apresentam-se na tabela IX os resultados obtidos. Como seria de esperar, abaixo de pH 4 é impossível realizar as determinações.

4 — TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.1 — REGIÃO DE 200 A 280nm

Como vimos anteriormente é necessário trabalhar a pH baixo quando se pretende dosear nitrato. Assim, o mais prático, é fazer a toma conveniente da amostra (contendo entre 20 e 200µg de ião

Tabela IX

pH	NO ₃ ⁻ adicionado mg/cm ³	NO ₃ ⁻ encontrado mg/cm ³	Desvio (%)	NO ₂ ⁻ adicionado mg/cm ³	NO ₂ ⁻ encontrado mg/cm ³	Desvio (%)
2,2	1,5	—	—	41,5	2,32	—
3,0	»	—	—	»	2,02	—
4,0	»	1,09	27,3	»	1,55	3,2
5,0	»	1,48	1,3	»	1,46	2,6
6,0	»	1,51	0,7	»	1,44	4,2
6,5	»	1,52	1,3	»	1,46	2,6
6,7	»	1,53	2,0	»	1,44	4,2
8,7	»	1,58	5,3	»	1,46	2,6
9,8	»	1,55	3,3	»	1,46	2,6

nitrato) para balão de 50 cm³, completar o volume com água bidestilada e adicionar depois 1 cm³ de ácido clorídrico 1:10; esta técnica é ideal para águas pois basta preencher os balões de 50 cm³ com a própria amostra (ou uma diluição conveniente) adicionando-lhe depois o ácido. Os balões são em seguida agitados e as soluções lidas a 220 e 270 nm para compensação da possível presença de matéria orgânica. A absorção devida ao ião nitrato é o valor lido a 220 nm subtraído de duas vezes e meia o valor obtido a 270 nm (1).

Para o doseamento do nitrito, quando não haja nitrato presente, a toma da amostra deve ser levada a pH 6 antes de se realizar as leituras a 220/230 nm. Quando estejam presentes os dois aniões, em teores baixos, o mais prático é fazer as leituras a 220 nm como se indicou, reduzir os nitratos a nitritos e ler novamente após redução. Esta técnica é ainda demasiado trabalhosa e corre o risco de introduzir novos interferentes. Preferimos, nestes casos, dosear o nitrito pelo método do ácido sulfanílico/ α -naftilenodiamina e determinar os nitratos no UV compensando a interferência dos nitritos.

4.2 — REGIÃO DE 290/370nm

Quando não haja interferências mútuas determinamos o ião nitrato a 300 nm a pH 2 ou 6 consoante a amostra, e o ião nitrito a 354 nm a pH6. Para determinação simultânea trabalhamos a 300 e 354 nm e a pH6.

5 — APLICAÇÕES

Os métodos estudados foram aplicados a três tipos de amostras: águas, adubos nítricos e cloreto de sódio. Para cada tipo de amostra foi feito o doseamento na região espectral mais conveniente consoante os teores e os interferentes.

5.1 — ÁGUAS

Foram feitas muitas dezenas de determinações do teor de nitrato em águas de várias origens: salgadas (dos estuários do Tejo e do Sado), doces (de distribuição urbana e de poços) e residuais (de indústrias várias).

As determinações em águas doces não ofereceram problemas pois não houve interferentes (ausência de matéria orgânica e do ião nitrito). O limite de detecção foi de 0,1mgNO₃⁻/dm³.

Os doseamentos em água salgada tiveram sempre a presença de matéria orgânica cuja absorção foi compensada. Para calcular o valor da absorvência devida ao nitrato a 220 nm, multiplica-se o valor lido a 270 nm por 2,5 e subtrai-se do valor encontrado a 220 nm.

Quanto ao doseamento de águas residuais também não houve dificuldade de maior pois não tinham nitrito na maioria dos casos e quando este estava presente foi compensado.

5.2 — ADUBOS

Foram doseados adubos nítricos (nitratos de cálcio) directamente a 220 nm. As amostras foram dissolvidas acidificando-as com ácido clorídrico. Ao preparar as soluções para medição no ultravioleta compensou-se o seu teor de ácido.

A aplicação do método neste tipo de amostras foi controlada por séries de ensaios comparativos com os métodos da brucina e do ácido fenoldissulfónico tendo-se obtido sempre bom acordo.

O método é extremamente prático e reprodutível adaptando-se perfeitamente a trabalho em série.

5.3 — CLORETO DE SÓDIO

Foram analisadas amostras de cloreto de sódio preparado para conservação de carnes (adicionado de nitritos ou de nitratos e nitritos).

5.3.1 — Determinação de nitritos

As determinações foram feitas a 220 e a 230 nm em soluções aquosas das amostras, sendo os resultados confirmados pelo método do ácido sulfanílico/ α -naftilenodiamina. Foi assim possível aquilatar das variações do teor de nitrito em função do tempo com o fim de confirmar a possível migração através da massa do sal.

(1) Este factor de compensação da matéria orgânica foi calculado por séries de ensaios comparativos com o método da brucina e com métodos polarográficos; foi necessário calculá-lo pois os valores encontrados na literatura eram discordantes.

5.3.2 — *Determinação de nitratos e nitritos*

Esta determinação simultânea foi feita a 300 e a 354 nm em soluções aquosas a pH=6. Os resultados confirmaram-se por outros métodos (brucina para o ião nitrato e ácido sulfanílico/ α -naftilenodiamina para o ião nitrito) tendo-se obtido acordo perfeito.

5.4 — *TENTATIVA DE DOSEAMENTO DE NITRATOS E NITRITOS EM CALDOS DE CULTURA DE MICRO-ORGANISMOS*

O método estudado para doseamento simultâneo de nitrato e nitrito a 300/354 nm, foi aplicado a caldos de cultura de micro-organismos onde se pretendia avaliar da transformação de nitratos adicionados, em nitritos. Foram estudados três caldos de cultura com concentrações iniciais de NO_3^- respectivamente de 0,7, 2,8 e 11,2 g/dm³. Os dois primeiros caldos de cultura foram perfeitamente controlados pelo método ensaiado. O último, ofereceu graves dificuldades dada a excessiva concentração em nitrato e a impossibilidade de diluição visto não ser conveniente alterar a composição. Assistiu-se, no decorrer da experiência (25 dias), a uma diminuição gradual do teor em nitrato acompanhada do correspondente aumento do teor de nitrito. Em todos os casos, a soma dos teores de azoto referente ao nitrato e nitrito presentes, manteve-se constante e igual à original. Em nenhum dos ensaios foi necessário fazer qualquer compensação especial da cor amarelada das amostras. A aplicação do método a este tipo de amostra foi controlada, noutro laboratório, pelo doseamento do nitrito do caldo antes e após a redução do nitrato presente. Utilizou-se o método do ácido sulfanílico/ α -naftilenodiamina.

BIBLIOGRAFIA

1. «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater», American Public Health Association Inc., New York, 1960.
2. Snell, . e Snell, ., «Colorimetric Methods of Analysis», Vol. 2 e Vol. 2A, D. Van Nostrand, New York, 1959.
3. Litchfield, M. H., *Analyst*, **92**, 132 (1967).
4. Jenkins, D. e Medsker, L. L., *Anal. Chem.*, **36**, 610 (1964).
5. Hoather, R. C. e Racklam, R. F., *Analyst*, **84**, 548 (1959).
6. Goldman, E. e Jacobs, R., *J. Am. Water Works Assoc.*, **53**, 2 (1961).
7. Wetters, J. H. e Uglum, K. L., *Anal. Chem.*, **42**, 3 (1970).
8. Armstrong, F. A. J., *Anal. Chem.*, **35**, 9 (1953).
9. Wharton, H. W., *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 134 (1965).
10. Salas, S. M., *Rev. Obras Sanit. Nacion (Buenos Aires)*, **15**, 5 (1963).
11. Frazier, R. E., *J. Am. Water Works Assoc.*, **55**, 5 (1963).
12. Annino, R. e McDonald, J. E., *Anal. Chem.*, **33**, XXX (1961).
13. «Manual on Industrial Water and Industrial Wastewater», 2.^a ed., ASTM Committee D19 on Industrial Water, New York, 1960.

ABSTRACT

UV spectrophotometric methods for the determination of nitrate and nitrite are presented. There are also referred experimental data on calibration curves, pH and interferences and practical applications on three kind of samples (sea- and fresh-water, nitrite fertilizers and sodium chloride).



CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA DOS COMPONENTES DA ESSÊNCIA DE TERE Bintina

Apresentam-se os resultados analíticos de várias amostras de essência de terebintina portuguesa por cromatografia em fase gasosa. Verifica-se a vantagem desta técnica no controle analítico do produto em relação aos métodos clássicos normalizados.

1 — INTRODUÇÃO

Tratar da análise da essência de terebintina é considerar implicitamente a análise de terpenos pois são estes os seus principais constituintes. O próprio termo «terpenos» em geral atribuído a Kékulé para designar um grande grupo de compostos de fórmula geral $C_{10}H_{16}$, parece ser derivado da palavra «terebintina».

Este produto é extraído exclusivamente das oleo-resinosas obtidas por sangria de certas espécies de pinheiro (em Portugal da espécie *Pinus Pinaster Ait.*) quer por destilação a temperatura inferior a 180°C, quer por outro processo de destilação fraccionada que não altere os constituintes terpênicos (NP — 71, 1964).

A espécie *Pinus Pinaster Solander (Ait.)* é a mais divulgada entre nós mas temos conhecimento que a essência de terebintina não é exclusivamente obtida a partir dela, pois há regiões em que o *Pinus Pinea (Lineu)* também é resinado, e, esporadicamente, o *Pinus Silvestre* existente nas regiões montanhosas, ou até o *Pinus Alepensis*, ainda que em pequenas quantidades.

Das terebintinas obtidas da madeira, por extracção da resina por solventes e separação e refinação por destilação, ou sub-produtos da indústria do papel, não tratamos por termos pouca produção.

A essência da terebintina é constituída por uma mistura de terpenos e uma pequena quantidade de sesquiterpenos (1). Admite-se nas normas portuguesas a existência de um pouco de pez louro e de óleo de resina provenientes do seu fabrico, bem como de produtos de oxidação provenientes do envelhecimento, desde que não afectem os limites fixados, principalmente, os da densidade, resíduo de evaporação e índice de acidez.

No Laboratório da C. R. P. Q. F. tem-se posto várias vezes o problema desta análise principalmente em relação ao estudo de solventes. A análise clássica é efectuada segundo as normas portuguesas às quais, em regra, satisfaz. Como o interesse industrial do produto está ligado ao seu teor em α e β -pinenos, é necessário dispormos de técnicas de análise mais aperfeiçoadas.

Em 1957 BERNHARD (2) separou e identificou α -pineno, β -pineno e limoneno em óleos essenciais por cromatografia em fase gasosa usando Carbowax 600 como fase estacionária. HASLAM e

Quadro 1

Amostra n.º	Densidade a 20°C	Índ. de Refracção a 20°C	Ponto de inflamação	Índice de acidez	Res. de evaporação %	DESTILAÇÃO	
						T. inicial	Vol. até 170°C
208	0,862	1,470	32°,5C	0,9	1,17	152°C	90 cc
209	0,862	1,469	30°C	0,4	0,56	152°C	90 cc
210	0,863	1,470	30°C	0,6	1,03	154°C	90 cc
211	0,862	1,470	30°C	0,4	1,05	152°C	90 cc
212	0,862	1,469	30°C	0,2	0,83	152°C	90 cc
213	0,862	1,469	30°C	0,3	0,69	154°C	90 cc
NP-71 1964	0,862- -0,872	1,465- -1,478	30-36°C	< 1	< 2,5	152°C	≥ 90
Especifi- cação	NP-74	NP-66	NP-76	NP-65	NP-75		NP-78

JEFFS (3) verificaram a eficiência de colunas de tritolylfosfato e de di-n-decyltalato em Embacel (Kieselgur purificado) na separação desses terpenos a temperatura alta.

No Laboratório da Inspeção Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, LIMA (4) fez ensaios de essência de terebintina portuguesa com um cromatógrafo de detector de ionização pelo argon em coluna de polietileno glicol, a temperatura de 50°C.

No nosso Laboratório tentámos com um aparelho de ionização de chama e colunas de Apiezon e Carbowax, de que dispúnhamos, separar terpenos. Os cromatogramas obtidos com uma coluna de Carbowax 20 M, trabalhando em isotérmica a 75°C e descendo o débito do gás arrastador a 12 ml/min permitiram fazer ensaios quantitativos na essência de terebintina.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados por cromatografia em fase gasosa nas seguintes condições:

Aparelho Perkin-Elmer, F-11
 Coluna — aço, 2 m comprimento
 Fase estacionária — Carbowax 20 M em Cromosorb W 80-100 (15 %)
 Detector — ionização de chama
 Gás portador — N₂, débito 12 ml/min

Temperatura $\left\{ \begin{array}{l} \text{coluna} — 75^\circ\text{C} — \text{isotérmica} \\ \text{injector} — 170^\circ\text{C} \end{array} \right.$
 Atenuação 10² — 2
 Velocidade do registador 6 mm/min
 Quantidade de amostra 0,1 µl

Todos os reagentes usados como padrões foram de grau analítico, não cromatograficamente puros, dado que é extremamente difícil a sua purificação. As amostras de essência de terebintina devidamente identificadas e de produção recente foram amavelmente cedidas pela Junta Nacional dos Produtos Resinosos, organismo a que o produto está afecto.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentamos no Quadro 1 os resultados das análises de seis das amostras de essência de terebintina conforme as normas portuguesas. Como se vê, não se evidenciam diferenças apreciáveis. Por exemplo, numa dessas amostras com elevada percentagem de limoneno, as determinações satisfazem os limites fixados nas normas.

Na análise cromatográfica (fig. 1) observamos os picos do α-pineno e β-pineno bem separados e um pico que elue entre os dois, já assinalado por LIMA, na cauda do α-pineno e identificado no Institut du Pin (5) como canfeno. Com efeito foi-nos possível também identificá-lo em todas as amostras, assim como o limoneno que aparece em diferentes

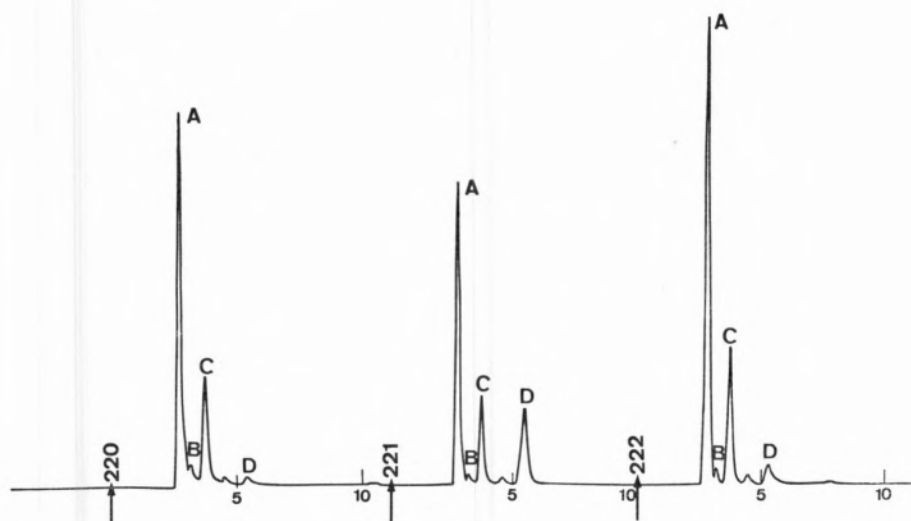


Fig. 1 — Análise Cromatográfica

Detector FID

Coluna $\frac{1}{8}$ ", 2 m, Carbowax 20 M

Temperatura: Coluna 75°C

Gás Arrastador: N_2 , 12 $cm^3/min.$, aten. 2×10^2

composto	p. e. (760 mm)	$t_R = \frac{d_R}{V}$, min.	pico
α -pineno	154°,8	5,8	1 (A)
canfeno	159°,5	6,6	2 (B)
β -pineno	164°	7,9	3 (C)
careno	171°,5	9,3	4—
ou			ou
mirceno	166°	9,3	4—
dipenteno	177°,6	11,0	5 (D)

quantidades. Quanto ao careno, conseguimos um padrão muito alterado mas que, adicionado em diferentes proporções a uma amostra de terebintina testemunha, nos revela sempre o aumento do pico 4. Porém no artigo referido (5) afirma-se que a essência de terebintina de pinheiro marítimo tem pequena quantidade de mirceno mas não contém careno. Como este pico já é um pouco arredondado e não dispomos de padrão de mirceno não podemos por ora afirmar que é um ou outro o constituinte da essência de terebintina de origem portuguesa. Verifica-se que os componentes da mistura eluem por ordem dos seus pontos de ebulição, apesar da coluna ter uma fase medianamente polar, o que está de acordo com a constituição do produto em hidrocarbonetos (6).

O padrão de felandreno, ainda que muito impuro, deu nas condições dos cromatogramas apresentados

um pico principal cujo tempo de retenção se situa entre os picos do careno e do dipenteno o que aliás está de acordo com o seu ponto de ebulição:

	p. e.	t_R
careno (ou mirceno)	171,5	9,3
felandreno	175,8	10,0
dipenteno	177,6	11,0

Como os cromatogramas nesse intervalo retomam a linha base não verificámos a presença deste componente nas amostras analisadas.

Também ensaiámos o cineol que dá um pico sobreposto ao do limoneno e julgamos será responsável pela assimetria do pico 5 que se observa nalgumas amostras.

Em ensaios efectuados com programação de temperatura de 75 a 150°C não se verificou o aparecimento de outros compostos a não ser a 140°C.

Quadro II

Amostra	α -pineno %	β -pineno %	canfeno %	limoneno %	Outros componentes, %	Local da colheita
208	69,6	22,6	2,6	3,5	1,7	Alferrarede
209	64,1	24,7	2,0	7,4	1,8	Santarém
210	64,8	28,8	3,0	2,0	1,4	Pombal
211	60,4	18,9	1,3	18,1	1,3	A. da Ribeira
212	69,8	23,7	2,6	1,9	2,0	Vale Pereiro
213	68,5	25,6	1,9	1,9	2,1	Castelo Branco
214	69,4	25,3	2,6	1,8	0,9	Ortiga
215	65,0	28,3	2,2	2,4	2,1	Cartaria
216	69,8	23,3	2,1	2,2	2,6	Albergaria dos Doze
217	62,9	26,2	4,6	4,0	2,3	Vieirinhos
218	65,1	27,8	2,3	3,1	1,7	Albergaria dos Doze
219	65,4	25,6	4,6	2,6	1,8	Albergaria dos Doze
220	65,4	23,2	6,9	2,5	2,0	Colmeias
221	49,7	22,3	1,6	25,1	1,3	Amora
222	69,7	22,4	2,0	4,2	1,7	Sismarias
Valor médio	66,9	25,2	3,0	3,0	1,9	

Fizemos por isso cromatogramas a 150°C verificando a presença de terpineol e cânfora em quantidades muito diminutas.

Quanto aos sesquiterpenos, $C_{15}H_{24}$, que só existem em fracções destiladas entre 250° e 280°C, só é possível existirem uns vestígios na aguarrás; a existência destes compostos é pouco provável, a não ser a do cadimeno, o que não pudemos comprovar por não possuímos padrão.

Para efeitos de análise quantitativa considerámos no Quadro II apenas os 4 principais constituintes da essência de terebintina, preferindo englobar na coluna «outros componentes» o careno ou o mirceno. Dos diferentes ensaios realizados optámos pelos obtidos sem atenuação do pico do α -pineno, pois uma variação de sensibilidade na extremidade deste pico em que aparece o canfeno afecta os cálculos. Por exemplo, atenuando o pico do α -pineno de $\frac{2}{5}$, a percentagem deste componente vem em média diminuída de 0,3 % enquanto a do canfeno aumenta.

Os resultados da análise quantitativa foram calculados pelo método da normalização interna,

usado aliás neste tipo de análises dada a dificuldade de padrões, a sua instabilidade e ainda porque o número de componentes é pequeno.

Vemos no Quadro II os teores de α -pineno, β -pineno, canfeno e limoneno calculados a partir dos cromatogramas de 15 amostras. A composição média foi obtida apenas a partir de 13 amostras pois temos de considerar em particular o caso das amostras 211 e 221. Nestas a elevada quantidade de limoneno deve poder atribuir-se a mistura com essência destilada do *Pinus pinea* L. A essência de terebintina obtida desta espécie contém cerca de 75 % de limoneno e é a matéria prima de onde se isola este composto.

A fim de compararmos as essências de terebintina da mesma espécie botânica francesa e portuguesa, vamos considerar, como é hábito, apenas os teores de α -pineno, β -pineno, englobando em fracções pesadas os outros terpenos.

	francesa	portuguesa
α — pineno	67,9	66,9
β — pineno	30,4	25,2
fracções pesadas	1,7	7,9

O que se observa é uma maior quantidade das chamadas fracções pesadas, portanto limoneno, canfeno e careno, pois os outros componentes apresentam-se apenas em vestígios.

É interessante verificar que a composição média é mais próxima da composição da terebintina francesa do que a apresentada por LIMA (4) o que pode ser atribuído a melhores possibilidades de técnica e à natureza das amostras que são de produção recente. Por envelhecimento a densidade aumenta e o β -pineno isomeriza-se no α -pineno. No entanto, o teor em β -pineno é inferior ao do produto francês, devido à diferente posição geográfica, ainda que sejam da mesma espécie botânica. O β -pineno tem interesse para o fabrico de resinas sintéticas e o produto que se obtem depois da extracção deste componente já se não deve considerar essência genuína e pode no entanto observar os limites impostos pelas normas de análise.

Por estas razões parece-nos de encarar a necessidade de acrescentar a essas normas, numa próxima revisão, o ensaio por cromatografia em fase gasosa.

BIBLIOGRAFIA

1. Guenther, W., «The Essential Oils», D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1955, p. 000.
2. Bernhard, R. A., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **40**, 915 (1957).
3. Haslam, J. e Jeffs, A. R., *Analyst*, **87**, 658 (1962).
4. Lima, A. S. M., *Ann. Fals. Expert. Chim.*, **17**, (1966).
5. Brus, G. e Bentejac, R., *Ann. Fals. Expert. Chim.*, **233**, (1968).
6. Klouwen, M. H. e Heide, R., *J. of Chrom.*, **7**, 297 (1962).

ABSTRACT

Samples of Portuguese turpentine are analysed by Gas Chromatography. The results compare favourably with those of classical standardised methods for routine control.



DIFRACTOMETRIA QUANTITATIVA DE RAIOS X APLICADA AOS CIMENTOS PORTLAND NACIONAIS

Apresenta-se um método directo por difractometria de raios X para a determinação quantitativa dos constituintes do cimento portland.

Após algumas considerações sobre os métodos de análise de fases do cimento e uma breve apreciação da bibliografia sobre o assunto, descreve-se o trabalho experimental realizado. Focam-se em particular alguns cuidados observados na selecção das condições de ensaio que conduziram a resultados mais precisos e confrontam-se os valores obtidos na aplicação do método desenvolvido na análise de algumas amostras de clínqueres e cimentos nacionais com os valores calculados a partir dos dados da análise química e com os determinados por via microscópica.

1 — INTRODUÇÃO

A difractometria de raios X apresenta-se hoje como o único método experimental válido para a determinação directa das fases cristalinas de misturas e, por este motivo, alguns investigadores, em diferentes centros de investigação de grande nomeada, têm explorado a possibilidade de aplicação daquela técnica à análise de cimentos e desenvolvido assim técnicas difractométricas próprias.

Deve frisar-se, todavia, que o estabelecimento duma técnica de ensaio não apresenta solução fácil e imediata e muitas dificuldades se levantam à melhoria da precisão que se tem conseguido alcançar em difractometria quantitativa, resultantes principalmente das condições de experimentação no que se refere quer à escolha das variáveis instrumentais, selecção do padrão interno e reflexões de análise, quer à utilização de padrões para calibração que reproduzam fielmente os constituintes do cimento. A determinação dos constituintes principais do cimento realiza-se habitualmente por um processo de cálculo indirecto a partir dos dados da análise química. Este cálculo da «composição potencial», idealizado e proposto por BOGUE (1) fundamenta-se nas leis do equilíbrio químico de fases em sistemas heterogéneos a partir das seguintes hipóteses:

— Atinge-se o equilíbrio termodinâmico entre todas as fases em presença à temperatura de clinquerização.

— Durante o arrefecimento do clínquer, mantêm-se as condições de equilíbrio reversível a todas as temperaturas até à ambiente.

— As fases do clínquer têm a composição estequiométrica $C_3 S$, $C_2 S$, $C_3 A$ e $C_4 AF$ (1).

Na verdade, nas condições práticas de cozedura e arrefecimento do clínquer, a fase líquida cristaliza sem estar em equilíbrio com as fases sólidas e os diferentes constituintes do cimento incluem elementos estranhos em solução sólida; existirão, por con-

(1) Como é usual em Química do Cimento utiliza-se a notação abreviada:

C — CaO
S — SiO₂
A — Al₂ O₃
F — Fe₂ O₃
M — MgO
etc.

seguinte, desvios entre uma composição calculada e a real. Em particular, os componentes menores, magnésia e álcalis, têm uma incidência marcada sobre a composição do clínquer.

A composição potencial de equilíbrio dum clínquer calculada pelas fórmulas de BOGUE pode interpretar-se como correspondente à composição «em potência» do clínquer, se a totalidade dos óxidos obtidos por análise química estivesse combinada em compostos bem definidos e se a cristalização se tivesse processado em condições de equilíbrio. Estas circunstâncias não se verificam na realidade e, assim, os resultados do cálculo exprimem unicamente uma aproximação. A composição potencial apresenta principalmente interesse no fabrico do clínquer, como base de cálculo da composição dos crus e como instrumento de controle da qualidade do produto final.

Outro método correntemente utilizado é o da *análise microscópica quantitativa*, a qual se baseia numa contagem directa das fases em secções polidas de provetes de clínqueres ou cimentos, observadas ao microscópio metalográfico.

Esta contagem é realizada por uma medida da distribuição das áreas das fases e supõe, para se poderem tirar conclusões válidas, uma homogeneidade perfeita na repartição dos diferentes constituintes nos grãos de clínquer (2).

Todavia, a impossibilidade de medir com precisão as partículas de menores dimensões vai introduzir um erro dificilmente corrigível e que constitui um dos principais óbices à análise quantitativa do cimento. Uma outra insuficiência que se pode apontar a este método directo é a impossibilidade de se determinar a composição da fase ferrite somente com base no seu poder reflector, o qual aumentará com o teor em ferro.

Com o método mais recente da *análise quantitativa por difracção de raios X* são superadas algumas das dificuldades inerentes aos processos anteriormente citados. Assim, em relação ao cálculo da composição potencial, as intensidades das reflexões nos diagramas de raios X dependem das proporções das fases presentes e não dos teores em óxidos e, por outro lado, em comparação com a determinação microscópica, os raios X têm poder de resolução suficiente para detectar as partículas microcristalinas não diferenciadas ao microscópio. Outra grande vantagem do método é também a de poder informar

sobre a constituição e estrutura das fases, em particular sobre a composição da ferrite e a forma polimórfica da alite.

No entanto, a aplicação da análise radiocristalográfica quantitativa aos cimentos data de há pouco mais de uma dezena de anos, devendo-se o primeiro trabalho publicado sobre o assunto a VON EUW (3) em 1958. Embora tivesse utilizado ainda o método fotográfico, Von Euw referia-se já no seu relatório às vantagens oferecidas pelo difractor no sentido duma maior simplificação da técnica e redução do tempo de análise.

Diferentes estudos se desenvolveram a seguir com o objectivo de determinar directamente por difractor as proporções das fases do cimento portland. Uma revisão crítica dos trabalhos publicados (4) permite concluir que as técnicas utilizadas são muito diversas, quer no que respeita às condições experimentais e instrumentais, quer quanto à escolha das reflexões para análise e do padrão interno. Todos os autores são contudo unânimes na afirmação dos cuidados a observar na preparação das amostras, em particular no que se refere ao grau de finura e montagem no porta-amostra.

Se um método mais exacto, tal como o proposto pelos investigadores da PCA (5) não prescinde dos dados da análise química, a técnica difractora apresenta-se em geral como processo autónomo na análise de cimentos e tende para uma automatização com o emprego de computadores na interpretação dos dados radiocristalográficos, assistindo-se ao exemplo interessante, presentemente apenas praticado nos USA (6), de os resultados da análise quantitativa dum cimento serem fornecidos directamente por um computador em cerca de 1 h.

2 — ESTUDO EXPERIMENTAL DUM MÉTODO DE ANÁLISE DO CIMENTO PORTLAND POR DIFRACTOMETRIA QUANTITATIVA DE RAIOS X

Numa primeira fase estudam-se as condições óptimas da experimentação dentro das possibilidades de equipamento existentes no LNEC e das disponibilidades das substâncias puras para a calibração. Numa segunda fase traçam-se as curvas

de calibração para os diferentes compostos do cimento, aplicam-se as mesmas à análise mineralógica quantitativa de algumas amostras de clínquer e cimentos nacionais e apreciam-se os resultados conseguidos perante os obtidos pelos métodos habituais, cálculo da composição potencial segundo BOGUE e microscopia quantitativa.

2.1 — EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado é constituído por uma unidade de difracção de raios X Philips, cujas partes essenciais são:

— Gerador de raios X, PW 1010, com estabilizador de alta tensão e de intensidade de corrente, equipado com um tubo de raios X de anticátodo de cobre. A potência máxima permitida pelo tubo é de 1000 W.

— Goniómetro de grande ângulo, PW 1050, e respectivos acessórios: fendas Soller, de divergência, de recepção e de dispersão, suporte para porta-amostra rotativo, etc.

— Sonda detectora (contador) proporcional, PW 1965/20, ligada a um discriminador de amplitude de impulsos, PW 4280.

— Painel electrónico registador, PW 1051/30.

Para evitar uma orientação preferencial das partículas e assim melhorar a reprodutibilidade dos registos difractométricos, foi utilizado um porta-amostra rotativo especial, baseado num porta-amostra idealizado pelos investigadores espanhóis TRIVIÑO, SAGRERA e CALLEJA (7), o qual permite que o enchimento com o pó e a compressão do material se processem do lado oposto à superfície a ser irradiada.

2.2 — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

2.2.1 — Método de análise. Escolha do padrão interno

Como é conhecido, o princípio da análise quantitativa por difracção de raios X baseia-se no facto de que, no diagrama de difracção duma mistura de fases cristalinas, a relação das intensidades das reflexões das diferentes fases depende da concentração destas na mistura. Então, por comparação com misturas de concentrações conhecidas, torna-se

possível o cálculo das proporções das mesmas fases noutras misturas, por medida das intensidades relativas das reflexões.

Existem vários métodos analíticos importantes deduzidos da teoria geral desenvolvida por ALEXANDER e KLUG (8). No presente trabalho preferiu-se o método do padrão interno por se apresentar como o mais adequado à análise duma mistura de composição variável e por ser, pelo menos em princípio, independente da composição química. Neste método adiciona-se um constituinte estranho em quantidade conhecida, o padrão interno, ao produto a analisar. A equação básica teórica do processo é:

$$\frac{I_i}{I_p} = k \frac{x_i}{x_p}$$

em que:

- I — intensidade duma risca de difracção;
- x — fracção ponderal do constituinte considerado;
- k — constante de proporcionalidade;
- i, p — índices que se referem respectivamente ao constituinte a determinar e ao padrão interno.

A escolha do padrão interno não pode ser arbitrária dado que tem que corresponder a um certo número de requisitos:

- a) — O padrão deve possuir um diagrama de difracção simples cujos picos não se sobreponham aos da amostra a analisar e apresentem intensidades suficientemente elevadas para que não seja necessário utilizá-lo em grande proporção.
 - b) — Deve existir, pelo menos, uma reflexão do padrão muito próxima da risca do mineral a analisar, a qual deve ainda possuir uma intensidade e perfil idênticos aos da risca do mineral.
 - c) — O coeficiente de absorção mássica do padrão deve ser da mesma ordem de grandeza do da amostra a analisar.
 - d) — O padrão não deve apresentar efeitos de textura, isto é, deve misturar-se facilmente por moagem com a amostra sem sofrer deformações de estrutura ou produzir aglomerados.
- Nem sempre é fácil satisfazer todas estas condições e em particular a segunda no caso do cimento, se atendermos ao facto de o difractograma deste material ser muito rico em reflexões em geral mal resolvidas.

Pela bibliografia consultada verificou-se que o rútilo e o silício se tem comportado muito satisfatoriamente. Realizaram-se então algumas experiências preliminares com o intuito de se confrontarem as reprodutibilidades dos resultados obtidos com aquelas duas substâncias. Os resultados levaram a concluir que o rútilo apresentava menores efeitos de textura para diferentes tempos de moagem e, em relação a uma mesma amostra de cimento, permitia obter menor dispersão nas medidas de intensidades. Escolheu-se, por esse motivo, o rútilo como padrão interno.

A proporção escolhida do padrão em relação à amostra foi de 1:10 em peso. Este valor foi tomado, por um lado, para simplicidade de cálculo e, por outro lado, por se ter verificado que uma proporção maior implicava já um pico padrão demasiado intenso em comparação com os picos utilizáveis dos minerais do clínquer.

As reflexões seleccionadas para a determinação quantitativa foram:

Rútilo	: $2\theta = 27,45^\circ$; d = 3,25 Å
Alite	: $2\theta = 30,1^\circ$; d = 2,97 Å
Belite	: $2\theta = 31,0^\circ$; d = 2,88 Å
Aluminato	: $2\theta = 33,25^\circ$; d = 2,70 Å
Ferrite	: $2\theta = 33,9^\circ$; d = 2,64 Å

2.2.2 — Preparação das amostras

2.2.2.1 — Moagem dos materiais

A granulometria da amostra constitui factor primordial em análise quantitativa por difracção de raios X. Pode demonstrar-se que, em difractometria, existe boa reprodutibilidade nas intensidades das reflexões quando a dimensão efectiva das cristalites for inferior a $5 \mu\text{m}$ (8).

Esta grande finura das cristalites diminui ainda os efeitos de extinção primária dos raios X, elimina os erros provocados pelo fenómeno de microabsorção, devido ao facto de se misturarem substâncias com diversos coeficientes de absorção mássica, e, principalmente, contribui muito para minimizar a tendência para uma orientação preferencial das partículas.

Deve adoptar-se um processo de moagem «em húmido», quer dizer, que utilize um auxiliar líquido de moagem. As grandes vantagens deste processo residem em diminuir o tempo de moagem requerido para a obtenção de determinada granulometria e

em não destruir a estrutura cristalina do material (9). Para a moagem adquiriu-se um pequeno moinho de bolas em ágata da marca «FRITSCH-Pulverisette» com a capacidade interior de 50 cm^3 . Utilizaram-se 10 bolas de ágata com 1 cm de diâmetro e para cada amostra, cerca de 3 g, juntou-se 5 ml de tetracloreto de carbono.

Os resultados obtidos no estudo, por medida da intensidade dum dada reflexão (10), da incidência da duração de moagem sobre a precisão das medidas, permitiram concluir que, nas condições de ensaio, o tempo requerido para produzir uma finura adequada é cerca de 30 minutos.

As amostras de clínquer foram moídas previamente até passarem no peneiro 140 ASTM. O padrão interno é adicionado sempre às amostras antes da moagem final no pequeno moinho de ágata.

2.2.2.2 — Montagem da amostra

A segunda fase da preparação da amostra, a montagem do pó no porta-amostra, constitui outro factor importante a considerar (10, 11).

Expor-se-á em linhas gerais a técnica de trabalho seguida.

O material depois de seco é peneirado para dentro do anel porta-amostra montado no suporte respectivo, utilizando-se um micropeneiro com rede de 200 malhas e fundo amovível. Quer o peneiro, quer a placa de cobre sobre a qual assenta o conjunto suporte-anel e demais acessórios de trabalho estão ligados à terra por um fio de cobre.

Depois de introduzida uma certa quantidade de amostra, espalha-se bem o pó com o lado dum espátula e comprime-se, primeiro com uma lâmina de vidro e depois com um pequeno pilão metálico cilíndrico, exercendo uma pressão o mais uniforme possível. Repete-se a operação depois de introduzir nova camada de material. No fim desta segunda etapa o anel deve estar praticamente cheio. Acaba-se de encher a cavidade do anel, espalhando o pó com a espátula e comprimindo com a lâmina de vidro até se obter uma superfície lisa.

Afrouxa-se em seguida o parafuso que prende o anel e encaixa-se o porta-amostra sobre este.

2.2.3 — Condições instrumentais de ensaio

Alongar-se-ia demasiado esta exposição e seria talvez descabido justificar todas as condições de

Quadro I

Condições instrumentais de ensaio

Radiação	Cu K α
Tensão	40 KV
Corrente do filamento	20 mA
Velocidade exploração	1/8° 20/min
Fenda de divergência	1°
Fenda de recepção	0,2 mm
Fenda de dispersão	1°
Contador	Proporcional
Tensão	~ 1640 V
Condições de discriminação:	
Limiar (lower level)	350 div
Janela (window)	240 div (1 div = 5 mV)
Factor de atenuação	Z = 3
Velocidade do papel de registo	400 mm/h
Registo por «rate meter»:	
Factor de escala	4
Constante de tempo	8 seg
Multiplicador	1

ensaio adoptadas. Apenas se reúnem no quadro I aquelas condições instrumentais que foram seleccionadas. Na escolha destas condições houve que tomar-se, por vezes, soluções de compromisso entre intensidade e resolução dos picos de análise.

2.3 — ESTABELECIMENTO DAS RECTAS DE CALIBRAÇÃO

2.3.1 — Misturas de calibração

A composição das misturas foi calculada de modo a permitir o traçado das curvas de calibração para os quatro constituintes essenciais do cimento dentro dos limites normais de constituição dum clínquer. Cada mistura compunha-se de clínquer sintético e padrão interno nas proporções de 2,0000 g : 0,2000 g (10:1). Cada clínquer sintético era por sua vez constituído por uma mistura, em diferentes proporções, das substâncias padrão.

As substâncias padrão utilizadas foram cedidas amavelmente pela Portland Cement Association (USA) e pela Cement Concrete Association e Building Research Station (Inglaterra).

Antes da mistura todas as substâncias foram aquecidas a 500°C. Depois da moagem e homogeneização no moinho de bolas durante 30 minutos e após secagem na estufa a 110°C, as amostras foram levadas de novo à mufla a 500°C.

Quadro II

Composição das misturas de calibração

Referências das misturas	MC ₁	MC ₂	MC ₃	MC ₄	MC ₅	MC ₆	MC ₇	MC ₈	MC ₉	MC ₁₀	MC I	MC II	MC III	MC IV
	Composição dos clínqueres sintéticos (Ci em %)													
Alite	25	32	40	45	50	55	60	65	70	70	55 *	42,5 *	32 *	67 *
Belite	60	50	40	35	30	25	20	15	10	30	30	42,5	52	13
C ₃ A	15	15	15	12	10	8	5	3	0	0	13	3	8	7
C ₄ AF	0	3	5	8	10	12	15	17	20	0	2	12	8	33
Padrão interno (TiO ₂)	Adicionado na proporção de 1 (TiO ₂): 10 (clínquer sintético)													

*—Utilizou-se o padrão inglês.

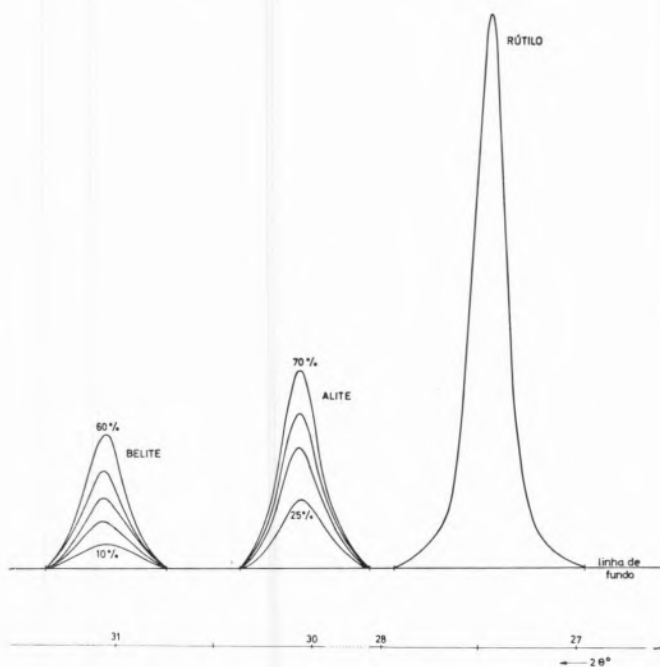


Fig. 1 — Perfis dos picos do padrão, da alite e da belite

Todos os padrões, com excepção da alite e belite inglesas, apresentavam já uma granulometria muito fina. Por conseguinte apenas aquelas duas amostras foram moídas previamente até um tamanho de grão inferior a $37 \mu\text{m}$ (peneiro 400 ASTM).

No quadro II apresentam-se as composições das misturas de calibração. Foram utilizados em geral os padrões americanos, apenas se fazendo referência especial quando tenham sido adicionados os padrões ingleses. Para a ferrite escolheu-se unicamente o ferroaluminato tetracálcico, C_4AF , pois reconheceu-se que a composição desta fase nos cimentos nacionais se aproxima bastante daquele composto (ver 3.6.1).

2.3.2 — Curvas de calibração

2.3.2.1 — Medição das intensidades integradas dos picos

As intensidades integradas são traduzidas pelas áreas limitadas pelos perfis das reflexões e a linha de fundo do difractograma.

A partir das observações efectuadas com as misturas de calibração e atendendo a que a largura da base do pico se deve manter, embora varie a proporção do constituinte correspondente, desenharam-se séries de perfis das reflexões de análise para diversas

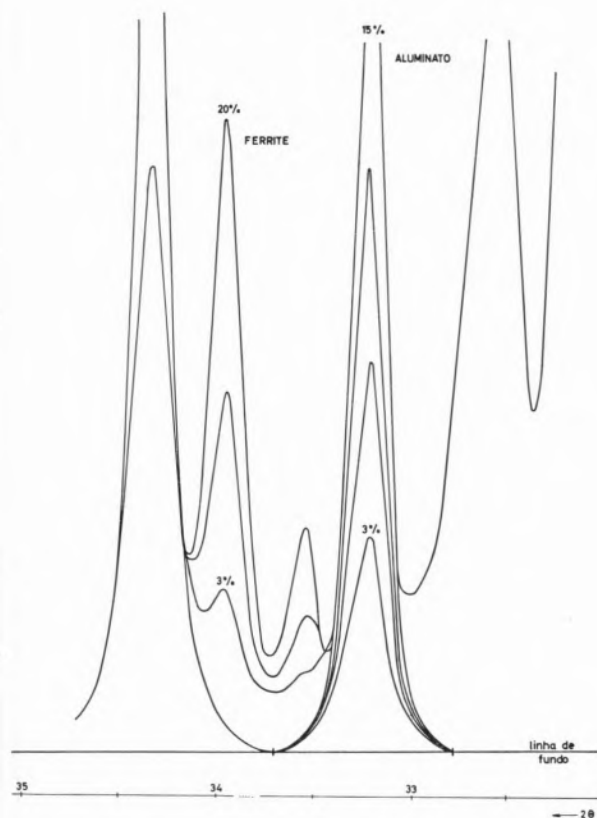


Fig. 2 — Perfis dos picos do aluminato e da ferrite

proporções das fases, séries que serviram também de base posteriormente para a delineação dos perfis nos difractogramas das misturas de verificação, dos cimentos e dos clínqueres. Representam-se nas figs. 1 e 2 alguns elementos destas séries.

Depois de desenhados os perfis das reflexões de análise nos difractogramas, mediram-se as áreas com um planímetro Ott. Como para cada amostra se fizeram três enchimentos e para cada enchimento dois registos, mediram-se na totalidade seis valores das áreas para cada reflexão. Sempre que se verificava uma dispersão anómala dum dos valores procedia-se a uma correcção do fundo, o que conduzia, em geral, a uma maior precisão.

Reúnem-se no quadro III os valores das intensidades

relativas $I_r = \frac{I_i}{I_p}$ para os diferentes constituintes.

Para avaliar a reprodutibilidade das medidas de intensidade, indicam-se também os valores dos desvios padrão das médias, $s = \frac{s'}{\sqrt{n}}$, e os coeficientes de variação, $CV = \frac{s}{I_r} \times 100\%$ em que s' ,

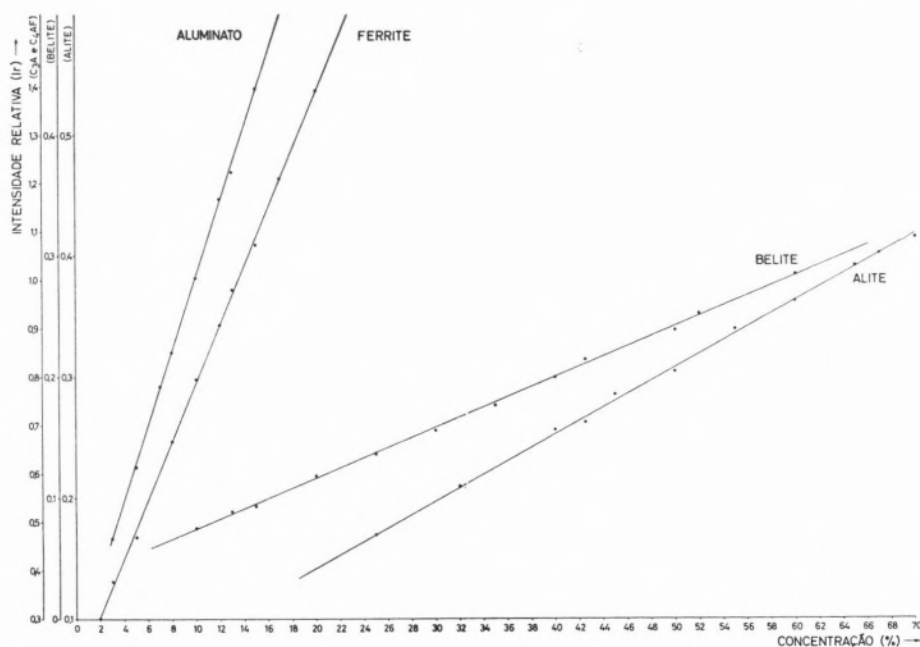


Fig. 3 — Rectas de calibração para os constituintes essenciais do cimento

desvio padrão duma medida, é calculado pela fórmula simplificada (12)

$$s' = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{2n}}$$

em que d representa a diferença entre duas medidas repetidas e n o número de medidas em duplicado. Dos valores encontrados pode considerar-se a precisão das medidas de intensidades como bastante aceitável. É em relação à belite que se verifica uma maior dispersão, facto que fora já previsto quando se delinearão os perfis das reflexões, dado que o pico daquele constituinte, muito mais fraco do que os restantes, apresenta-se com frequência mal definido, não inspirando portanto grande confiança o desenho do perfil correspondente.

2.3.2.2 — Traçado das rectas de calibração

Como vimos, a equação básica do método do padrão interno é, para cada constituinte

$$\frac{I_i}{I_p} = k \frac{x_i}{x_p}$$

Dado que x_p tem sempre o mesmo valor, pode ser

incluído na constante e aquela equação pode escrever-se

$$x_i = k' \frac{I_i}{I_p}$$

Se for C_i a percentagem do constituinte i no clínquer sintético da mistura e atendendo a que a proporção do padrão interno em relação ao clínquer é de 1 : 10, poderá escrever-se

$$x_i = \frac{C_i}{100 + 10} \times 100\%$$

e portanto

$$C_i = K \frac{I_i}{I_p}$$

ou

$$C_i = k I_{r_i}$$

Teòricamente as rectas de calibração deveriam passar pela origem, mas tal facto não se verifica se marcarmos num sistema de eixos coordenados os pontos (C_i , I_{r_i}) — Quadros II e III — para os diferentes constituintes.

A recta de calibração experimental será então expressa por

$$C_i = k I_{r_i} + a$$

Quadro III

Intensidades relativas, desvios padrão e coeficientes de variação referentes às reflexões de análise nas misturas de calibração

	MC ₁		MC ₂		MC ₃		MC ₄		MC ₅		MC ₆		MC ₇	
	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$
Alite	0,169	0,0023	0,209	0,0005	0,256	0,0011	0,285	0,0006	0,304	0,0048	0,339	0,0052	0,362	0,0084
		1,36		0,24		0,43		0,21		1,58		1,53		2,32
Belite	0,285	0,0017	0,238	0,0035	0,199	0,0062	0,176	0,0014	0,155	0,0040	0,136	0,0071	0,118	0,0010
		0,60		1,47		3,12		0,80		2,58		5,22		0,85
C ₃ A	1,396	0,0116	1,387	0,0063	1,409	0,0101	1,167	0,0129	1,003	0,0084	0,851	0,0125	0,613	0,0098
		0,83		0,45		0,72		1,10		0,84		1,47		1,60
C ₄ AF	—	—	0,377	0,0062	0,469	0,0031	0,666	0,0094	0,795	0,0138	0,906	0,011	1,072	0,0234
		—		1,64		0,66		1,41		1,74		1,22		2,18
	MC ₈		MC ₉		MC ₁₀		MC _I		MC _{II}		MC _{III}		MC _{IV}	
	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$	I _r	$\frac{s}{cv\%}$
Alite	0,392	0,0013	0,415	0,0061	0,414	0,0014	0,328	0,0024	0,262	0,0043	0,204	0,0037	0,402	0,0026
		0,33		1,47		0,34		0,73		1,64		1,81		0,65
Belite	0,093	0,0028	0,075	0,0017	0,161	0,0027	0,153	0,0024	0,214	0,0040	0,252	0,0027	0,089	0,0014
		3,01		2,27		1,68		1,57		2,31		1,07		1,57
C ₃ A	0,465	0,0066	—	—	—	—	1,222	0,0055	0,451	0,0017	0,860	0,0055	0,780	0,0088
		1,42		—		—		0,45		0,38		0,64		1,13
C ₄ AF	1,210	0,0070	1,392	0,0122	—	—	0,300	0,0067	0,918	0,0063	0,687	0,0063	0,979	0,0138
		0,58		0,88		—		2,23		0,69		0,92		1,41

Os parâmetros k e a foram calculados a partir dos valores C_i (conhecidos) e I_{r_i} (medidos) por fórmulas deduzidas por aplicação dum método de análise de regressão (13):

$$k = \frac{\sum C_i I_{r_i} - \frac{\sum C_i \sum I_{r_i}}{n}}{\sum (I_{r_i})^2 - \frac{(\sum I_{r_i})^2}{n}}$$

$$a = \frac{\sum I_{r_i} \sum C_i I_{r_i} - \sum C_i \sum (I_{r_i})^2}{(\sum I_{r_i})^2 - n \sum (I_{r_i})^2}$$

sendo n o número de pontos considerados. Resolvendo estas expressões para os diferentes casos obtiveram-se as equações das rectas de calibração pretendidas, as quais se reúnem no quadro IV, juntamente com os valores dos desvios padrão de estimativa s , calculados pela fórmula (22):

$$(n - 2) s^2 = \sum C_i^2 - \frac{(\sum C_i)^2}{n} - \frac{\left(\sum C_i I_{r_i} - \frac{\sum C_i \sum I_{r_i}}{n} \right)^2}{\sum I_{r_i}^2 - \frac{(\sum I_{r_i})^2}{n}}$$

As rectas encontram-se representadas grãficamente na fig. 3. Como se pode observar, a dispersão dos pontos experimentais em relação à linha recta é pequena, confirmando os baixos valores dos desvios encontrados.

Quadro IV

Equações das rectas de calibração e desvios padrão de estimativa correspondentes

Fase	Equação da recta de calibração	Desvio padrão de estimativa s
Alite	$C = 181,568 I_r - 5,903$	0,589
Belite	$C = 238,450 I_r - 7,629$	0,625
Aluminato	$C = 12,946 I_r - 3,006$	0,105
Ferrite	$C = 16,561 I_r - 3,024$	0,175

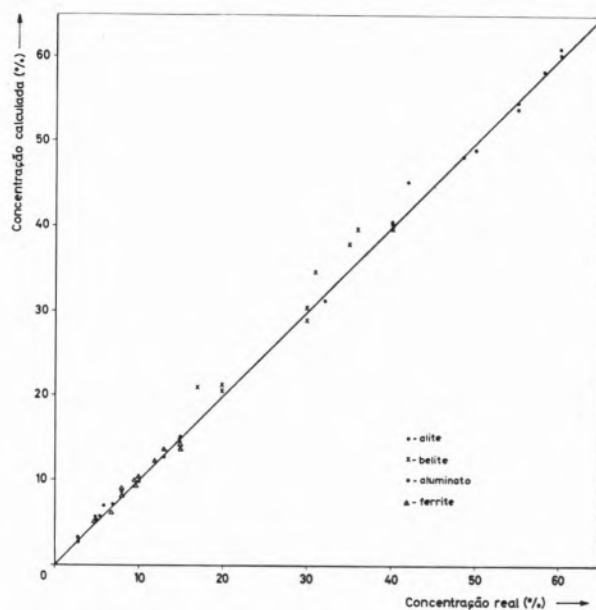


Fig. 4 — Relação entre as concentrações calculadas e as reais para várias misturas sintéticas.

2.4 — PRECISÃO DOS RESULTADOS NA DETERMINAÇÃO DIFRACTOMÉTRICA DOS CONSTITUÍNTES DE MISTURAS SINTÉTICAS

Com a finalidade de estudar o grau de precisão alcançado pelo método estabelecido e seguindo exactamente a mesma técnica utilizada para as misturas de calibração, foram preparadas várias misturas sintéticas, que se designaram «de verificação», contendo algumas, além dos constituintes principais, pequenas quantidades de cal livre, periclase e sulfato de cálcio (Quadro v). Estas misturas foram aproveitadas ainda para o estabelecimento de rectas de calibração para a análise semi-quantitativa destes constituintes menores.

No Quadro VI comparam-se finalmente os valores das composições das misturas calculadas pelas equações de calibração deduzidas atrás, com os valores reais. Incluem-se neste quadro alguns dos resultados das misturas de calibração que, por corresponderem a concentrações repetidas, não foram considerados na calibração.

Para melhor se evidenciar a correlação entre os valores calculados e os reais, representaram-se num sistema de eixos coordenados os pontos (C_{real} , $C_{\text{calc.}}$) (fig. 4). Se compararmos a posição destes pontos em relação à linha diagonal teórica, verificar-se-á que a precisão do método é muito

Quadro V

Composição das misturas de verificação

Misturas	MV ₁	MV ₂	MV ₃	MV ₄	MV ₅	MV ₆	MV ₇	MV ₈	MV ₉
Padrões	Composição dos cimentos e clínqueres sintéticos (C ₁ %)								
Alite	55 ⁽¹⁾	40 ⁽¹⁾	60	42	48,5 ⁽¹⁾	58 ⁽¹⁾	40 ⁽¹⁾	50 ⁽¹⁾	60 ⁽¹⁾
Belite	20 ⁽¹⁾	35	15 ⁽¹⁾	36	31	16,5	40	30	20
C ₃ A	5 ⁽¹⁾	8 ⁽¹⁾	3	13	5,5 ⁽¹⁾	6 ⁽¹⁾	15	10	5
C ₄ AF	10 ⁽¹⁾	8	15 ⁽¹⁾	7	9,5	13 ⁽¹⁾	5	10	15
CaO	3	4	2	0,5	3,5	1	—	—	—
MgO	2	3	1	1,5	0,5	2,5	—	—	—
CaSO ₄	5	2	4	—	1,5	3	—	—	—
TiO ₂	Adicionado na proporção de 1:10								

(¹) Utilizaram-se padrões ingleses.

aceitável para a determinação do aluminato e ferite nas misturas sintéticas. Já a dispersão dos valores para os silicatos, em especial para a belite, é mais acentuada.

2.5 — TENTATIVA DUMA ANÁLISE DIFRACTOMÉTRICA DOS CONSTITUINTES MENORES, CAL LIVRE, PERICLASE E SULFATO DE CÁLCIO

Aproveitando os cimentos sintéticos utilizados, tentou-se uma análise quantitativa dos constituintes menores, CaO livre, MgO e CaSO₄.

Os picos do sulfato e da periclase, respectivamente a $2\theta = 25,5^\circ$ ($d = 3,5 \text{ \AA}$) e a $2\theta = 43^\circ$ ($d =$

$= 2,1 \text{ \AA}$), são praticamente independentes e os resultados das medidas das intensidades permitiram o traçado de rectas de calibração aproximadas, pelo menos para teores acima de 1%. Já as duas reflexões da cal disponíveis, $2\theta = 37,4^\circ$ ($d = 2,4 \text{ \AA}$) e $2\theta = 53,9^\circ$ ($d = 1,7 \text{ \AA}$) e que são as mais intensas do diagrama de raios X deste composto, se sobrepõem às de outras fases, tendo-se constatado que os valores das intensidades relativas não apresentavam qualquer relação linear com as concentrações respectivas. Pode afirmar-se que apenas para teores em cal livre superiores a 2% aqueles picos se mostram bem evidenciados.

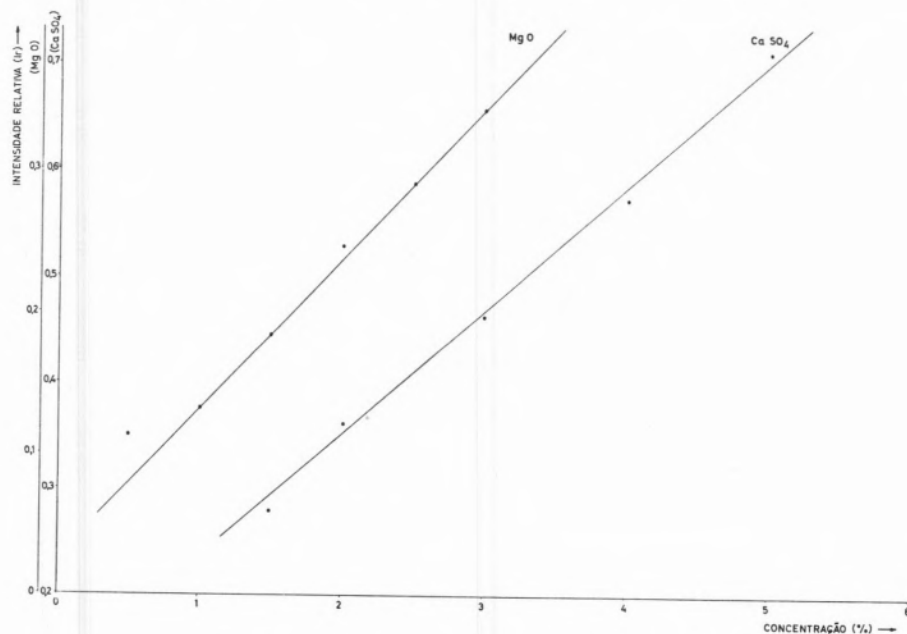


Fig. 5 — Rectas de calibração para MgO e CaSO₄

Quadro VI

Composições das misturas de verificação calculadas pelas equações de calibração e comparação com os valores reais

	MV ₁		MV ₂		MV ₃		MV ₄		MV ₅		MV ₆		MV ₇	
	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real
Alite	54,56	55,00	40,03	40,00	60,91	60,00	45,30	42,00	48,20	48,50	58,19	58,00	40,40	40,00
Belite	21,22	20,00	37,91	35,00	15,02	15,00	39,58	36,00	34,58	31,00	20,75	16,50	39,34	40,00
C ₃ A	5,56	5,00	8,62	8,00	3,09	3,00	12,72	13,00	5,86	5,50	6,97	6,00	15,03	15,00
C ₄ AF	9,55	10,00	8,88	8,00	13,92	15,00	6,23	7,00	10,26	9,50	13,42	13,00	5,09	5,00
Soma	90,89	90,00	95,44	91,00	92,94	93,00	103,83	98,00	98,90	94,50	99,33	93,50	99,86	100,00

	MV ₈		MV ₉		MC _I		MC _{II}		MC _{III}		MC _{IV}	
	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real	Calc.	Real
Alite	48,93	50,00	60,01	60,00	53,65	55,00	—	—	31,14	32,00	—	—
Belite	30,28	30,00	20,27	20,00	28,85	30,00	—	—	—	—	—	—
C ₃ A	9,85	10,00	5,07	5,00	—	—	2,83	3,00	—	—	7,09	7,00
C ₄ AF	10,46	10,00	14,86	15,00	—	—	12,18	12,00	8,35	8,00	—	—
Soma	99,52	100,00	100,21	100,00								

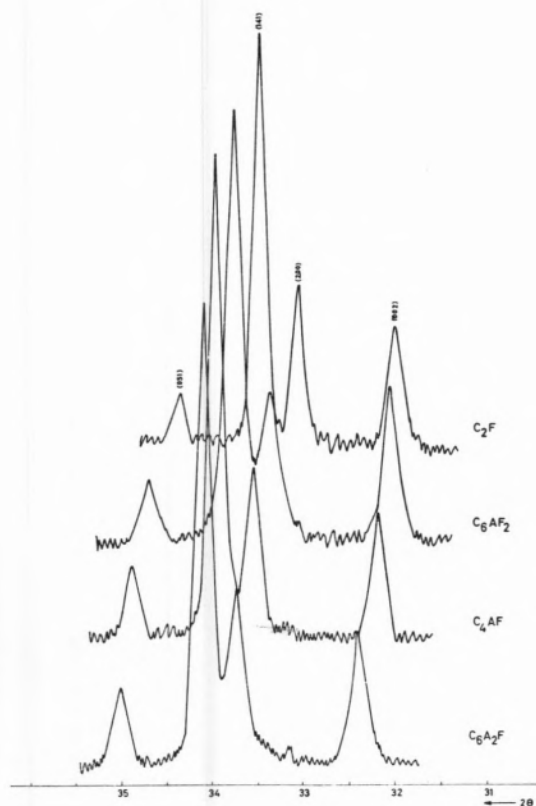


Fig. 6 — Difractogramas das ferrites.

Pelo motivo apontado só se apresentam os resultados conseguidos para a magnésia e sulfato de cálcio. Assim indicam-se no quadro VII os valores das intensidades relativas e seus desvios-padrão e representam-se grãficamente na fig. 5 as rectas de calibração aproximadas que poderão servir para uma determinação semiquantitativa destas fases.

2.6 — APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DIFRACTOMÉTRICA AOS CLÍNQUERES E CIMENTOS NACIONAIS

2.6.1 — Amostras utilizadas

Foram utilizadas amostras provenientes das várias fábricas de cimento do Continente e Ultramar, as quais, simbolizando por «C» os cimentos e por «L» os clínqueres, foram referenciadas por um índice numérico consoante a origem.

As amostras de clínquer foram moídas até uma granulometria inferior a 105µm (peneiro 140 ASTM). Antes dos ensaios difractométricos, todas as amostras foram aquecidas meia hora a 500°C para reduzir o sulfato de cálcio à forma de anidrite, CaSO₄, e depois moídas no moinho de bolas pequeno misturadas com o padrão interno numa proporção de 3,0000 g de amostra para 0,3000 g de rútilo.

Quadro VII

Intensidades relativas, desvios padrão e coeficientes de variação referentes às reflexões do sulfato de cálcio e da periclase

Fases	MV ₁		MV ₂		MV ₃		MV ₄		MV ₅		MV ₆	
	I _r	s cv %	I _r	s cv %	I _r	s cv %	I _r	s cv %	I _r	s cv %	I _r	s cv %
CaSO ₄	0,709	0,0097	0,362	0,0045	0,573	0,0107	—	—	0,279	0,0115	0,462	0,0050
		1,37		1,24		1,87				4,12		1,08
MgO	0,246	0,0035	0,341	0,0045	0,132	0,0008	0,185	0,0022	0,112	0,0028	0,289	0,0032
		1,42		1,32		0,61		1,19		2,50		1,11

Quadro VIII
Composição química das amostras (em %)

Deter- minações	Amostras															
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈
PR	1,34	1,57	1,88	2,69	3,35	1,09	1,07	1,51	0,60	0,83	0,73	0,44	0,01	0,95	0,49	1,44
SiO ₂	20,56	19,36	21,38	20,47	23,48	21,56	22,26	21,20	21,76	20,54	21,72	23,38	24,52	21,84	22,92	22,40
Al ₂ O ₃	6,62	6,00	6,51	5,73	4,28	5,66	4,48	4,88	6,76	5,94	6,54	6,46	4,60	5,82	5,38	5,22
Fe ₂ O ₃	3,34	4,22	2,45	2,09	0,32	3,14	2,82	3,02	3,30	4,22	2,46	2,30	0,32	3,14	2,70	3,10
CaO	64,35	64,22	63,69	64,74	65,79	65,51	64,74	66,50	65,10	65,17	65,79	65,93	68,69	65,81	64,88	66,00
MgO	1,24	1,93	1,76	1,13	0,54	0,61	1,90	1,04	1,27	1,89	1,38	1,15	0,58	0,62	2,04	1,00
SO ₃	1,87	1,70	2,16	2,43	1,97	1,64	2,03	1,50	0,30	0,27	0,56	0,23	0,07	0,20	0,44	0,17
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04
K ₂ O	0,25	0,53	0,84	0,38	0,07	0,23	0,90	0,31	0,35	0,52	0,84	0,29	0,03	0,22	0,85	0,30
TiO ₂	0,24	0,23	0,22	0,21	0,06	0,20	0,25	0,22	0,24	0,25	0,23	0,22	0,06	0,20	0,20	0,22
P ₂ O ₅	0,07	0,08	0,07	0,08	0,02	0,05	0,14	0,13	0,07	0,08	0,07	0,08	0,03	0,05	0,14	0,13
Mn ₂ O ₃	0,04	0,03	0,03	0,02	—	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	—	0,03	0,02	0,04
RI	0,18	0,91	1,28	1,26	0,27	0,98	0,26	0,23	0,24	0,18	0,49	0,29	0,53	1,18	0,86	0,15
CaO livre	0,52	1,90	0,90	2,40	1,00	0,66	0,00	4,70	0,26	1,80	2,00	0,30	1,60	0,66	0,00	4,20

Quadro IX
Composição potencial das amostras (em %)

Constituintes principais	Amostras															
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈
C ₃ S	48,94	55,31	39,66	49,73	37,68 ⁽¹⁾	52,12	54,39	49,02	48,38	56,27	47,09	42,73	50,12 ⁽¹⁾	55,58	49,86	41,47
C ₂ S	22,10	13,86	31,46	21,25	39,98 ⁽¹⁾	22,86	22,87	23,88	25,98	16,52	26,83	34,89	32,78 ⁽¹⁾	20,78	28,19	33,13
C ₃ A	11,90	8,77	13,11	11,65	5,93	9,69	7,11	7,83	12,34	8,61	13,17	13,23	11,65	10,12	9,69	8,59
C ₄ AF	10,15	12,83	7,45	6,35	0,97	9,55	8,57	9,18	10,03	12,83	7,48	6,99	0,97	9,55	8,21	9,42

(1) O valor de C das fórmulas de Bogue foi corrigido para a cal do CaCO₃:

$$C = \text{CaO} - \text{CaO livre} - \frac{14}{11} (\text{PR} - 0,45 \text{ SO}_3) - \text{cimento}$$

$$C = \text{CaO} - \text{CaO livre} - \frac{14}{11} \text{PR} - \text{clínquer}$$

Resumem-se nos Quadros VIII e IX os resultados da análise química e os do cálculo da composição potencial pelas fórmulas de BOGUE.

Com o intuito de melhor caracterizar as amostras ensaiadas de modo a utilizar a recta de calibração mais adequada para o doseamento da ferrite, determinou-se ainda a composição desta fase nos cimentos, seguindo em linhas gerais o método preconizado por MIDGLEY (14), no qual a composição da fase ferrite (relação A/F) é indicada pela posição angular da sua reflexão (141).

Nesta determinação utiliza-se apenas uma fracção do cimento ou do clínquer enriquecida na fase ferrite depois da eliminação dos silicatos por efeito duma dissolução selectiva dos constituintes em solução de ácido bórico saturada. Conseguem-se assim os picos de ferrite bem definidos o que nem sempre é o caso nos difractogramas globais das amostras.

A partir dos valores das posições angulares do pico (141) de cada um dos termos da solução sólida das ferrites, medidos nos difractogramas respectivos (fig. 6) e supondo uma variação contínua do valor do ângulo de difracção 2θ com a composição química, representou-se gráficamente (fig. 7) a equação $2\theta = f(A/F)$, sendo A/F a relação molar Al_2O_3/Fe_2O_3 na ferrite.

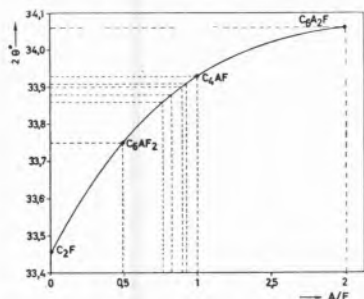


Fig. 7 — Representação gráfica da dependência da posição angular da reflexão (141) da ferrite com a composição (relação A/F).

Sujeitaram-se amostras dos vários cimentos ao tratamento pela solução de ácido bórico e obtiveram-se os registos difractométricos dos resíduos na zona angular 2θ de 32° a 36° em condições idênticas às dos registos das ferrites. Indicam-se no Quadro X as médias de medições da posição angular do pico (141) da fase ferrite e os valores das relações A/F determinados gráficamente na fig. 7.

Quadro X

Posições angulares da reflexão (141) da ferrite nas amostras de cimento e composição da fase ferrite determinada gráficamente

Amostras	Reflexão (141) 2θ	Relação A/F da ferrite determinada na fig. 7
C ₁	33,93	1
C ₂	33,91	0,925
C ₃	33,90	0,9
C ₄	33,91	0,925
C ₅	—	—
C ₆	33,93	1
C ₇	33,86	0,775
C ₈	33,88	0,825

2.6.2 — Determinação quantitativa dos constituintes mineralógicos

Procedendo exactamente nas mesmas condições que foram observadas com as misturas de calibração e verificação, mediram-se as intensidades relativas dos picos de análise nos difractogramas de algumas das amostras.

Calcularam-se depois, directamente a partir das equações das rectas de calibração, as proporções dos constituintes para as diferentes amostras. As composições obtidas estão apresentadas nos Quadros XI e XII, onde para maior facilidade de comparação se incluem igualmente as composições calculadas pelas fórmulas de BOGUE e, excepto para os cimentos C₃ e C₅, os resultados da análise microscópica quantitativa por contagem de pontos.

2.6.3 — Apreciação dos resultados

Confrontando os resultados apresentados nos Quadros XI e XII verificamos que o teor em alite obtido pelo método difractométrico é superior ao do cálculo de BOGUE, excepto para as amostras C₄ e L₄, em que praticamente coincidem, e para a amostra C₈.

Por sua vez, os valores RX do aluminato, com excepção para o cimento branco C₅, são sempre inferiores aos valores calculados a partir da análise química. Os teores em alite e aluminato obtidos por via microscópica concordam, em geral, com os determinados pelos raios X.

Quadro XI

Composição mineralógica quantitativa dos cimentos

	C ₂			C ₃			C ₄			C ₅			C ₆			C ₈		
	RX	Mic.	Bogue	RX	Mic.	Bogue	RX	Mic.	Bogue	RX	Mic.	Bogue	RX	Mic.	Bogue	RX	Mic.	Bogue ⁽¹⁾
Alite	58,4	57,7	55,31	50,6	—	39,66	49,7	51,5	49,73	41,3	—	37,68	58,0	58,5	52,12	42,9	39,2	49,02 (48,80)
Belite	12,9	13,6	13,86	18,8	—	31,46	27,9	25,6	21,25	43,4	—	38,98	26,7	20,3	22,86	29,6	42,0	23,88 (23,89)
Aluminato	5,2	5,0	8,77	8,5	—	13,11	7,9	5,8	11,65	6,8	—	5,93	4,0	3,5	9,69	4,7	3,4	7,83 (8,47)
Ferrite	11,9	16,6	12,83	5,8	—	7,45	4,4	6,7	6,35	—	—	0,97	9,2	12,5	9,55	10,1	8,6	9,18 (8,47)
Soma	88,4	92,9	90,77	83,7		91,68	89,9	89,6	88,98	91,5		83,56	97,9	94,8	94,22	87,3	93,2	89,91 (89,87)
CaSO ₄	1,3	—	2,89	2,0	—	3,67	3,1	—	4,13	2,1	—	3,35	1,9	—	2,79	1,4	—	2,55
MgO	—	—	1,93	—	—	1,76	—	—	1,13	—	—	0,54	—	—	0,61	—	—	1,04
CaO	—	2,2	1,90	—	—	0,90	—	0,4	2,40	—	—	1,00	—	0,1	0,66	—	2,8	4,70

(1) (...) — valores resultantes do cálculo tendo em conta a composição da fase ferrite determinada difractométricamente — A/F = 0,825

Quadro XII

Composição mineralógica quantitativa dos clínqueres

	L ₂			L ₄			L ₆			L ₈		
	RX	Mic	Bogue	RX	Mic	Bogue	RX	Mic	Bogue	RX	Mic	Bogue (1)
Alite	63,3	64,5	56,27	43,5	42,8	42,73	64,4	62,8	55,58	48,8	52,3	41,47 (41,14)
Belite	13,6	10,9	16,52	35,3	42,1	34,89	18,4	19,5	20,78	30,0	31,4	33,13 (33,22)
Aluminato	4,8	5,3	8,61	9,3	7,8	13,23	4,2	4,3	10,12	4,9	4,1	8,59 (9,50)
Ferrite	12,0	16,8	12,83	5,5	7,0	6,99	9,6	12,7	9,55	10,2	9,2	9,42 (8,69)
Soma	93,7	97,5	94,23	93,6	99,7	97,84	96,6	99,3	96,03	93,9	97,0	92,61
CaSO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	1,89	—	—	1,15	—	—	0,62	—	—	1,00
CaO	—	2,4	1,80	—	0,3	0,30	—	0,7	0,66	—	2,4	4,20

(1) (...) — valores resultantes do cálculo tendo em conta a composição da fase ferrite determinada difractométricamente — A/F = 0,825

Para a belite não se constata já harmonia entre os dados difractométricos e os microscópicos ou uma relação unívoca com os valores do cálculo de BOGUE. Pode atribuir-se este facto à imprecisão dos resultados obtidos, para esta fase, pela difractometria.

Quanto à ferrite nota-se relativa equivalência entre os valores estabelecidos pelos raios X e os calculados segundo BOGUE, facto compreensível, se atendermos a que a composição da fase ferrite nas amostras corresponde aproximadamente à do C₄AF, fórmula que entra na expressão de cálculo, e que o exame microscópico qualitativo da microestrutura das amostras indica um arrefecimento do clínquer relativamente lento.

Em resumo, pode concluir-se, da concordância entre os resultados da análise difractométrica e microscópica para os teores em alite e aluminato e dos valores encontrados para a ferrite, que o método de análise desenvolvido inspira bastante confiança na determinação quantitativa destes constituintes. É sem dúvida na determinação da belite que o erro é mais considerável. Todavia,

considerando os valores das somas dos silicatos, alite e belite, pode afirmar-se que os teores em belite encontrados não se afastarão muito dos valores reais.

3 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como vimos, a aplicação do método da difracção de raios X à análise do cimento data de há relativamente poucos anos; o primeiro trabalho sobre o assunto foi publicado em 1958 e tratava apenas da determinação dos constituintes de clínqueres sintéticos, isto é, de misturas dos compostos puros do clínquer. São ainda hoje, mais de 10 anos passados, muito poucos os laboratórios que utilizam a difracção de raios X na análise mineralógica quantitativa dos cimentos, o que se pode explicar, até certo ponto, pelo facto do estabelecimento duma técnica de ensaio satisfatória constituir tarefa difícil e delicada em face da influência marcada, sobre a precisão dos resultados, dos vários factores experimentais de que salientamos: preparação da amostra,

selecção dos padrões, escolha dos picos de análise e das condições instrumentais de ensaio e medida das intensidades das reflexões.

Em face dos resultados alcançados no presente trabalho, pode concluir-se que a técnica desenvolvida conduziu a uma precisão muito aceitável na determinação dos constituintes de clínqueres e cimentos sintéticos, em que as constituintes são as próprias substâncias padrão que foram utilizadas na calibragem. Todavia, na aplicação do método à análise de clínqueres e cimentos industriais prevêem-se erros um pouco maiores dada a existência de diferenças na composição química e estrutura cristalina entre os padrões e os minerais desses produtos, diferenças que se manifestam na posição e forma das reflexões de análise. Foi para a belite, cujo pico de análise, pouco intenso, aparece frequentemente mal definido, que se observaram desvios mais acentuados nas medidas das intensidades relativas e, por conseguinte, uma maior imprecisão do seu doseamento.

Para esta fase será possível alcançar-se uma precisão maior com uma técnica de exploração descontínua do espectro de difracção da amostra e com uma medição directa das frequências de contagem, o que na prática só é realizável com o sistema «counting rate computer» e um movimento descontínuo do goniómetro («step-scanning»).

Relativamente aos constituintes menores e dada a carência de bibliografia sobre a sua determinação quantitativa, tentou-se aplicar a mesma técnica à análise pelo menos semi-quantitativa dos seguintes constituintes: cal, periclase e sulfato de cálcio. Os resultados obtidos permitiram concluir que é possível a estimativa de pequenos teores em periclase e sulfato; para a cal o método não se mostrou eficaz.

Em complemento à análise quantitativa das fases estudou-se, igualmente por difractometria, a composição da fase ferrite nos cimentos nacionais. Concluiu-se desse estudo que a composição desta fase nos cimentos das fábricas metropolitanas se aproxima muito da do composto ferroaluminato tetracálcio, C_4AF , considerado o termo mais estável das soluções sólidas das ferrites. Apenas nas amostras dos cimentos ultramarinos, a ferrite apresenta uma composição algo mais rica em ferro, mas no entanto, próxima ainda da do C_4AF .

Como resultado da apreciação qualitativa dos

difractogramas das amostras confirmou-se também, pela forma do pico a cerca de $2\Theta = 52^\circ$, a existência da forma monoclinica da alite em todos os produtos analisados.

BIBLIOGRAFIA

1. Bogue, R. H., «The Chemistry of Portland Cement», Reinhold Publishing Corporation, New York, 1947.
2. Braga, M. O., «Microscopia Quantitativa de Clínqueres e Cimentos Portland», Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1970, Proc. 24/5/3462.
3. von Euw, M., *Silicates Ind.*, **12**, 643 (1958).
4. Braga, M. O., «Diffractometria Quantitativa de Raios X Aplicada aos Cimentos Portland Nacionais», Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1970, Proc. 24/5/3462.
5. Copeland, L. E. et al., *Res. Develop. Lab. Portland Cement Assoc.*, **6**, 20 (1964).
6. Berger, R. L., «Application of X-Ray Diffraction to Routine Mineralogical Analysis of Portland Cement», in «Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete», Highway Research Board, Washington, Special Report 90, 1966, pp. 234-253.
7. Triviño, F., Sagrera, J. L. e Calleja, J., *Philips Sci. Ind.*, **13**, 19 (1966).
8. Klug, H. P. and Alexander, L. E., «X-Ray Diffraction Procedures», 2.^a ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
9. Smolczyk, H. G., *Nat. Bur. Std. (U. S.), Monograph 43*, **1**, 80 (1962).
10. Copeland, L. E. e Bragg, R. H., *ASTM Bull.*, **228**, 56 (1958).
11. McCheery, G. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 141 (1949).
12. Youden, W. J., «Statistical Methods for Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
13. Böineck, J., *Philips Bull. Anal. Equip.*, 79.177/FS 18.
14. Midgley, H. G. et al., *Nat. Bur. Std. (U. S.), Monograph 43*, **1**, 69 (1962).

ABSTRACT

A direct method for the quantitative determination of Portland cement compounds by x-ray diffractometry is presented. First some consideration is given to the methods of analysis of cement phases and to the literature now available on the subject and after the experimental work carried out is described. Particularly, cares are pointed out which were put in selecting test conditions leading to best results and the values obtained by applying the method developed to the analysis of some samples of national clinkers and cements are compared with those calculated from chemical analysis data and those determined by means of microscope.



ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO (1)

Absorção de sulfureto de hidrogénio e de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas

Verificou-se que a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num jacto laminar pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «infinitamente» rápida, desde que sejam satisfeitas certas condições, e determinaram-se coeficientes de difusão de sulfureto de hidrogénio e várias aminas na água. Absorveu-se sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num modelo laboratorial de coluna de enchimento e num vaso de agitação com o objectivo de verificar qual dos modelos mais correntemente utilizados para descrever o processo de absorção — o modelo de camada de transição e os modelos de renovação de superfície — é mais apropriado. Este sistema permite uma boa verificação devido aos coeficientes de difusão das aminas variarem apreciavelmente. Os resultados obtidos mostraram inequivocamente que o modelo de renovação de superfície é o modelo indicado para descrever o processo de absorção. Absorveu-se ainda dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas num jacto laminar e verificou-se que o efeito das correntes de convecção que aparecem neste processo de absorção e que fazem com que a teoria da penetração não seja para ele seguida é tanto mais importante quanto maior for a concentração da amina e a pressão parcial do gás.

3 — BASES DE ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 — ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

3.1.1 — No aparelho de jacto laminar

A absorção de sulfureto de hidrogénio em água pode ser considerada uma absorção puramente física, porque a fracção de sulfureto de hidrogénio existente sob forma ionizada é muito pequena e, além disto, a ionização do sulfureto de hidrogénio é uma reacção muito rápida. A fracção de sulfureto de hidrogénio ionizada depende da pressão parcial do sulfureto de hidrogénio. Desprezando a formação dos iões sulfureto, é fácil estabelecer para esta fracção uma expressão aproximada. A 25°C obtém-se (50)

$$\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \approx \frac{10^{-3}}{\sqrt{p}}$$

em que p é a pressão parcial do sulfureto de hidrogénio (em atmosferas), correspondente à sua concentração. Esta relação mostra que na gama de pressões utilizadas neste trabalho a fracção ionizada de sulfureto de hidrogénio é tão pequena que se pode desprezar (2).

Nestas condições, a absorção deste gás num jacto laminar de água pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção puramente física, desde que o jacto se possa considerar perfeito. Se for θ o tempo durante o qual cada elemento da superfície do líquido está em contacto com o gás (3), a velocidade média de absorção do gás (em relação a este tempo de contacto) por unidade de área, é

$$R = 2c^* \sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}$$

(1) Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente neste número da Revista, tendo-se iniciado no número anterior e continuando no próximo. Para maior facilidade de consulta, forneceu-se já a lista de bibliografia (vd. pág. 132).

(2) Cálculos numéricos rigorosos mostraram que a 25°C e a 1 atm a fracção de sulfureto de hidrogénio ionizado é 0,093 %, e que a 1/10 atm e a 1/20 atm é respectivamente 0,30 % e 0,42 %.

(3) No caso do jacto laminar perfeito o tempo de contacto entre o líquido e o gás é dado simplesmente pelo quociente entre o volume do jacto e o caudal volumétrico de líquido.

e a velocidade média total de absorção, se for A a área do jacto laminar, é

$$M = RA = 4c^* \sqrt{DLI} \quad (45)$$

onde L representa o caudal volumétrico de líquido e l o comprimento do jacto.

Quando o sulfureto de hidrogénio é absorvido em soluções aquosas de amins num aparelho de jacto laminar, em condições tais que a absorção pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção química irreversível «instantânea»,

$$R = 2\alpha c^* \sqrt{\frac{D}{\pi\theta}} \quad (46)$$

onde α é definido pelas equações (22) e (23). Então, a velocidade média total de absorção será

$$M = RA = 4\alpha c^* \sqrt{DLI} \quad (47)$$

3.1.2 — Na coluna de enchimento

A análise dos resultados das experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções de amins na coluna de enchimento foi feita admitindo que o caudal, a temperatura e a composição do líquido são uniformes em qualquer secção recta normal ao movimento do fluido, e que o efeito de mistura no sentido longitudinal é desprezável. Mais adiante se discutirá a validade destas hipóteses.

Neste trabalho, o modo de operação da coluna de enchimento era tal que permitia determinar a quantidade total de gás absorvido por unidade de tempo, M, em função da altura de enchimento, h, em contacto com o gás.

No caso em que a absorção não é acompanhada por reacção química e a solução que entra na coluna não contém nenhum gás dissolvido, a concentração de gás no interior da massa líquida é dada por:

$$c_L = \frac{M}{L}$$

em que L é o caudal do líquido (cm³/s). O coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_{LA} , é definido pela equação:

$$Ra = k_{LA}(c^* - c_L)$$

em que a é a área efectiva da superfície de separação gás-líquido por unidade de volume, e R a velocidade de absorção por unidade de área da superfície de separação. Se for A a área da secção recta da coluna, a velocidade de absorção num elemento de coluna de altura dh, é

$$dM = RaAdh = k_{LA}(c^* - c_L)Adh$$

Então,

$$\frac{d}{dh} \ln \left(1 - \frac{M}{Lc^*} \right) = - (k_{LA}) \frac{A}{L} \quad (48)$$

e o valor de k_{LA} pode ser calculado a partir do coeficiente angular da representação gráfica de $\ln(1 - M/Lc^*)$ em função de h (25).

No caso em que a absorção do sulfureto de hidrogénio é acompanhada por uma reacção química irreversível «instantânea» com a amina existente em solução, o efeito desta reacção sobre a velocidade de absorção é diferente para os modelos de camada de transição e de renovação de superfície. Se for C' a concentração da espécie reagente inicialmente em solução que não reagiu com o gás, e L o caudal de líquido, então,

$$Radh = - \frac{LdC'}{A}$$

Se forem respectivamente C'_1 e C'_2 as concentrações da espécie reagente existente no líquido quando este entra na coluna ($h=0$) e à altura h (contada no sentido de cima para baixo), tem-se

$$L(C'_1 - C'_2) = M = \bar{R}Ah, \quad (49)$$

sendo \bar{R} a velocidade média de absorção por unidade de área da superfície de separação em relação à altura h (1).

i) Se for válido o modelo de camada de transição, quando for nula a concentração de gás dissolvido no interior do líquido ($c_L=0$), tem-se

$$R = k_{LC}^* \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{C^*} \right)$$

$$(1) \quad \bar{R} = \frac{1}{h} \int_0^h R dh$$

Então

$$-\frac{k_L a A}{L} c^* \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*}\right) dh = dC'$$

ou seja

$$-\frac{k_L a A}{L} dh = \frac{dC'/c^*}{1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*}}$$

Integrando desde $h=0$ até à altura h de enchimento exposto ao gás, tem-se

$$-\frac{k_L a A}{L} h = \frac{D}{D'} \ln \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*}\right) \Bigg|_1^2 \quad (50)$$

Combinando esta equação com a equação (49) obtém-se

$$\frac{M}{L} = \frac{\bar{A} R a h}{L} = \left(\frac{D}{D'} c^* + C'_1\right) \left[1 - e^{-\frac{k_L a A h}{L} \left(\frac{D'}{D}\right)}\right] \quad (51)$$

Por diferenciação da equação (50) em ordem a h obtém-se

$$\frac{d}{dh} \ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{L c^*}\right] = -\frac{k_L a A}{L} \left(\frac{D'}{D}\right)$$

Para um determinado valor de L e de C'_1 e um dado valor de c^* (função da pressão parcial do gás) é possível estudar-se a variação da velocidade total de absorção do gás, M , em função da altura de enchimento, h . A representação gráfica de

$-\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{L c^*}\right]$ em função de h deverá originar uma linha recta com coeficiente angular $\frac{k_L a A}{L} \left(\frac{D'}{D}\right)$ se o modelo de camada de transição for aplicável.

ii) Se forem válidos os modelos de renovação de superfície, tem-se

$$R = k_L \alpha c^*$$

em que

$$\alpha = \sqrt{\frac{D}{D'}} + \frac{C'}{c^*} \sqrt{\frac{D'}{D}}$$

nos casos em que é possível usar-se a equação (39), como no presente trabalho.

Então

$$-\frac{k_L a A}{L} \sqrt{\frac{D}{D'}} dh = \frac{dC'/c^*}{1 + \frac{C'}{c^*} \sqrt{\frac{D'}{D}}}$$

equação que integrada desde $h=0$ até à altura h de enchimento exposto ao gás, dá

$$-\frac{k_L a A}{L} h = \sqrt{\frac{D}{D'}} \ln \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*}\right) \Bigg|_1^2$$

Então,

$$\frac{M}{L} = \left(\frac{D}{D'} c^* + C'_1\right) \left[1 - e^{-\frac{k_L a A h}{L} \sqrt{\frac{D'}{D}}}\right] \quad (52)$$

expressão que é formalmente idêntica à expressão (51) com $\sqrt{D'/D}$ substituído por D'/D apenas no termo exponencial.

Se a aproximação (39) não puder ser aplicada, a solução completa para os modelos de renovação de superfície é

$$R = \frac{k_L c^*}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})}$$

em que β é definido pela equação (23).

Uma vez que

$$ARadh = -LdC'$$

tem-se

$$-\frac{k_L a A}{L} c^* dh = \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) dC'$$

e, por integração,

$$-\frac{k_L a A}{L} h = \int_{C'_1}^{C'_2} \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*) \quad (53)$$

A concentração de reagente à altura h , C'_2 , é dada por

$$C'_2 = C'_1 - \frac{M}{L} = C'_1 - \frac{ARah}{L}$$

e pode ser calculada a partir do conhecimento de C'_1 e M . O integral na equação (53) pode ser calculado numericamente ou graficamente para um dado valor de C'_1 e para os valores de C'_2 que experimentalmente se verificar corresponderem a diferentes valores de h . Se forem válidos os modelos de renovação de superfície, a representação gráfica deste integral em função de h deverá dar origem a uma linha recta de coeficiente angular igual a $-\frac{k_L a A}{L}$.

3.1.3 — No vaso de agitação

Neste trabalho, o vaso de agitação foi utilizado em regime estacionário sendo atravessado por um caudal contínuo de líquido. A agitação do líquido era suficientemente elevada para que no seu interior a composição se pudesse considerar uniforme. Utilizando-se sulfureto de hidrogénio não diluído eliminou-se a resistência à transferência de massa no gás.

Nestas condições, no caso de absorção puramente física, e quando o líquido que entra no vaso não contém gás dissolvido, tem-se

$$M = RA = Lc_L = k_L A (c^* - c_L) ,$$

em que M é a velocidade de absorção total, A a área da superfície do líquido, L o caudal de líquido e c_L a concentração de sulfureto de hidro-

génio no conjunto da massa líquida e do fluido que deixa o vaso. Então,

$$k_L = \frac{M}{A \left(c^* - \frac{M}{L} \right)} \quad (54)$$

isto é, k_L pode ser calculado se M for conhecido. O seu valor dependerá, evidentemente, da velocidade de rotação do agitador.

Se a absorção do gás for acompanhada por reacção irreversível com uma espécie química existente em solução, tem-se

$$M = RA = L(C'_1 - C')$$

em que C'_1 é a concentração dessa espécie química na solução que entra no vaso, e C' a sua concentração no interior da massa líquida existente no vaso.

Se a reacção do gás com a espécie química inicialmente existente em solução (amina) se puder considerar «instantânea», tem-se — no caso em que for válido o modelo de camada de transição:

$$M = k_L A c^* \left(1 + \frac{D' C'}{D c^*} \right) ,$$

e então,

$$\frac{\frac{M/c^*}{D} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*}}{D'} = k_L A \left(\frac{D'}{D} \right)$$

Se forem válidos os modelos de renovação de superfície, e se se puder utilizar a relação aproximada (39), tem-se

$$M = k_L A c^* \left[\sqrt{\frac{D}{D'}} + \frac{C'}{c^*} \sqrt{\frac{D'}{D}} \right]$$

obtendo-se

$$\frac{\frac{M/c^*}{D} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*}}{D'} = k_L A \sqrt{\frac{D'}{D}} .$$

Nestas condições, qualquer que seja o tipo de modelo válido, a representação gráfica de $\log \left[\frac{M}{c^*} / \left(\frac{D}{D'} + \frac{C_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right) \right]$ em função de $\log (D'/D)$, para uma determinada velocidade de rotação do agitador, deverá dar origem a uma linha recta passando pelo ponto correspondente ao valor de $\log (k_L A)$ quando D'/D for igual a um; o coeficiente angular desta recta será igual à unidade se for válido o modelo de camada de transição, e igual a 0,5 se forem válidos os modelos de renovação de superfície.

3.2 — ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS NO APARELHO DE JACTO LAMINAR

Como já se fez notar a reacção entre o dióxido de carbono e aminas é uma reacção de segunda ordem. BRIAN e col. (4) obtiveram uma solução numérica da teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção química de segunda ordem. Esta solução é apresentada sob a forma de uma relação (gráfica) entre três grandezas adimensionais: $R/k_L c^*$, onde R é a velocidade média de absorção por unidade de área, $\sqrt{\frac{\pi}{4} k_2 C' \theta}$, onde θ é o tempo de contacto, C' a concentração da espécie reagente existente em solução e k_2 a constante de velocidade da reacção, e $1/\text{erf}(\beta/\sqrt{D})$ onde β é definido pela equação (23). k_L , o coeficiente médio de transferência de massa da fase líquida, está relacionado com o tempo de contacto por intermédio da equação

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \theta}} \quad (55)$$

No caso da absorção de dióxido de carbono em soluções de aminas, k_2 é a constante de velocidade para a reacção de segunda ordem entre o dióxido de carbono e a amina [$\text{dm}^3/(\text{mol s})$], C' é a concentração da amina no interior da massa líquida, e D o coeficiente de difusão do dióxido de carbono dissolvido.

Quando a concentração da amina não difere apreciavelmente da sua concentração no interior da massa líquida, a reacção entre o dióxido de carbono e a amina é uma reacção de pseudo-primeira ordem. Para que isto se verifique, a condição a satisfazer é dada pela equação (18) (1):

$$1 \ll \sqrt{Dk_2 C'} \ll \frac{1}{2} k_L \left(1 + \frac{C'}{zc^*} \right) \quad (18)$$

c^* é a solubilidade do dióxido de carbono e z é o número de moles de amina que reagem com uma mole de dióxido de carbono que, como se viu, é igual a 2.

Se a condição (18) se verificar, a velocidade média de absorção por unidade de área, admitindo ser válido o modelo de renovação de superfície devido a Danckwerts, é dada pela equação (17), que se pode escrever

$$R = c^* \sqrt{k_L^2 + Dk_2 C'} \quad (56)$$

Se além de se verificar (18) se tiver ainda

$$\sqrt{Dk_2 C'} \geq 5k_L \quad (57)$$

então a velocidade de absorção é aproximadamente dada por

$$R = c^* \sqrt{Dk_2 C'} \quad (58)$$

SHARMA (48) apresentou valores da constante de velocidade para a reacção de segunda ordem entre o dióxido de carbono e algumas aminas. Estes valores foram calculados a partir de determinações de velocidades de absorção de dióxido de carbono em soluções de aminas num aparelho de jacto laminar, segundo este autor em condições tais que a equação (58) era aplicável.

(1) O factor 1/2 é arbitrário, mas assegura que a equação (18) seja aplicável com um erro máximo de 10 %.

4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 — ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO EM ÁGUA E SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

4.1.1 — No aparelho de jacto laminar

4.1.1.1 — Efeitos de temperatura e possibilidade de instabilidade superficial

As equações que constituem a solução da chamada teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «instantânea», e que vão ser utilizadas para análise dos resultados experimentais obtidos com o aparelho de jacto laminar, foram estabelecidas admitindo que a variação de temperatura do líquido que tem lugar durante a absorção é muito pequena para que afecte apreciavelmente a solubilidade do gás ou os coeficientes de difusão.

O aumento de temperatura que se verifica na superfície do líquido quando o sulfureto de hidrogénio é absorvido em soluções aquosas de amoníaco ou aminas pode ser calculado.

No Apêndice C apresenta-se esse cálculo para um conjunto de condições experimentais típicas deste trabalho, o qual mostra que essa elevação de temperatura é aproximadamente 0,058°C. Esta elevação de temperatura é demasiado pequena para causar qualquer efeito apreciável sobre a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio.

Para que as equações da teoria da penetração sejam aplicáveis aos resultados das experiências realizadas com o aparelho de jacto laminar é ainda necessário que a hidrodinâmica do jacto seja bem definida. Para isso, a absorção do sulfureto de hidrogénio não pode dar origem a qualquer instabilidade superficial acompanhada pela criação de pequenas correntes de convecção junto da superfície de separação gás-líquido, como as observadas por nós durante a absorção de dióxido de carbono numa solução de MEA. Por este motivo fizeram-se experiências semelhantes às realizadas com o dióxido de carbono e a MEA, mas utilizando sulfureto de hidrogénio em vez de dióxido de carbono. As pressões parciais do sulfureto de hidrogénio e as concentrações de amina foram análogas às utilizadas em todas as outras experiências. Colocou-se uma solução de amina aproximadamente 1/20 M, contendo em suspensão partículas de dimensões

muito pequenas, no interior de uma pequena câmara provida de um vidro óptico, e observou-se a solução por meio de um microscópio com longa distância focal. Depois de feito o vácuo na câmara, esta era cheia com sulfureto de hidrogénio, até se atingir a pressão desejada. Não se observaram correntes de convecção para pressões parciais de sulfureto de hidrogénio inferiores a 10 cmHg.

A situação existente durante a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas é diferente da que existe quando dióxido de carbono é absorvido nessas mesmas soluções. Neste último caso a concentração dos produtos de reacção (electrólitos) aumenta constantemente com a idade dos elementos da superfície. Os elementos da superfície que estiveram expostos ao gás durante um certo tempo têm, provavelmente, uma tensão superficial que é superior à dos elementos da superfície que estiveram expostos durante um intervalo de tempo menor. Por isso, os elementos da superfície com idade superior à dos elementos mais «novos» tendem a alargar a área destes elementos, causando instabilidade. No caso da absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas, a composição da superfície de separação atinge um valor estacionário «instantaneamente», de modo que todos os elementos da superfície possuem a mesma tensão superficial, qualquer que seja o tempo durante o qual estiveram expostos ao gás.

Como variações de temperatura também originam variações de tensão superficial, torna-se necessário analisar se a existência de correntes de convecção pode ser devida a instabilidade superficial provocada por diferenças de temperatura entre os diversos elementos da superfície do líquido. Dado que a tensão superficial diminui com a temperatura, a ocorrência de instabilidade superficial devida a um aumento de temperatura durante a absorção, é apenas possível nos casos em que existe na fase gasosa uma «resistência» à transferência de massa. Uma pequena porção de líquido vinda do interior, ao atingir a superfície, apenas poderá formar uma zona de temperatura mais elevada — e, por isso, com menor tensão superficial que a região envolvente — se a velocidade de absorção do gás nessa zona for relativamente mais elevada. Para que isto suceda é necessário que no interior da massa gasosa a pressão parcial

do gás que é absorvido seja superior à existente junto da superfície de separação gás-líquido. Ao atingir a superfície, o líquido vindo do interior arrasta no seu movimento porções de gás que se encontram junto da superfície de separação. Nestas condições, gás, não inicialmente em contacto com o líquido, é trazido até à mesma zona da superfície onde chega o líquido vindo do interior. Isto faz aumentar a velocidade de absorção local, e a temperatura, e diminuir a tensão superficial. Devido à menor tensão superficial desta zona, o líquido envolvente tende a alargá-la produzindo-se instabilidade.

Em todas as experiências em que o sulfureto de hidrogénio foi absorvido por soluções aquosas de aminas, a elevação de temperatura da superfície do líquido — que é independente do tempo de contacto — é muito pequena para que cause qualquer alteração apreciável da tensão superficial ou da pressão parcial do vapor de água na região adjacente ao líquido. Para que existisse na fase gasosa uma «resistência» à transferência de massa, seria necessário que a pressão parcial do vapor de água aumentasse durante a absorção.

4.1.1.2 — *Varição da solubilidade e do coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio com a concentração*

Nas expressões que dão a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio em soluções de aminas, figuram a solubilidade do sulfureto de hidrogénio e os coeficientes de difusão deste gás e das aminas nessas soluções. Estas grandezas dependem da composição e concentração da solução.

A redução que sofre a solubilidade do sulfureto de hidrogénio em relação à sua solubilidade na água, quando a esta se adiciona um electrólito, pode ser calculada a partir da seguinte expressão devida a VAN KREVELEN e HOFTIJZER (58):

$$\log (H/H_w) = - K_S I$$

em que

$$K_S = i_+ + i_- + i_G \quad .$$

H_w é a solubilidade na água, H a solubilidade na solução de electrólito, I a força iónica da solução e

i_+ , i_- e i_G são coeficientes que dependem, respectivamente, da natureza do catião, do anião e do gás. Para o amoníaco e o sulfureto de hidrogénio $K_S = 0,053 \text{ dm}^3/\text{ião-grama}$ (58).

No presente estudo a máxima concentração das soluções usadas foi aproximadamente $0,05 \text{ mol/dm}^3$. A força iónica de uma solução com esta concentração que tenha reagido completamente é $I = 0,05 \text{ ião-grama/dm}^3$. Portanto, no caso de uma solução de amoníaco $0,05 \text{ M}$ que tenha reagido completamente com sulfureto de hidrogénio, a redução que sofre a solubilidade deste gás é dada por:

$$\log (H/H_w) = - 0,053 \times 0,05 = - 0,0026$$

Esta redução é apenas de $0,6 \%$. Este cálculo mostra que é admissível supor que a solubilidade do sulfureto de hidrogénio nas soluções de amoníaco e de aminas utilizadas neste trabalho é igual à sua solubilidade na água.

A variação do coeficiente de difusão com a viscosidade da solução, μ , é dada pela equação de Stokes-Einstein,

$$\frac{D\mu}{T} = \text{constante} \quad , \quad (59)$$

em que T é a temperatura absoluta.

A viscosidade de uma solução de MEA $0,05 \text{ M}$ é aproximadamente 2% mais elevada que a viscosidade da água (à mesma temperatura). Por isso, o erro cometido ao supor que o coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio na solução de amina é igual ao seu coeficiente de difusão na água é desprezável.

As variações dos coeficientes de difusão do sulfureto de hidrogénio e das aminas ao longo da zona onde têm lugar as maiores variações de concentração (ver figs. 1 e 7) não devem ser apreciáveis para soluções diluídas. Isto resulta de as variações de concentração não poderem ser elevadas por as soluções serem diluídas, e também por, no caso do sistema em estudo, a concentração de amina *total* ser aproximadamente constante na região de interesse, especialmente se os coeficientes de difusão de todas as espécies químicas não forem muito diferentes uns dos outros (Apêndice B).

Todas as soluções de aminas por nós utilizadas tinham concentrações variando na região 0,02–0,05 M. Por isso os valores de c^* e D puderam supor-se iguais aos valores referentes à água.

4.1.1.3 — Absorção física

Utilizando um aparelho de jacto laminar (cuja descrição e modo de operação se apresenta adiante) realizaram-se experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em água.

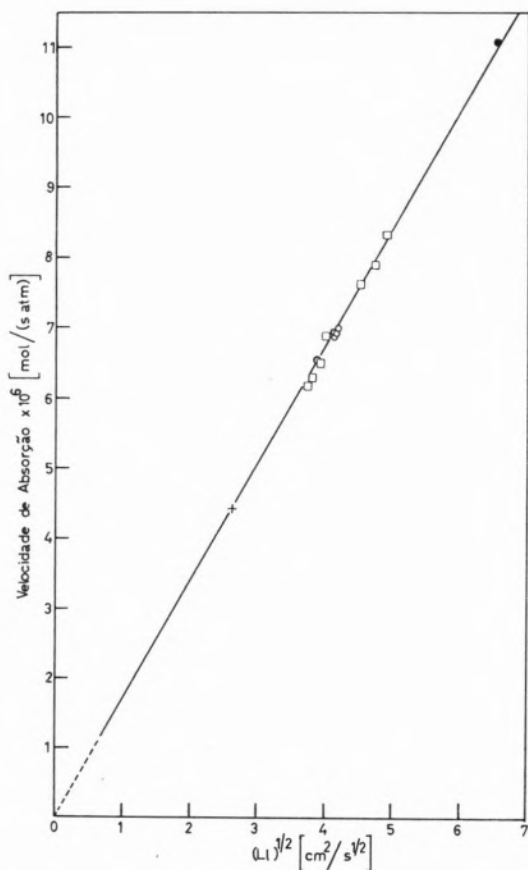


Fig. 10 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em água, à pressão atmosférica, no aparelho laminar (20°C).

- + : jacto n.º 2
- : jacto n.º 6
- : jacto n.º 7
- : jacto n.º 8

A equação (45) mostra que os resultados obtidos permitem determinar o coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio em água, desde que se conheça a solubilidade deste gás na água. WRIGHT

e MAASS (65) determinaram esta solubilidade para pressões parciais de sulfureto de hidrogénio variando entre 0,5 atm e 3 atm. Estes autores verificaram que a lei de Henry não era rigorosamente obedecida, e que o quociente entre a fracção molar do gás na solução e a sua pressão parcial aumentava à medida que a pressão diminuía. Os resultados por eles obtidos puderam por nós ser extrapolados, tendo-se verificado que entre 1 atm e as pressões mais baixas utilizadas neste trabalho o desvio em relação à lei de Henry não era, contudo, superior a 1,5 %.

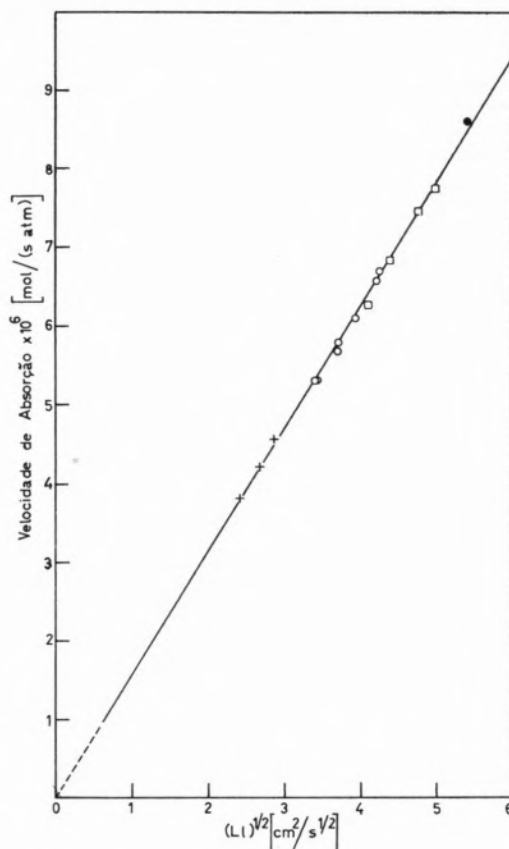


Fig. 11 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em água, à pressão atmosférica, no aparelho de jacto laminar (25°C).

- + : jacto n.º 2
- : jacto n.º 6
- : jacto n.º 7
- : jacto n.º 8

Os valores da solubilidade do sulfureto de hidrogénio na água, H_w , utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de dados apresentados por LINKE e SEIDELL (35) e por WRIGHT e MAASS (65), e indi-

cam-se na tabela 4. Supôs-se que a Lei de Henry era verificada na gama de pressões utilizadas; o erro que daí resulta é seguramente inferior aos erros experimentais.

Fizeram-se experiências com sulfureto de hidrogénio puro (não diluído) à pressão atmosférica, a 20°C e a 25°C, com jactos de diversas dimensões. Nas figs. 10 e 11 representam-se os valores obtidos para M expressos em mol/(s atm) em função de $(L1)^{1/2}$. Utilizando o método dos mínimos quadrados determinou-se o coeficiente angular da recta que passando pela origem melhor satisfazia aos resultados experimentais. Os valores achados para este coeficiente angular — $4H_w \sqrt{D}$ — apresentam-se na tabela 4 juntamente com os valores calculados para o coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio na água. Estes valores do coeficiente de difusão satisfazem à equação de Stokes-Einstein com um erro de 3,5 %.

Tabela 4

Solubilidade e Coeficiente de Difusão do Sulfureto de Hidrogénio na Água

Temperatura °C	$10^3 H_w$ mol/(cm ³ atm)	$10^6(4H_w \sqrt{D})$ mol/(cm ² s ^{1/2} atm)	$10^5 D$ cm ² /s
20	0,115	1,685	1,34
25	0,102	1,569	1,48

Os resultados experimentais de TAMMANN e JESSEN (55) foram analisados por ARNOLD (2) que indica $D=1,41$ cm²/dia, ou seja, $1,635 \times 10^{-5}$ cm²/s, a 20°C (1).

Realizaram-se ainda outras experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em água a 20°C, mas a pressão reduzida (49,5 e 46,0 mm Hg). Os resultados experimentais obtidos estão representados na fig. 12. Estes resultados foram analisados pelo processo anterior, obtendo-se $4 H_w \sqrt{D}=1,672 \times 10^{-6}$ mol/(cm² s^{1/2} atm) ou seja $D=1,32 \times 10^{-5}$ cm²/s. Este valor, que não chega a ser 2 % inferior ao valor obtido para a mesma temperatura utilizando gás à pressão atmosférica, mostra que para aquela temperatura e pressões parciais de sulfureto de hidrogénio utilizadas, a

presença de vapor de água não cria qualquer «resistência» apreciável à transferência de massa na fase gasosa. Nestas condições é válida a hipótese de que a concentração de sulfureto de hidrogénio na superfície de separação (c^*) é igual à solubilidade do sulfureto de hidrogénio correspondente à sua pressão parcial.

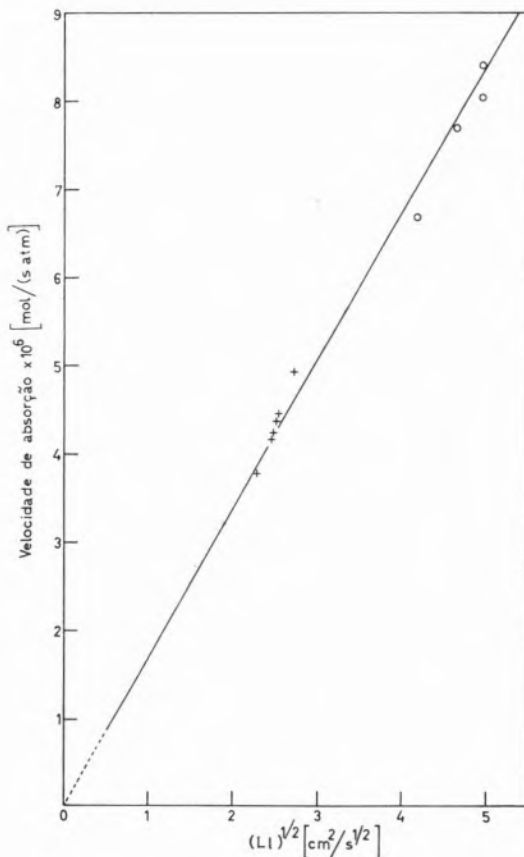


Fig. 12 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em água, a pressão reduzida, no aparelho de jacto laminar (20°C).

+ : jacto n.º 2
o : jacto n.º 7

(1) Perry e col. (43), baseando-se nos resultados de Arnold (2), indicam $D=1,61 \times 10^{-5}$ cm²/s a 25°C. Ora, se utilizarmos o valor indicado por Arnold para calcularmos D a 25°C, por aplicação da equação (59), obtemos $D=1,87 \times 10^{-5}$ cm²/s, valor que não coincide com o apresentado por Perry e col. Esta diferença deve resultar de estes autores não terem atendido às unidades do primitivo valor de D indicado por Arnold.

4.1.1.4 — Absorção com reação química

Determinaram-se velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco, 2-aminoetanol, 2,2'-iminodietanol e 1,1'-iminodipropanol-(2,2'), para vários caudais de líquido (vários tempos de contacto), pressões parciais de sulfureto de hidrogénio e concentrações de solução, a fim de verificar a validade da equação (47). As soluções eram suficientemente diluídas de modo que se podia supor que os valores de c^* e D eram os mesmos que para a água. Todas as experiências foram realizadas a 20°C. Os resultados obtidos constam das tabelas D1, D2, D3 e D4.

Os valores das velocidades médias totais de absorção, M , observados experimentalmente, expressos em mol/(s atm), foram representados gráficamente em função de $(L)^{1/2}$ para cada uma das concentrações de amina e pressão parcial de sulfureto de hidrogénio. Utilizando o método dos mínimos quadrados, determinou-se o coeficiente angular da recta que, passando pela origem, melhor satisfazia a estes resultados experimentais. O valor deste coeficiente angular — que se fez igual a $4\alpha H\sqrt{D}$ — permitiu-nos determinar o valor de α .

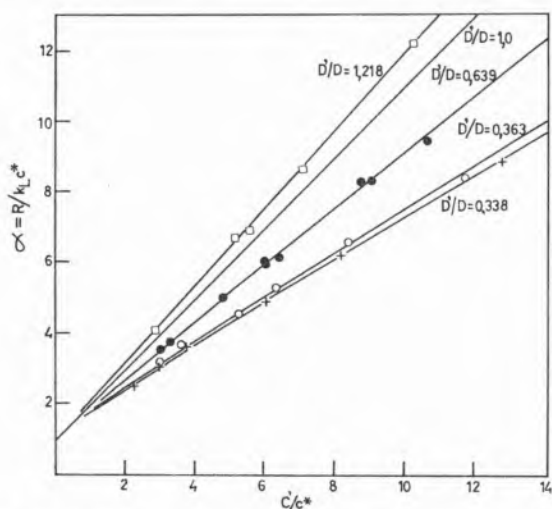


Fig. 13 — Aumento da velocidade de absorção de sulfureto de hidrogénio em relação à correspondente absorção física em função do quociente C'/c^* para soluções aquosas de:

- : amoníaco ($D'/D=1,218$)
- : 2-aminoetanol, MEA ($D'/D=0,639$)
- : 2,2'-iminodietanol, DEA ($D'/D=0,363$)
- + : 1,1'-iminodipropanol-(2,2') ($D'/D=0,338$).

Na fig. 13 representam-se gráficamente os resultados finais obtidos para α , em função de C'/c^* . Os pontos experimentais devem ficar sobre uma mesma curva definida pelas equações (22) e (23), correspondente a um determinado valor do quociente D'/D . A curva que, para uma dada amina, melhor satisfazia os resultados experimentais — e consequentemente o valor de D'/D — determinou-se procurando o valor mínimo da soma dos quadrados dos desvios. Estes cálculos foram feitos utilizando um computador digital e, para isso, houve necessidade de escrever um programa apropriado para determinar o valor de β que satisfizesse a equação (23), para valores particulares de C'/c^* e D'/D . O valor de α podia depois ser calculado por intermédio da equação (22), e finalmente determinado o desvio em relação ao valor experimental. Na tabela 5 apresentam-se os valores de D'/D assim determinados, para o amoníaco, MEA, DEA e 1,1'-iminodipropanol-(2,2'), a 20°C, juntamente com os valores de D' calculados a partir de D'/D e fazendo $D = 1,34 \times 10^{-5}$ cm²/s (20°C). Na mesma tabela apresentam-se ainda os coeficientes de difusão das aminas a 25°C, que foram calculados a partir dos mesmos valores de D'/D , admitindo que este quociente não varia com a temperatura. Os valores de D' não devem ser muito diferentes dos valores a diluição infinita.

Tabela 5

Coeficientes de difusão de aminas na água a 20°C e 25°C

	D'/D	$10^9 D'(\text{cm}^2/\text{s})$ (20°C)	$10^9 D'(\text{cm}^2/\text{s})$ (25°C)
Amoníaco	1,218	1,632	1,803
2-aminoetanol (MEA)	0,639	0,856	0,946
2,2'-iminodietanol (DEA)	0,363	0,486	0,537
1,1'-iminodipropanol-(2,2')	0,338	0,453	0,500

THOMAS e FRUZER (56) obtiveram para uma solução de MEA 0,12 M a 25°C, $D' = 10,8 \times 10^{-6}$ cm²/s. Uma extrapolação gráfica dos resultados destes autores dá para diluição infinita $D' \cong 11,0 \times 10^{-6}$ cm²/s. Este resultado é cerca de 10 % superior ao valor por nós obtido.

Para uma solução de DEA 0,42 M a 25°C os mesmos autores indicam $D' = 5,67 \times 10^{-6}$ cm²/s.

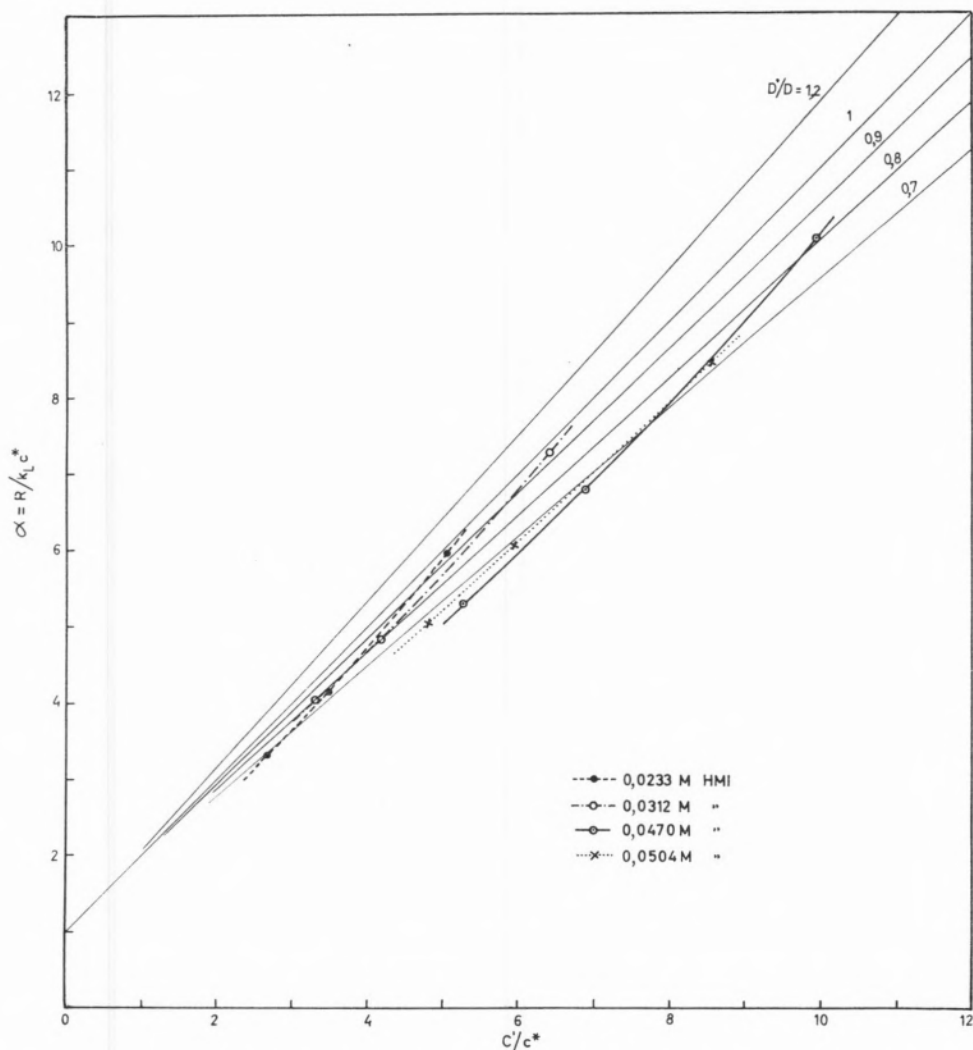


Fig. 14 — Aumento da velocidade de absorção de sulfureto de hidrogénio em relação à correspondente absorção física em função do quociente C'/c^* para soluções aquosas de per-hidroazepina (HMI).

Uma extrapolação dos seus resultados para diluição infinita permite achar $D' \cong 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, resultado que é cerca de 17 % superior ao encontrado por nós.

Para o amoníaco, as «International Critical Tables», (24) indicam que o coeficiente de difusão numa solução 1 M a 15°C é $D' = 1,77 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. A equação de Stokes-Einstein permite obter a 20°C $D' = 2,02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor é cerca de 20 % superior ao valor por nós encontrado para soluções diluídas.

Todos os valores dos coeficientes de difusão destas espécies químicas se referem a soluções com concentrações superiores às utilizadas neste trabalho.

Como as extrapolações e correcções utilizadas para fazer a comparação com os resultados aqui obtidos podem introduzir erros, e como os coeficientes de difusão podem variar com a concentração de modo imprevisível, pode dizer-se que os valores dos coeficientes de difusão obtidos neste trabalho são mais correctos que os valores obtidos para comparação.

Além das experiências já referidas, fizeram-se ainda determinações de velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio em várias soluções aquosas de per-hidroazepina (HMI). Os valores obtidos encontram-se indicados na tabela D5. Verificou-se que, para os tempos de contacto utilizados neste

trabalho, as velocidades de absorção satisfaziam à equação (47). A fig. 14 mostra a representação gráfica de $\alpha = R/k_L c^*$ em função de C'/c^* para as quatro concentrações de HMI usadas. Como se viu, para esta amina $pK_a = 11,1$ a 25°C . Por isso, nas soluções diluídas por nós utilizadas, a concentração do ião hidróxido é apreciável em comparação com a concentração de amina não hidrolisada. A velocidade com que estas soluções absorvem o sulfureto de hidrogénio será superior à velocidade com que o absorveriam se a amina não estivesse hidrolisada.

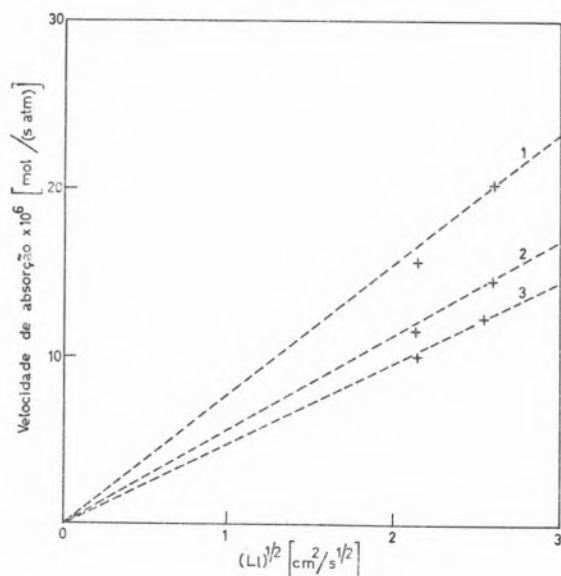


Fig. 15 — Velocidade de absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de 2,2',2''-nitrilotrietanol (TEA) 0,0278 M no aparelho de jacto laminar, em função do tempo de contacto e da pressão parcial do gás.

- 1 — pressão parcial: 31,2 mmHg
- 2 — pressão parcial: 49,1 mmHg
- 3 — pressão parcial: 67,8 mmHg

Uma vez que o grau de hidrólise da amina aumenta com a diluição das soluções, para um mesmo valor de C'/c^* e de k_L , a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio será tanto maior quanto menor for a concentração da solução. Este comportamento pode observar-se na fig. 14. Esta figura mostra ainda que para uma determinada concentração de solução, o coeficiente de difusão apa-

rente da amina é tanto maior quanto mais elevado for o valor de C'/c^* , isto é, quanto menor for a pressão parcial do sulfureto de hidrogénio. Não é estranho que assim aconteça, pois, para o mesmo tempo de contacto, quando a pressão parcial do gás diminui, diminui também o número de moles de sulfureto de hidrogénio que são absorvidas. Quando isto sucede, na região para além do plano em que se dá a reacção (região à direita do ponto $x = 2\beta\sqrt{t}$ na fig. 7), o quociente $[R_2NH]/[OH^-]$ também diminui, e o efeito da presença dos iões hidróxido torna-se mais importante.

Durante este trabalho fizeram-se ainda determinações de velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções de 2,2',2''-nitrilotrietanol (TEA), amina para a qual $pK_a = 7,77$ a 25°C .

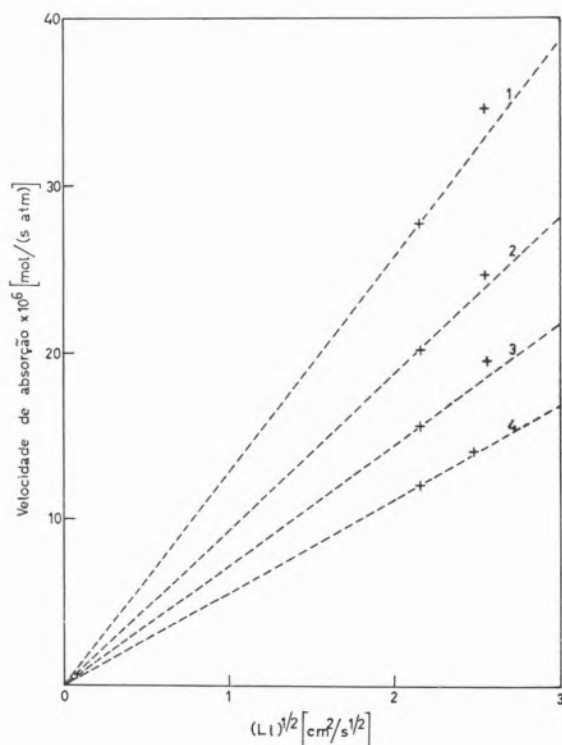


Fig. 16 — Velocidade de absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de 2,2',2''-nitrilotrietanol (TEA) 0,0506 M no aparelho de jacto laminar, em função do tempo de contacto e da pressão parcial do gás.

- 1 — pressão parcial: 29,7 mmHg
- 2 — pressão parcial: 44,3 mmHg
- 3 — pressão parcial: 59,9 mmHg
- 4 — pressão parcial: 89,2 mmHg

Como se viu, é natural esperar-se que o efeito da reacção inversa seja importante no caso desta amina. Nas figs. 15 e 16 representam-se gráficamente os valores das velocidades de absorção [expressas em mol/(s atm)] observadas experimentalmente, para várias pressões parciais de sulfureto de hidrogénio e duas concentrações de amina, em função de $(L1)^{1/2}$ — que é inversamente proporcional a \sqrt{t} . Os dois pontos experimentais obtidos para cada uma das pressões parciais de sulfureto de hidrogénio não caem sobre uma mesma recta passando pela origem. De facto, não se deveria esperar uma relação linear entre a velocidade média total de absorção e $(L1)^{1/2}$ (ou $1/\sqrt{t}$), uma vez que a reacção não se pode considerar irreversível. As figuras mostram que esta velocidade de absorção é relativamente mais elevada para menores tempos de contacto. Este comportamento era previsível, pois, neste caso, a quantidade de gás absorvido diminui. Por isso, na região entre a superfície de separação gás-líquido e a zona da reacção, a fracção de sulfureto de hidrogénio que não se encontra dissociada também diminui, diminuindo assim o efeito que a reacção inversa tem sobre a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio.

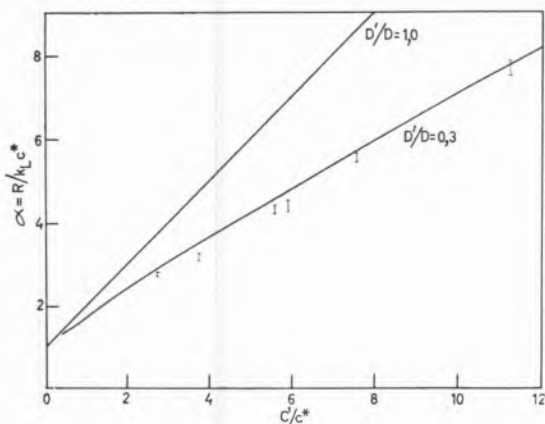


Fig. 17 — Aumento da velocidade de absorção de sulfureto de hidrogénio em relação à correspondente absorção física em função do quociente C'/c^* para soluções aquosas de 2,2'2''-nitriлотrietanol (TEA).

Na fig. 17 apresentam-se os valores de $\alpha = R/k_L c^*$ calculados a partir de cada um dos pontos experimentais admitindo reacção irreversível [equa-

ção (47)] em função de C'/c^* . Nesta figura representou-se também a curva teórica correspondente a $D'/D=0,30$. Os resultados experimentais de THOMAS e FRUZER (56) parecem indicar que para soluções diluídas o coeficiente de difusão da TEA é superior ao coeficiente de difusão da DEA. Sendo assim, e se a reacção se pudesse considerar irreversível, os resultados por nós obtidos deviam corresponder a um valor do quociente D'/D superior ao valor obtido para a DEA, isto é, 0,363. Os valores de $\alpha = R/k_L c^*$ determinados por nós experimentalmente são inferiores aos valores de $\alpha = R/k_L c^*$ correspondentes a $D'/D=0,30$. Podemos concluir, portanto, que nas condições das nossas experiências e para os fins em vista neste trabalho, a reacção entre o sulfureto de hidrogénio e a TEA não se pode considerar irreversível.

4.1.2 — Na coluna de enchimento

4.1.2.1 — Absorção física

Utilizando uma coluna de enchimento laboratorial mediram-se velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio em água, usando o gás a pressão reduzida. Os resultados obtidos foram analisados com base na equação (48), tendo-se representado gráficamente $-\ln\left(1 - \frac{M}{Lc^*}\right)$ em função de h . O coeficiente angular da linha recta obtida — que é igual a $k_L a A/L$ — foi determinado pelo método dos mínimos quadrados. Em geral, os primeiros dois pontos desta representação gráfica, que correspondem aos primeiros dois ou quatro centímetros do enchimento, situam-se abaixo desta recta e não foram tidos em consideração para o cálculo do coeficiente angular. Esta divergência dos primeiros dois pontos experimentais é devida à velocidade de absorção anormalmente elevada que se encontra nos primeiros centímetros de enchimento, tal como foi também verificado por KENNEDY (25). Todas as experiências foram realizadas a 20°C, e os resultados apresentam-se na tabela 6.

Nestas experiências a pressão parcial do sulfureto de hidrogénio foi 32,7 mm Hg para $L/A=0,146$ cm/s e 35,2 mm Hg para $L/A=0,430$ cm/s.

Tabela 6

Valores de $k_L a$ para absorção de sulfureto de hidrogénio em água a 20°C numa coluna de anéis de Raschig de 13 mm.

L (cm ³ /s)	L/A (cm/s)	10 ³ $k_L a A/L$ (cm ⁻¹)	10 ³ $k_L a$ (s ⁻¹)
12,2	0,146	2,418	3,62
36,0	0,430	1,742	7,48

4.1.2.2 — Absorção com reacção química

Utilizando a mesma coluna de enchimento, mediram-se velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco, MEA, DEA e 1,1'-iminodipropanol-(2,2'). Os caudais de líquido usados foram os mesmos que anteriormente, tendo-se realizado para cada um deles quatro ensaios, correspondendo cada um a determinada concentração de uma das quatro espécies reagentes. As soluções eram suficientemente diluídas, de modo que as suas propriedades físicas se podiam considerar constantes e iguais às da água.

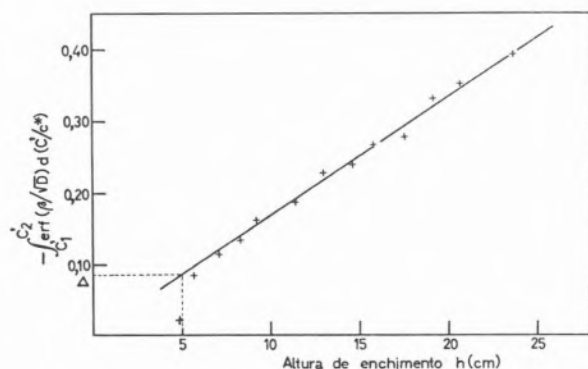


Fig. 18 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de 1,1'-iminodipropanol-(2,2') 0,0520 M na coluna de enchimento: $L=36,0$ cm³/s.

Os resultados experimentais apresentam-se nas tabelas D6, D7, D8 e D9, e foram analisados com base na equação (53). O integral que figura nesta

equação foi calculado numericamente com o auxílio de um computador, para o que se escreveu um programa apropriado. No cálculo deste integral, C'_1 tomou-se igual à concentração de amina existente à entrada da coluna, e C'_2 fez-se igual à concentração de amina correspondente a uma altura de enchimento igual a h . Os valores de D e D' utilizados foram os determinados neste trabalho.

Tabela 7

Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas a 20°C numa coluna de enchimento de anéis de Raschig de 13 mm.

a) Valores de $k_L a A/L$ obtidos a partir da representação gráfica de $-\int_{C'_1}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$ em função de h (modelos de renovação de superfície).

Espécie química	10 ³ $k_L a A/L$ (cm ⁻¹)	
	L/A=0,146 cm/s	L/A=0,430 cm/s
Amoníaco	2,081	1,760
MEA	2,115	1,661
DEA	1,937	1,679
1,1'-iminodipropanol-(2,2')	2,185	1,939

b) Coeficientes angulares da representação gráfica de $-\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$ em função de h (modelos de camada de transição e de renovação de superfície).

Espécie química	Coeficiente angular (cm ⁻¹)	
	L/A=0,146 cm/s	L/A=0,430 cm/s
Amoníaco	2,299×10 ⁻²	1,937×10 ⁻²
MEA	1,669×10 ⁻²	1,321×10 ⁻²
DEA	1,142×10 ⁻²	1,137×10 ⁻²
1,1'-iminodipropanol-(2,2')	1,241×10 ⁻²	0,9483×10 ⁻²

c) Representação gráfica em escala logarítmica da equação (60); coeficiente angular da recta obtida, n , e valor da ordenada para $D'/D=1$, λ .

L/A (cm/s)	λ (cm ⁻¹)	n
0,146	2,086×10 ⁻²	0,526
0,430	1,713×10 ⁻²	0,494

Para cada um dos ensaios representou-se gráficamente $-\int_{C_1}^{C_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$ em função de h . Tal como se esperava, os resultados mostraram que, excepto para os primeiros centímetros de enchimento, os pontos experimentais caíam sobre a mesma linha recta. A fig. 18 apresenta os resultados obtidos para um dos ensaios — correspondente a um caudal de 0,430 cm/s e a uma solução de 1,1'-iminodipropanol-(2,2') 0,052 M. Os coeficientes angulares de todas as rectas obtidas foram determinados pelo método dos mínimos quadrados. Se forem válidos os modelos de renovação de superfície, estes coeficientes angulares devem ser iguais a $k_L a A/L$ para todas as aminas. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 7.

Para se compararem os coeficientes angulares das rectas obtidas para as diversas aminas e para o mesmo valor de L , estas rectas foram deslocadas verticalmente até coincidirem no ponto correspondente a $h=5$ cm. As representações gráficas obtidas desta maneira apresentam-se nas figuras 19 e 20.

Nestas figuras, Δ , cujo valor é diferente para cada ensaio, é o valor de $-\int_{C_1}^{C_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$ correspondente a $h=5$ cm (ver fig. 18). Se forem válidos os modelos de renovação de superfície, as rectas das figs. 19 e 20 devem ser coincidentes pois, sendo as soluções diluídas, são constantes as condições de que depende a hidrodinâmica do sistema, e o valor de $k_L a$ é o mesmo para todas as aminas. As figuras mostram que, de facto, as rectas são aproximadamente coincidentes.

Utilizaram-se as equações (51) e (52) para calcular — para cada conjunto de condições experimentais — a variação da velocidade total de absorção com a altura de enchimento exposto ao gás, nos casos de serem válidos, respectivamente, os modelos de camada de transição e de renovação de superfície. Nas figs. 21 a 24 apresentam-se, juntamente com os pontos experimentais, os resultados obtidos para o conjunto de ensaios com um caudal de 0,430 cm/s. Nestas figuras representou-se gráficamente $(M-M_0)$ em função de $(h-h_0)$. M_0 é

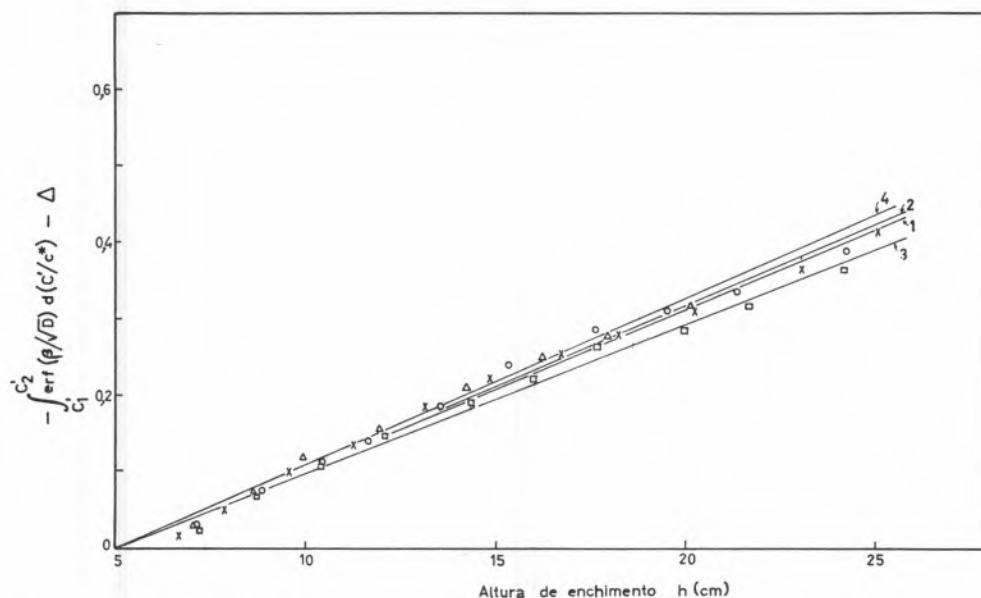


Fig. 19 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas na coluna de enchimento. Comparação dos coeficientes angulares das

representações gráficas de $-\int_{C_1}^{C_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$ em função de h . $L = 12,2 \text{ cm}^3/\text{s}$.

- × : Amoníaco 0,0488 M (1)
- : 2-aminoetanol (MEA) 0,0540 M (2)
- : 2,2'-iminodietanol (DEA) 0,0526 M (3)
- △ : 1,1'-iminodipropanol-(2,2') 0,0532 M (4)

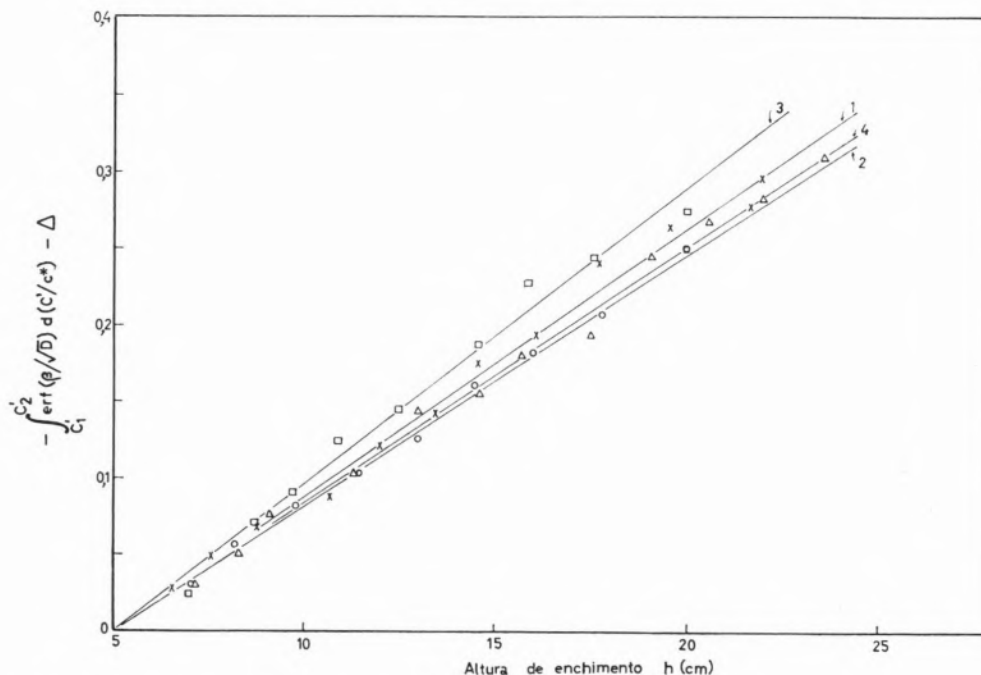


Fig. 20 — Absorção de sulfureto de hidrogênio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas na coluna de enchimento. Comparação dos coeficientes angulares das

representações gráficas de $-\int_{C'_1}^{C'_2} \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$ em função de h . $L = 36,0 \text{ cm}^3/\text{s}$

× : Amoníaco 0,0432 M (1)

○ : 2-aminoetanol (MEA) 0,0494 M (2)

□ : 2,2'-iminodietanol (DEA) 0,0578 M (3)

△ : 1,1'-iminodipropanol-(2,2') 0,0520 M (4)

o valor experimental da velocidade de absorção quando a altura de enchimento exposto ao gás é h_0 . h_0 é a mais baixa altura de enchimento correspondente aos pontos utilizados para a determinação do coeficiente angular da recta obtida ao representar-se gráficamente em função de h

$-\int_{C'_1}^{C'_2} \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$ (geralmente o terceiro ponto experimental).

No caso dos modelos de renovação de superfície, a velocidade de absorção foi calculada utilizando a relação aproximada (39); no entanto, os erros cometidos não são superiores a 5%. Se necessário, seria possível utilizar para o cálculo destas velocidades de absorção a solução completa, calculando numéricamente o integral da equação (53). As figs. 21 a 24 mostram que os resultados experimentais estão praticamente de acordo com as previsões baseadas nos modelos de renovação de superfície.

Para se poder usar a representação gráfica do integral da equação (53) em função de h , como meio de discernir entre a validade dos modelos de renovação de superfície e de camada de transição, é conveniente comparar as representações gráficas das figs. 19 e 20 com as que se obteriam para as diferentes aminas, admitindo ser válido o modelo de camada de transição. Utilizando os valores da velocidade de absorção, que se verificariam nesta hipótese, calculou-se o valor

de $-\int_{C'_{10}}^{C'_2} \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$ (onde C'_{10}

é a concentração de reagente existente à altura h_0), o qual se representou gráficamente em função de $(h - h_0)$. A fig. 25 mostra os valores obtidos para $L/A = 0,430 \text{ cm}^3/\text{s}$. Os coeficientes angulares das rectas desta figura podem ser comparados com os das rectas da fig. 20, obtidos a partir dos resultados experimentais. Esta comparação mostra claramente

que no primeiro caso a variação dos coeficientes angulares é superior à variação no segundo caso. Isto indica ainda que os modelos de renovação de superfície constituem uma melhor representação do processo de absorção que o modelo de camada de transição.

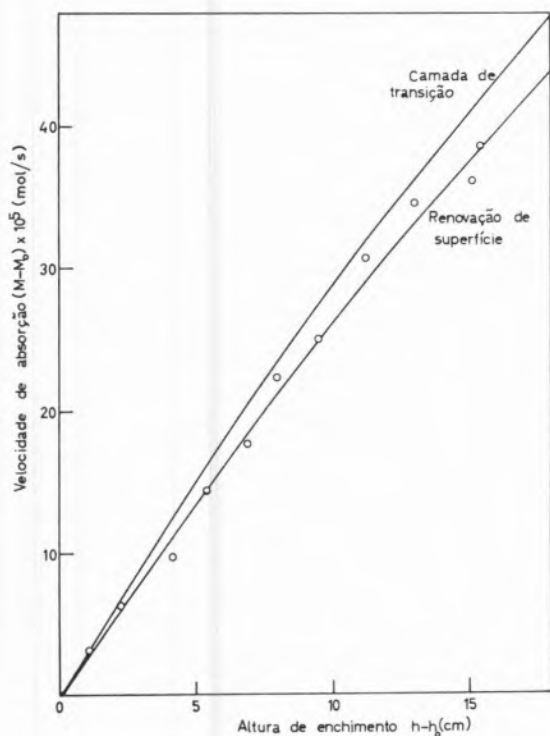


Fig. 21 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de amoníaco 0,0432 M na coluna de enchimento: $L=36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$. Comparação da variação experimental da velocidade de absorção com a altura de enchimento, com a variação prevista pelos modelos teóricos.

Tem ainda interesse notar que os resultados na fig. 25 caem praticamente sobre uma mesma recta. O facto de se obter para o modelo de camada de transição uma linha recta (tal como se deveria obter para os modelos de renovação de superfície) e o facto de a equação (52) para os modelos de renovação de superfície ser formalmente idêntica à equação (51) para o modelo de camada de transição, mostra que a relação aproximada (39) introduzida na equação (52) é suficientemente precisa na região de valores de C'/c^* e D'/D usados neste trabalho.

Calculou-se ainda o valor de $-\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$ correspondente aos pontos experimentais.

Os resultados obtidos para cada um dos ensaios foram depois representados gráficamente em função de h . Esta representação deve dar origem a uma linha recta, tanto no caso em que é válido o modelo de camada de transição, como nos casos em que são válidos os modelos de renovação de superfície (quando se puder utilizar a relação aproximada (39), como no presente estudo). Os coeficientes angulares destas linhas rectas devem ser iguais a $\frac{k_L a A}{L} \frac{D'}{D}$ se for válido o modelo de

camada de transição, e iguais a $\frac{k_L a A}{L} \sqrt{\frac{D'}{D}}$ se forem válidos os modelos de renovação de superfície. A fig. 26 mostra uma das representações gráficas obtidas — respeitante ao mesmo ensaio a que se refere a fig. 18. Estas representações deram origem, para todos os ensaios, a linhas rectas, cujos coeficientes angulares (determinados pelo método dos mínimos quadrados) se apresentam na tabela 7.

Se for Σ a variável utilizada para designar estes coeficientes angulares, tem-se

$$\Sigma = \lambda (D'/D)^n \quad (60)$$

em que λ é igual a $k_L a A/L$, e n é igual a 1,0 ou 0,5 consoante for válido o modelo de camada de transição ou qualquer dos modelos de renovação de superfície, respectivamente. Por isso, a representação gráfica dos valores de Σ em função de D'/D , em escala logarítmica, deve conduzir à obtenção de uma recta de coeficiente angular igual a n . As fig. 27 e 28 — referentes a cada um dos valores de L/A utilizados — mostram as representações obtidas, juntamente com as rectas que melhor satisfazem os pontos experimentais, determinadas pelo método dos mínimos quadrados. Na tabela 7 apresentam-se os valores de n e λ que foram obtidos. Os valores de λ podem ser comparados com os valores de $k_L a A/L$ determinados através das experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em água (tabela 6), verificando-se que existe

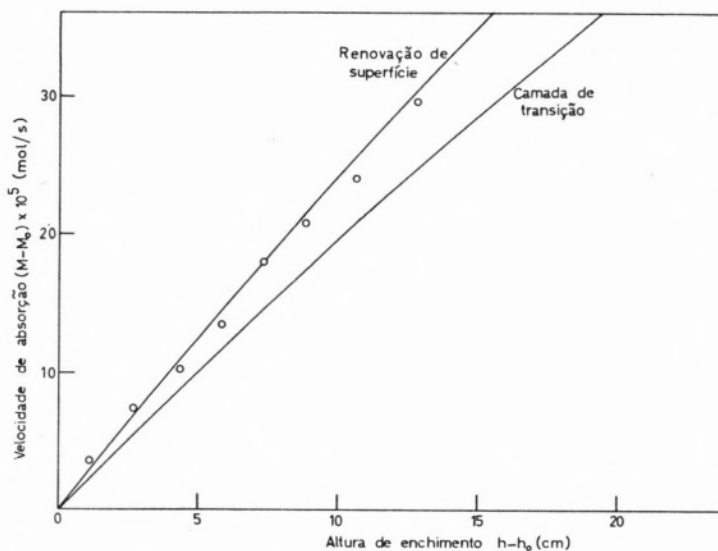


Fig. 22 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de 2-aminoetanol (MEA) 0,0494 M na coluna de enchimento; $L=36,0$ cm²/s. Comparação da variação experimental da velocidade de absorção com a altura de enchimento, com a variação prevista pelos modelos teóricos.

boa concordância entre estes valores. O valor de n é muito próximo de 0,5. Uma análise dos resultados mostrou que os valores de n não são estatisticamente diferentes de 0,5, mas que o são de

1,0. Isto mostra que os modelos de renovação de superfície, e não o modelo de camada de transição, devem ser os utilizados para o cálculo de velocidades de absorção em colunas de enchimento.

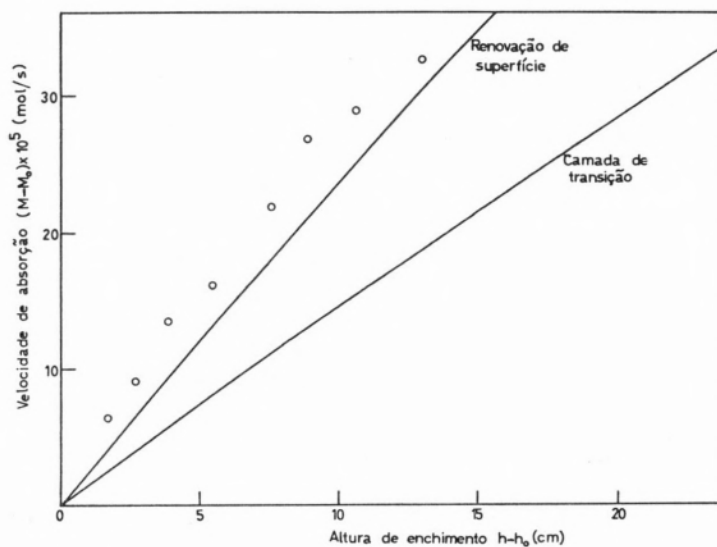


Fig. 23 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de 2,2'-iminodietanol (DEA) 0,0578 M na coluna de enchimento; $L=36,0$ cm²/s. Comparação da variação experimental da velocidade de absorção com a altura de enchimento, com a variação prevista pelos modelos teóricos.

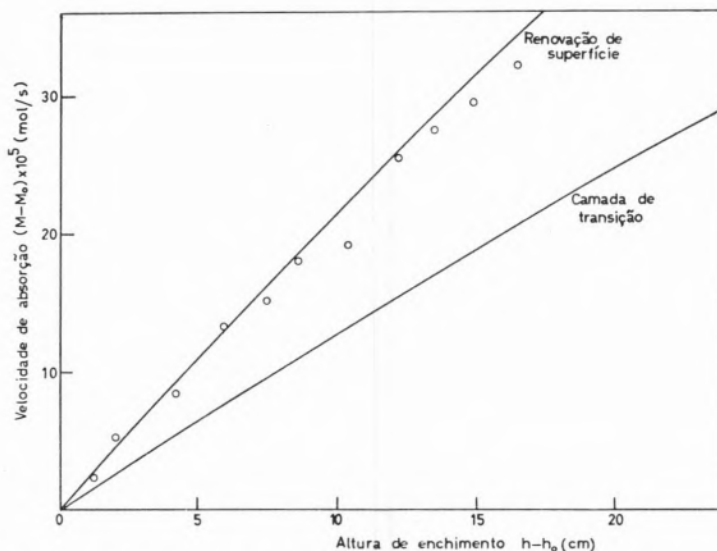


Fig. 24 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de 1,1'-iminodipropanol-(2,2') 0,0520 M na coluna de enchimento; $L=36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$. Comparação da variação experimental da velocidade de absorção com altura de enchimento, com a variação prevista pelos modelos teóricos.

4.1.2.3 — Distribuição irregular de líquido

Como é sabido, em certas circunstâncias, o líquido que corre sobre os elementos do material de enchimento tende a distribuir-se irregularmente dando-se uma segregação junto às paredes da coluna. No entanto, MANNFORD DOBLE (37) mostrou que, no caso de uma coluna de 10,3 cm de diâmetro contendo anéis de Raschig de 13 mm, esta distribuição irregular de líquido não era importante, se a altura do enchimento fosse inferior a três vezes o diâmetro da coluna. Como nas nossas experiências a altura de enchimento nunca excedeu 2,5 vezes o diâmetro da coluna, podemos concluir que este efeito não teve qualquer influência sobre os resultados aqui obtidos.

4.1.2.4 — Dispersão longitudinal na fase líquida

Como se disse, as equações que serviram de base à análise dos resultados obtidos, foram estabelecidas partindo da hipótese de que a dispersão ou efeito de mistura no sentido longitudinal era desprezável. STEMERDING (53) verificou que, numa coluna de anéis de Raschig de 13 mm, para caudais de água (por unidade de secção recta) entre

0,2 e 1 cm/s, o coeficiente aparente de difusão longitudinal, D_1 , era praticamente independente do

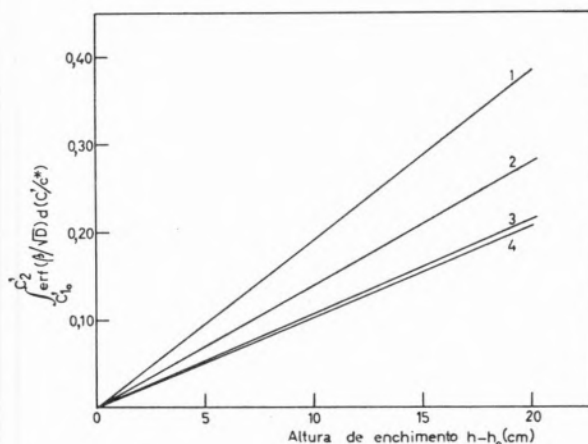


Fig. 25 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas na coluna de enchimento; $L=36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$. Representação gráfica de

$$\int_{C'_{10}}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$$

calculado admitindo ser válido o modelo de camada de transição em função da altura de enchimento.

- 1 : amoníaco 0,0432 M
- 2 : 2-aminoetanol (MEA) 0,0494 M
- 3 : 2,2'-iminodietanol (DEA) 0,0578 M
- 4 : 1,1'-iminodipropanol-(2,2') 0,0520 M

caudal de água, e dependia apenas do caudal de gás. Quando este caudal era nulo, D_1 era aproximadamente $6 \text{ cm}^2/\text{s}$. Se suposermos que a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio é proporcional à concentração de amina (o que é aproximadamente verdade), o efeito da dispersão longitudinal sobre a velocidade de absorção pode ser determinado a partir de diagramas apresenta-

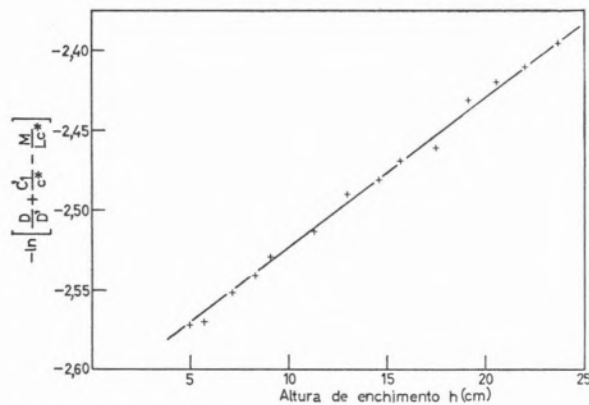


Fig. 26 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de 1,1'-iminodipropanol-(2,2') 0,0520 M na coluna de enchimento; $L=36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$.

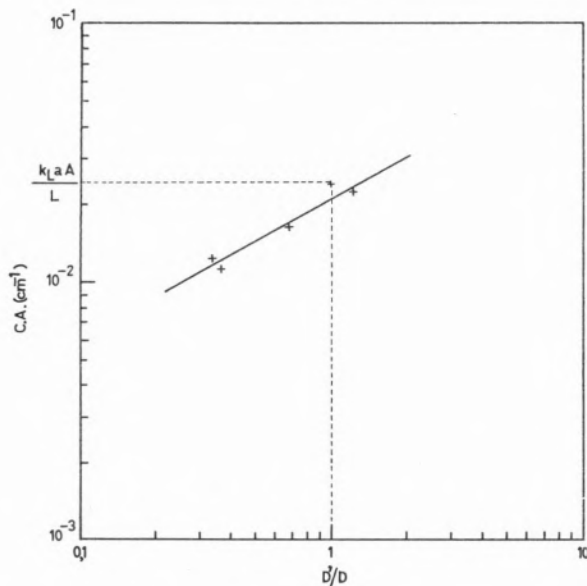


Fig. 27 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas na coluna de enchimento; relação entre as velocidades de absorção e o quociente D'/D . $L=12,2 \text{ cm}^2/\text{s}$.

dos por LEVENSPIEL (32) e por KRAMERS e WESTERTEP (31). Ele depende do valor da quantidade $D_1 f/Uh$, em que f é a fracção do volume da coluna ocupado por líquido, e $U=L/A$ é o caudal de líquido por unidade de secção recta da coluna.

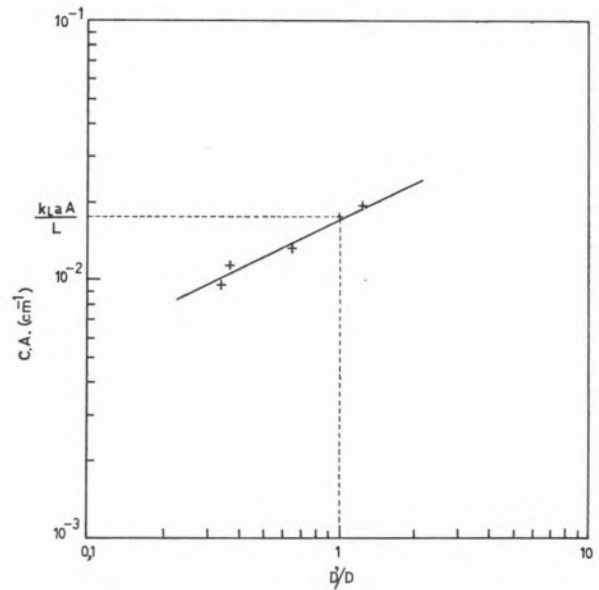


Fig. 28 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas na coluna de enchimento; relação entre as velocidades de absorção e o quociente D'/D . $L=36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Os valores de f foram determinados a partir dos resultados de MANNFORD DOBLE (37) e indicam-se na tabela 8. O efeito da dispersão longitudinal sobre o comportamento da coluna depende da fracção de amina que reage com o sulfureto de hidrogénio. Nas nossas experiências esta fracção nunca excedeu 40%. Os referidos diagramas mostram-nos, então, que o efeito da dispersão longitudinal sobre a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio é absolutamente desprezável.

Tabela 8

Dispersão longitudinal na coluna de enchimento ($h=25 \text{ cm}$) (20°C)

$L \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$U \text{ (cm/s)}$	f	$D_1 f/Uh$
12,2	0,146	0,065	0,0107
36,0	0,460	0,094	0,0051

4.1.3 — No vaso de agitação

4.1.3.1 — Absorção física

Mediram-se velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio (não diluído) em água, para três velocidades de rotação do agitador. Os resultados obtidos foram analisados por meio da equação (54), permitindo determinar o valor de k_L para cada uma destas três velocidades. Não se encontrou qualquer variação significativa do valor de k_L com o caudal de líquido que atravessava o vaso de agitação, mantendo-se constantes as condições hidrodinâmicas do sistema para cada valor da velocidade do agitador. Os valores obtidos apresentam-se na tabela 9.

Tabela 9

Valores de k_L para absorção de sulfureto de hidrogénio em água a 20°C no vaso de agitação

Velocidade do agitador rot./min.	$k_L A$ (cm ² /s)	10 ³ k_L (cm/s)
60	0,241	3,08
90	0,388	4,96
120	0,781	9,97

4.1.3.2 — Absorção com reacção química

Para cada uma das três velocidades de rotação do agitador utilizadas nas experiências de absorção física, mediram-se as velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco, MEA, DEA e 1,1'-iminodipropanol-(2,2'). Em geral, utilizaram-se duas concentrações de cada uma destas espécies químicas, realizando-se as medições para dois valores do caudal de líquido, L, através do vaso de agitação (5,0 e 10,0 cm³/s). Os resultados obtidos apresentam-se nas tabelas D10, D11, D12 e D13.

Para cada velocidade de agitação representou-se graficamente

$$\left[\frac{M}{c^*} \left/ \left(\frac{D}{D'} + \frac{C_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right) \right. \right]$$

em função de D'/D em escala logarítmica (figs. 29, 30 e 31). Estas figuras mostram ainda as rectas que melhor satisfazem os pontos experimentais. Estas

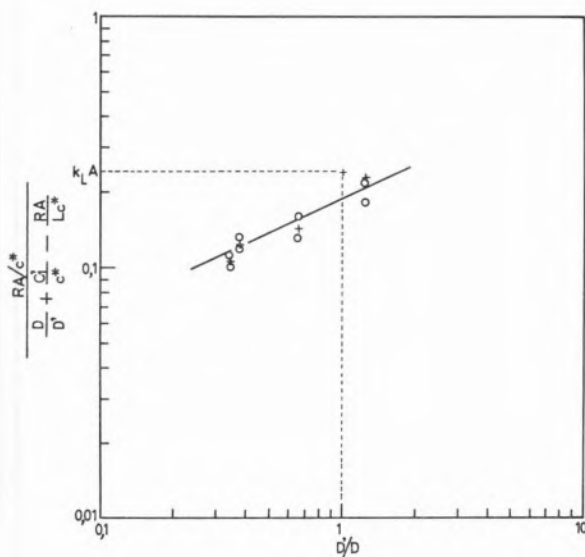


Fig. 29 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas no vaso de agitação; relação entre as velocidades de absorção e o quociente D'/D . 60 rot./min.
+ : $L=5 \text{ cm}^2/\text{s}$
o : $L=10 \text{ cm}^2/\text{s}$

rectas foram determinadas pelo método dos mínimos quadrados. Na tabela 10 apresentam-se os valores do coeficiente angular destas rectas, n , e de λ' (ordenada correspondente a $D'/D=1$), para cada uma das três velocidades de agitação. λ' deve ser igual a $k_L A$, e n igual a 0,5 se forem válidos os modelos de renovação de superfície, ou igual a 1,0 se for válido o modelo de camada de transição.

Tabela 10

Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas a 20°C no vaso de agitação. Representação gráfica em escala logarítmica de $\left[\frac{M}{c^*} \left/ \left(\frac{D}{D'} + \frac{C_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right) \right. \right]$ em função de D'/D ; coeficiente angular da recta obtida, n , e valor da ordenada para $D'/D=1, \lambda'$

Velocidade de agitação rot./min.	λ' (cm ⁻¹)	n
60	0,188	0,45
90	0,319	0,49
120	0,587	0,45

O desvio de λ' em relação aos valores de $k_L A$ determinados a partir das experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em água é, em

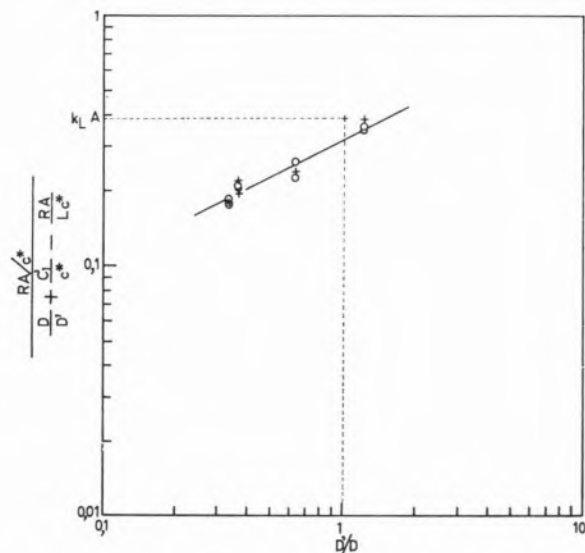


Fig. 30 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas no vaso de agitação; relação entre as velocidades de absorção e o quociente D'/D . 90 rot./min.
 + : $L = 5 \text{ cm}^2/\text{s}$
 ○ : $L = 10 \text{ cm}^2/\text{s}$

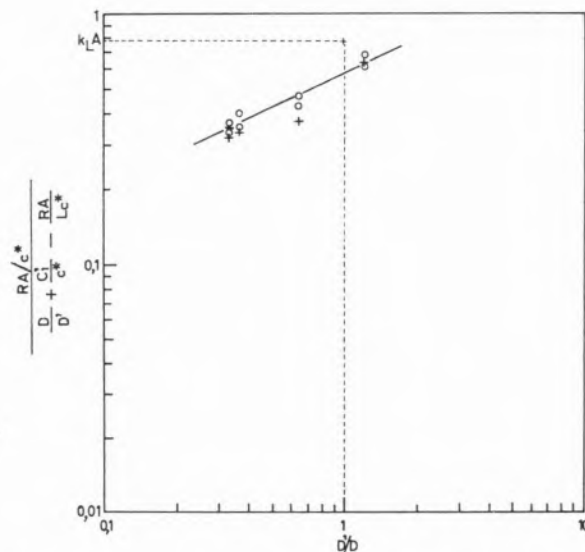


Fig. 31 — Absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e várias aminas no vaso de agitação; relação entre as velocidades de absorção e o quociente D'/D . 120 rot./min.
 + : $L = 5 \text{ cm}^2/\text{s}$
 ○ : $L = 10 \text{ cm}^2/\text{s}$

média, aproximadamente 20%. O valor de n é cerca de 0,5 para as três velocidades de rotação do agitador utilizadas. Uma análise dos resultados mostrou que os valores de n encontrados não são estatisticamente diferentes de 0,5. Por outro lado, achou-se que a possibilidade de que o valor de n fosse em cada um dos casos igual à unidade era inferior a um em dois mil. Estes resultados permitem concluir que os modelos de renovação de superfície devem ser os utilizados para determinar velocidades de absorção no vaso de agitação.

4.2 — ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS NO APARELHO DE JACTO LAMINAR

Utilizando o aparelho de jacto laminar mediram-se velocidades de absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de 1-aminopropanol-(2) a 20°C e a várias pressões parciais de dióxido de carbono. O tempo de contacto foi praticamente constante para todas estas experiências e aproximadamente igual a 30×10^{-3} segundo. Os resultados obtidos, expressos em $\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ s atm})$, apresentam-se nas figs. 32, 33 e 34.

Utilizando a solução numérica da teoria da penetração para absorção acompanhada de reacção química de segunda ordem obtida por BRIAN e col. (4), foi possível calcular as velocidades de absorção de dióxido de carbono nas várias soluções de aminas, que se deveriam observar nas condições das experiências aqui relatadas, se para elas fosse aplicável a teoria da penetração para absorção acompanhada de reacção química de segunda ordem. As velocidades de absorção assim calculadas apresentam-se nas figs. 32, 33 e 34, bem como a velocidade de absorção de dióxido de carbono que se obteria se condições correspondentes a reacção de pseudo-primeira ordem [ver equação (58)] fossem satisfeitas em todas as experiências.

Admitiu-se que a solubilidade do dióxido de carbono nas soluções de amina era igual à sua solubilidade na água. À temperatura de 20°C esta é igual a $3,84 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \text{ atm})$ (35). A partir dos valores apresentados por SHARMA (48) da constante de velocidade para a reacção de segunda ordem entre dióxido de carbono e 1-aminopropanol-(2) a diferentes temperaturas, calculou-se o seu

valor à temperatura de 20°C, tendo-se encontrado 4750 dm³/(mol s). Tomou-se para valor do coeficiente de difusão do dióxido de carbono na água a 20°C o valor $1,69 \times 10^{-5}$ cm²/s (40), e o coeficiente de difusão do 1-aminopropanol-(2) foi calculado pelo método de WILKE e CHANG (64). Os coeficientes de difusão do dióxido de carbono nas soluções de amina foram calculados com base na equação (59).

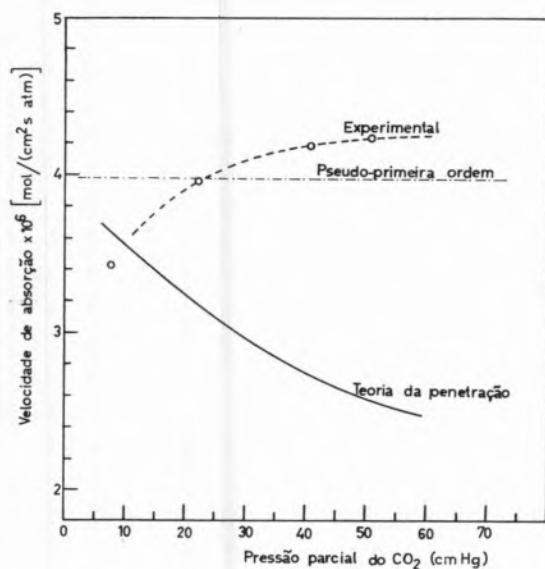


Fig. 32 — Velocidade de absorção de dióxido de carbono em solução aquosa de 1-aminopropanol-(2) 0,131 M no aparelho de jacto laminar, em função da pressão parcial do gás. Tempo de contacto: $30,8 \times 10^{-3}$ s. Comparação entre valores experimentais da velocidade de absorção e os previstos pela teoria da penetração.

Comparando os resultados experimentais com as velocidades de absorção calculadas admitindo ser válida a teoria da penetração, vê-se que aqueles são superiores a estas, o que sugere nitidamente que se estabelecem correntes de convecção na solução de amina quando esta absorve dióxido de carbono. O afastamento da velocidade de absorção do gás em relação à prevista pela teoria da penetração é tanto maior quanto mais elevada for a pressão parcial do dióxido de carbono. Algumas das velocidades de absorção observadas experimentalmente são superiores às correspondentes ao caso em que é válida a equação (58), isto é, em

que a reacção é de pseudo-primeira ordem e se verifica a condição (57). Esta circunstância é, possivelmente, devida ao facto de as correntes de convecção darem origem a um valor de k_L suficientemente elevado, para que a quantidade de dióxido de carbono existente em solução não seja desprezável em relação à quantidade total deste gás que foi absorvida. Analiticamente isto traduz-se pelo facto de, por exemplo, na equação (56), k_L^2 não

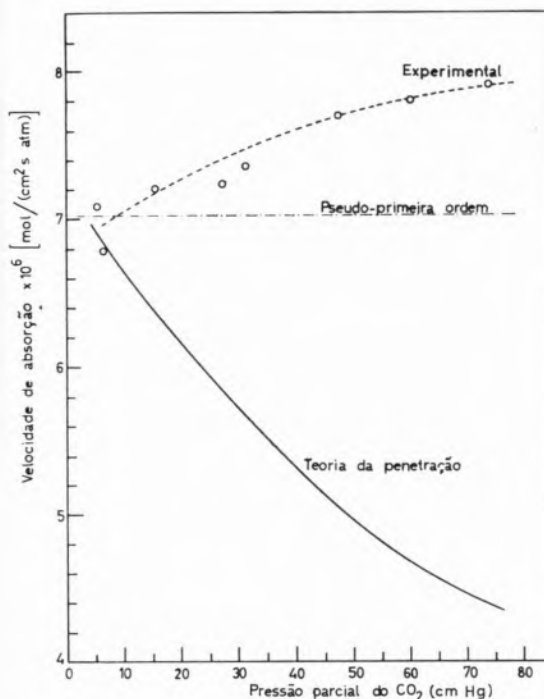


Fig. 33 — Velocidade de absorção de dióxido de carbono em solução aquosa de 1-aminopropanol-(2) 0,480 M no aparelho de jacto laminar, em função da pressão parcial do gás. Tempo de contacto: $31,0 \times 10^{-3}$ s. Comparação entre valores experimentais da velocidade de absorção e os previstos pela teoria da penetração.

poder ser desprezado em face de $D k_2 C'$. Para analisar este comportamento, determinaram-se os valores de k_L que fariam com que as velocidades de absorção de dióxido de carbono à pressão atmosférica fossem iguais às previstas admitindo ser válida a equação (56) — e, portanto, o modelo de renovação de superfície de Danckwerts. Estes valores de k_L foram comparados com os valores de k_L previstos pela teoria da penetração (os quais

estão relacionados com o tempo de contacto por meio da equação (55)), determinando-se o aumento que sofre o coeficiente de transferência de massa devido às correntes de convecção. Para a solução de 1-aminopropanol-(2) 0,970 M esse aumento foi de 5,0 vezes, e para as soluções 0,480 M e 0,131 M o aumento de k_L foi respectivamente de 3,9 e 1,6 vezes. Estes resultados mostram que a turbulência criada durante a absorção do dióxido de carbono é tanto maior quanto mais elevada for a concentração de amina em solução.

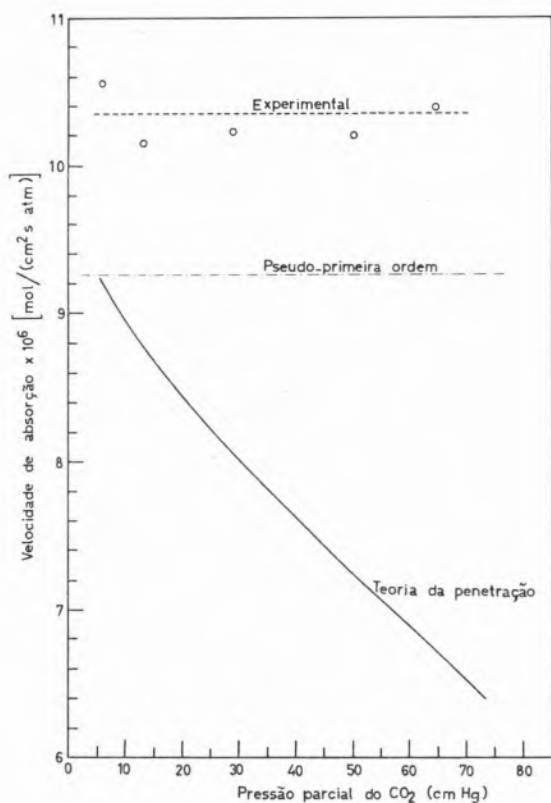


Fig. 34 — Velocidade de absorção de dióxido de carbono em solução aquosa de 1-aminopropanol-(2) 0,970 M no aparelho de jacto laminar, em função da pressão parcial do gás. Tempo de contacto: $27,3 \times 10^{-3}$ s. Comparação entre valores experimentais da velocidade de absorção e os previstos pela teoria da penetração.

Como a concentração dos produtos da reacção entre o dióxido de carbono e a amina aumenta à medida que sobe a pressão parcial do gás e a concentração de amina (10), pode dizer-se que os

resultados aqui obtidos não contradizem a possibilidade de o aumento da tensão superficial durante a absorção e a formação de correntes de convecção ser devida à presença dos produtos da reacção (electrólitos) na superfície do líquido.

4.3 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das experiências realizadas durante esta investigação mostraram que, em determinadas condições, a teoria da penetração para absorção acompanhada de reacção química irreversível «instantânea» pode aplicar-se à absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas em aparelho de jacto laminar. As condições a verificar para que essa aplicação seja possível são: primeiro, que a fracção de amina hidrolisada seja muito pequena e segundo, que o efeito da reversibilidade da reacção não seja apreciável; a presença do ião sulfureto é em geral desprezável. Para que a primeira condição se verifique torna-se necessário que o valor de pK_a da amina não seja demasiado elevado, enquanto que para que se verifique a segunda condição é necessário que $C'/Kc^* \ll 1$, o que exige que o valor de pK_a não seja demasiadamente pequeno. Por isso, para que aquela teoria possa ser aplicável, apenas podem ser utilizadas aminas com valores de pK_a entre determinados limites. Para a gama de valores de C' e c^* que houve conveniência em utilizar durante este estudo, verificou-se que o amoníaco, e a MEA, DEA e 1,1'-iminodipropanol-(2,2') satisfaziam estas condições. Tal como era de prever, e foi confirmado pelos resultados experimentais, o efeito da reacção inversa não podia ser desprezado para a TEA, enquanto que a hidrólise da amina era importante no caso da HMI, devido ao valor demasiado elevado de pK_a . No entanto, no caso desta amina seria possível satisfazer aquelas duas condições desde que a sua concentração atingisse um determinado valor, superior ao aqui utilizado. Porém, nestas condições, além das incertezas quanto aos valores da solubilidade e do coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio, não seria possível fazer a comparação entre os resultados obtidos na coluna de enchimento e no vaso de agitação para as diferentes aminas, da maneira simples como aqui foi feita, por o coeficiente de

transferência de massa não se poder supor independente da amina utilizada.

O facto de a teoria da penetração para absorção acompanhada de reacção química irreversível «instantânea» poder ser aplicada à absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas em aparelho de jacto laminar permite a determinação do coeficiente de difusão destas aminas. No decorrer desta investigação determinaram-se coeficientes de difusão na água da MEA, DEA e 1,1'-iminodipropanol-(2,2'), e ainda do amoníaco. Poder-se-ia ter determinado coeficientes de difusão de outras aminas, desde que as condições referidas fossem satisfeitas. No entanto, os coeficientes de difusão das espécies químicas utilizadas cobriram uma gama de valores suficientemente larga para que fosse possível absorver sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas dessas espécies químicas num modelo laboratorial de coluna de enchimento e num vaso de agitação, em condições tais que as velocidades de absorção previstas pelos modelos de renovação de superfície e de camada de transição fossem nitidamente diferentes umas das outras. Além disto, foi possível estudar qual destes dois modelos melhor representava o processo de absorção, através da simples dependência entre a velocidade de absorção e o coeficiente de difusão das espécies reagentes existentes inicialmente em solução. Os resultados mostraram inequivocamente que o modelo de renovação de superfície deve ser o modelo a utilizar tanto para a coluna de enchimento como para o vaso de agitação.

DANCKWERTS e GILLHAM (12) mostraram que o vaso de agitação utilizado neste trabalho podia ser usado para prever com suficiente precisão os efeitos de reacções químicas sobre a velocidade de absorção numa coluna de enchimento, em casos em que o efeito da reacção química sobre a velocidade de absorção previsto pelos modelos de camada de transição e de renovação de superfície era o mesmo. Os resultados da investigação aqui relatada mostram que o processo de absorção é descrito, no vaso de agitação e na coluna de enchimento, pelo modelo de renovação de superfície. Por isso, podemos dizer que o vaso de agitação pode ainda ser usado como um modelo para prever o comportamento de uma coluna de enchimento nos casos em que o modelo de renovação de superfície prevê efeitos de reacção química sobre as

velocidades de absorção nitidamente diferentes dos previstos pelo modelo de camada de transição. Casos deste tipo, de grande importância prática, encontram-se, por exemplo, quando dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio são absorvidos por soluções aquosas de DEA. Por outro lado, se, para efeitos de projecto, se pretender utilizar um determinado modelo laboratorial para simular o comportamento de uma coluna de enchimento, o processo de absorção neste modelo laboratorial deve ser descrito pelo modelo de renovação de superfície.

A particular importância da validade dos modelos de renovação de superfície resulta da circunstância de, supondo aplicável uma determinada função de distribuição de idades, $\psi(t)$, ser possível calcular a velocidade de absorção de um gás em determinadas soluções, por unidade de área de uma coluna de enchimento, desde que se meçam velocidades de absorção em regime não-permanente desse gás nessas mesmas soluções — por exemplo, num aparelho de jacto laminar. Assim, muito embora a simples teoria da penetração para absorção acompanhada de reacção química irreversível «instantânea» não pudesse ser aqui aplicável à absorção do sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de TEA e HMI no aparelho de jacto laminar, é ainda possível calcular as velocidades de absorção daquele mesmo gás em soluções destas aminas numa coluna de enchimento, desde que se meçam velocidades de absorção em regime não-permanente no aparelho de jacto laminar, e se conheça a função de distribuição de idades para a coluna e caudal de líquido a utilizar.

Em relação aos resultados obtidos com a coluna de enchimento convém salientar o facto de a re-

presentação gráfica de $-\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$

em função de h dar efectivamente origem a uma linha recta, tal como seria de esperar se fosse válido qualquer dos modelos de camada de transição ou de renovação de superfície. Isto mostra a utilidade destes modelos na análise do processo de absorção e mostra ainda que as hipóteses introduzidas ao determinar a variação da velocidade de absorção total com a altura de enchimento exposto ao gás eram válidas — o que, de resto,

tinha em parte sido verificado independentemente.

Os coeficientes de difusão das aminas necessários para a investigação aqui descrita poderiam ser mais facilmente determinados, se o valor do quociente C'/c^* fosse suficientemente elevado, para que a velocidade de absorção fosse independente do coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio (48). Devido às limitações dos valores de C' e c^* e à existência de uma reacção inversa, não foi possível realizar essa determinação nestas condições, embora, como se disse, aqueles coeficientes de difusão tenham podido ser determinados a partir dos resultados de experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas dessas aminas no aparelho de jacto laminar, mas em circunstâncias diversas. No entanto, essa determinação dos coeficientes de difusão só foi possível por não se ter verificado durante estas experiências de absorção o aparecimento de quaisquer correntes de convecção como as que são observadas quando dióxido de carbono é absorvido em soluções de aminas naquele mesmo aparelho. De facto, verificou-se que neste caso a teoria da penetração deixa de ser aplicável, quando se sabe ela ser válida para absorção puramente física. O efeito destas correntes de convecção, que é tanto mais importante quanto maior for a concentração da amina e a pressão parcial do gás, é suficiente para que se verifiquem condições tais que a reacção entre o dióxido de carbono e a amina se apresente como uma reacção de pseudo-primeira ordem, em casos em que seria de esperar uma diminuição apreciável da concentração de amina junto da superfície do líquido. Pensa-se que a formação destas correntes de convecção durante a absorção é devida à existência de diferenças de tensão superficial entre elementos da superfície do líquido que estiveram em contacto com o gás durante diferentes intervalos de tempo. Nas experiências com sulfureto de hidrogénio não se verificou a existência de quaisquer correntes de con-

vecção. Na realidade, a situação existente quando o sulfureto de hidrogénio é absorvido em soluções aquosas de aminas é diferente da existente quando o gás absorvido é o dióxido de carbono. No primeiro caso, a concentração dos produtos da reacção na superfície atinge, durante a absorção, um valor constante instantaneamente e é independente do tempo de contacto. No segundo caso, a concentração dos produtos da reacção vai aumentando à medida que aumenta o tempo de contacto entre o gás e o líquido. De qualquer modo, como o aparecimento de correntes de convecção pode afectar apreciavelmente a velocidade de absorção, torna-se importante em estudos como este, e para a conveniente interpretação dos resultados, determinar se existem correntes deste tipo para cada conjunto particular de condições experimentais.

ABSTRACT

It was verified that under certain conditions the absorption of hydrogen sulphide into aqueous solutions of amines in a laminar jet may be described by the penetration theory for absorption accompanied by «instantaneous» irreversible reaction. The diffusivities of hydrogen sulphide and various amines in water were measured in the course of the work. Hydrogen sulphide was absorbed into aqueous solutions of amines in a packed column and in a stirred vessel in order to see whether the results could best be represented by the film model or the surface-renewal models. This system provides a good test because of the widely varying diffusivities of the amines. The results unequivocally support surface-renewal. Carbon dioxide was absorbed into aqueous solutions of amines in a laminar jet and it was verified that the absorption rate is substantially higher than that predicted by the penetration theory. This enhancement of the rate of absorption which appears to be due to convection currents set up during the process of absorption is greater at higher concentrations of amine and partial pressures of carbon dioxide.

ACTUALIDADES

«TERRAS RARAS» NÃO SÃO TÃO RARAS NA TERRA

Para um leigo em Química, a designação Terras Raras poderia significar elementos raros na Terra. Há todavia, e nomeadamente, na parte sólida da crosta terrestre, outros elementos ainda mais raros, cuja distribuição parece ser bastante similar em todo o sistema solar. E entre os elementos raros na Terra, podem incluir-se os metais nobres, como ouro e platina.

Também não se devem confundir os elementos ou metais raros com os que existem com certa abundância, mas que são de difícil obtenção, por se encontrarem por exemplo muito «diluídos». Há muito ouro no mar, mas a sua recolha seria muito dispendiosa. O urânio, por exemplo, tão ambi-

cionado, encontra-se em quantidade cinco vezes inferior ao chumbo, elemento vulgar e de extracção fácil; além disto, a Terra esconde mercúrio, elemento que não é considerado como raro, em quantidade 200 vezes menor do que o chumbo e, portanto, 40 vezes menos frequente do que o urânio.

É surpreendente que a platina exista em quantidade dupla da do ouro, mas são raros, de facto, o ósmio e o irídio, com tanta aplicação técnica e dos quais se encontra apenas 0,1 mg em média, por tonelada de material da crosta terrestre.

Quanto às Terras Raras, pròpriamente ditas, como o didímio, o hólmio ou érbio, mesmo os químicos poderão estranhar que a sua frequência seja dez mil vezes superior à do vulgar estanho!

Realmente raros são alguns gases *nobres* do grupo 0 da tábuca periódica e, mais ainda, certos radio-elementos naturais. Dos primeiros, a atmosfera contém ainda 1 % de árgon, mas de xenon, muito mais pesado, mil litros de ar apenas escondem 0,1 ml. Fazendo as respectivas contas para a crosta terrestre com a espessura de 100 km, este número significa que, em uma tonelada de minério, existe menos de meio miligrama de xenon, sendo este pouco mais frequente que o ouro. A dificuldade na obtenção deste elemento está na extracção do gás, muito mais diluído do que aquele metal nobre.

Os rádio-elementos naturais são muito mais raros. O rádio encontra-se em quantidade 3 milhões de vezes inferior à do urânio e, por conseguinte, o ouro é 300 vezes mais frequente do que o rádio, sendo o seu preço ainda superior ao que corresponde a esta proporção. E o rádio vai emanando o radão em quantidade 100 mil vezes «inferior»!

Admite-se hoje que alguns dos rádio-elementos artificiais obtidos recentemente se podem identificar na natureza. No Instituto de Geoquímica de Bamberg, cientistas alemães julgam ter encontrado⁽¹⁾ no minério Gadolinite vestígios de Prometeu, mas em concentração de 10^{-12} % ou seja com uma raridade que ultrapassa a do ouro 1000 biliões de vezes.

KURT JACOBSON

(1) Segundo um artigo publicado por W. Braumbek em Deutscher Forschungsdienst (14.Maio.1971).

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

REUNIÕES INTERNACIONAIS

4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY

Geneva, 6 a 16 de Setembro de 1971

Esta conferência foi organizada, em conjunto, pelas Nações Unidas e Agência Internacional de Energia Atômica. O programa, foi o seguinte:

Nuclear power and special applications

Energy resources and requirements:

- Survey of world energy demand and resources up to the year 2000;
- Projected role of nuclear energy in meeting future energy needs.

Current status of nuclear power plants in operation:

- Performance of nuclear power plants;
- Techniques for costing nuclear power plants and recent cost trends;
- Review of safety aspects of nuclear power plants.

Current and future development in power reactors:

- Optimum integration of nuclear power plants in electrical networks as a means of lowering the cost of delivered power: current experience and future developments;
- Developments in breeder and advanced converter reactors including long-term development prospects for fission reactor systems;

- Prospects of small-and medium-power reactors;
- Nuclear energy for desalination and agro-industrial complexes.

Advanced and special applications:

- Utilisation for research reactors and their role in stimulating nuclear technology in developing countries;
- Advanced research uses of reactors and accelerators, and applications in energy conversion;
- Applications of nuclear exposures for civil engineering and mineral resources development;
- Special applications of nuclear energy;
- Status and prospects of controlled thermonuclear reactions.

Nuclear fuels, cycles and materials

Fuels, materials and services:

- Uranium and thorium resources, supply, demand and costs;
- Integrated planning of nuclear industry; anticipated demand for and supply of enriched uranium, plutonium and heavy water, as well as reprocessing services;
- Review of fuel fabrication processes and costs;
- Experience with fuel reprocessing plants; improved techniques for reprocessing;
- Developments in isotope enrichment techniques and trends in costs for enrichment services;
- Review of developments in fuel materials technology.

Fuel cycles:

- Uranium-plutonium fuel cycle for thermal and fast reactors;
- Developments in the thorium fuel cycle;
- Practical aspects of nuclear fuel management for electric power utilities.

Radiation effects:

- Effects of radiation on reactor fuels, fuel materials and assemblies;
- Radiation damage to the internals and structural materials of reactors other than fuel assemblies.

Health, safety and legal aspects of nuclear energy

Health physics and radiation protection.
Review of developments in radioactive waste management.
Environmental effects and public acceptance.
Legislative, insurance and regulatory aspects.
Applications of isotopes and radiation.

Applications in food and agriculture:

- Nuclear methods of increasing food production;
- Nuclear methods of reducing food losses.

Applications in the life sciences:

- Medical applications: techniques and use in diagnosis, therapy and research, including dosimetric aspects;
- Radiation biology: studies of cell function radiation microbiology and biosphere resources.

Use in applied sciences and technology

Industry: study, investigation and development of resources. Production and application of transuranium and super-heavy isotopes.

International and administrative aspects of nuclear energy

Safeguards:

- Safeguards systems analysis and safeguards objectives;
- Safeguards techniques and instrumentation;
- Nuclear materials accounting systems.

Organisational and co-operative aspects:

- Organisations of national atomic energy commissions and their relationship with bodies and institutions;
- International co-operation in nuclear projects and exchange of information.

Aspects of nuclear technology of particular interest for developing countries:

Impact of nuclear technology in developing countries; Financing of nuclear projects in developing countries; Education and training of scientists and technicians; public information.

CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAIS SOBRE MATERIAIS COMPÓSITOS DE HOJE E DE AMANHÃ

Lião, 22 a 24 de Setembro de 1971

A indústria moderna tem necessidade, cada vez maior, de materiais novos, sobretudo de materiais produzidos com características definidas previamente, para fins específicos. É provável que se passe em breve à utilização extensiva de materiais fabricados à medida das necessidades, única possibilidade de permitir o prosseguimento do progresso excepcional que se prevê nos transportes, embalagens, construção, mobiliário, objectos domésticos, etc. Isto será possível com o desenvolvimento dos materiais chamados «compósitos» em que os elementos que os constituem são convenientemente agrupados numa escala que vai da molécula (copolímeros) à estrutura macroscópica (sandwiches metalo-plásticas, materiais armados, etc). Reconhecendo a necessidade de se aperfeiçoarem os conhecimentos sobre o assunto, a Association Nationale de la

Recherche Technique organizou um Congresso Internacional sobre materiais «compósitos» e uma exposição internacional sobre as suas aplicações.

Com este Congresso pretendeu-se apreciar a situação actual da investigação, progressos feitos e evolução prevista para os materiais «compósitos».

A Exposição, que se realizou simultaneamente com o Congresso, foi consagrada às aplicações dos materiais «compósitos» e à materialização dos conhecimentos adquiridos.

Secretaria:

A. N. R. T.
44, rue Copernic
75 - Paris 16^e — França

CONFERÊNCIA SOBRE CONTROLE DA POLUIÇÃO DA ÁGUA

Bucareste, 27 de Setembro a 1 de Outubro de 1971

Patrocinadores: World Health Organization.

Secretaria:

Mr. G. Ponghis
Chief Environment Health
WHO Regional Office
8, Scherfigsvej,
DK-2100, Copenhague — Dinamarca

PROCESSOS DE EXTRACÇÃO POR SOLVENTES

Bradford, Inglaterra, 1 a 5 de Novembro de 1971

Este curso foi organizado pela Universidade de Bradford e teve como propósito actualizar os engenheiros químicos sobre o assunto em epígrafe e também apresentar as aplicações técnicas da extracção por solventes aos diplomados noutras especialidades.

Para mais informações dirigir-se a:

Prof. C. Hanson, Schools of Chemical Engineering,
University of Bradford, Bradford BD7 1DP — Inglaterra

SCANDINAVIAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING E EXPOSIÇÃO KEM-TEK 2

Copenhaga, 2 a 4 de Novembro de 1971

Esta manifestação foi a 108.^a da Federação Europeia de Engenharia Química, organizada pelas Sociedades de Química da Dinamarca, Finlândia, Noruega e Suécia.

O Congresso foi organizado com o fim de congregar esforços de todos os países intervenientes, de forma a poderem progredir mais rapidamente no campo da Engenharia Química, fazendo com que nele sejam estudados e discutidos todos os tipos de problemas.

Os organizadores do Congresso, tendo concluído que chegará o momento de resolver os problemas de poluição, escolheram como tema «O desenvolvimento da indústria química com especial incidência na poluição do ar e água».

Simultaneamente com o Congresso efectuou-se uma exposição dedicada aos processos de combate à poluição, a KEM-TEK 2.

Realizou-se uma reunião especial da Swedish Society of Chemical Engineers no dia 1 de Novembro, integrada no programa do Congresso, na qual foram tratados problemas gerais industriais.

Também se realizou, nessa mesma data, uma reunião organizada pela Secção de Química da Danish Society of Engineers, com o título: «Topical Environment Conditions».

Secretaria:

Bella Centret

Hvidkildevvej 64

DK-2400 — Copenhagen NV — Dinamarca

PROGRAMA DE FEIRAS E EXPOSIÇÕES EM BASILEIA PARA 1972

Além da 56.^a Feira das Indústrias Suíças, que se realiza de 15 a 25 de Abril, o programa de 1972 compreende várias exposições e feiras, cuja lista damos a seguir:

12-2-72 — IFM 72

3^e Foire Internationale de la Manutention

19-3-72 — KAM

Foire Suisse d'Art et d'Antiquités

25-4-72 — 56^e Foire Suisse d'Echantillons

3-6-72 — Exposition Internationale du Fil Métallique

10-6-72 — SWISSPACK 72

2^e Salon International de l'emballage

22-6-72 — ART 3'72

Salon International d'art

5-9-72 — INTERFEREX 72

7^e Salon International Spécialisé en Quincaillerie, Outillage et Arts Ménagers

12-9-72 — SURFACE 72

3^e Salon International des Traitements de Surfaces

1-10-72 — HITFAIR

Foire pour les Jeunes

21-10-72 — NUCLEX 72

3^e Foire Internationale des Industries Nucléaires

É de salientar que, a partir de 1972, o sector da construção da Feira das Indústrias Suíça será, depois dos sectores de brinquedos e campismo, o terceiro grupo autorizado a apresentar produtos de fabrico não suíço. Este facto faz deste sector uma feira especializada, oferecendo aos visitantes uma possibilidade de estudar ofertas completas e obter conselhos preciosos.

8.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE A QUÍMICA DOS PRODUTOS NATURAIS

Nova Deli, 6 a 12 de Fevereiro de 1972

Este Simpósio deveu-se a mais uma iniciativa da I. U. P. A. C. e foi dedicado, principalmente, aos seguintes temas:

A — Alcalóides

B — Polifenólicos

C — Terpenoides e Esteroides

D — Macromoléculas de Interesse Biológico (Proteínas, Peptidos, Ácidos Nucleicos, etc.)

E — Carbohidratos, Lípidos e Substâncias relacionadas

F — Outros temas relacionados com a Química dos Produtos Naturais, incluindo Métodos Físicos de Determinação de Estrutura.

As dez conferências plenárias realizadas por conhecidos cientistas, serão publicadas na «Pure and Applied Chemistry», jornal oficial da I.U.P.A.C.

Toda a correspondência deverá ser enviada a:

Professor S. Rangaswami,

Secretary, Symposium Committee

8th IUPAC Symposium,

Indian National Science Academy,

Bahadur Shah Zafar Marg,

New Delhi 1 — India

APPLICATIONS OF AUGER SPECTROSCOPY

Londres, 23 de Fevereiro de 1972

Patrocinadores: Vacuum and Thin Films and Surfaces Groups, Electronics Group, the Institute of Physics

Secretaria:

The Meetings Officer

The Institute of Physics

47 Belgrade Sq.

London S. W. 1. — Inglaterra

REUNIÃO INTERNACIONAL SOBRE O ESTUDO DA ÁGUA

Estrasburgo, Março de 1972

Patrocinadores: Conseil de l'Europe Université Louis Pasteur, Strasbourg

Secretaria:

Prof. J. Tricart,

Centre de Géographie Appliquée

43, rue Goethe, 67 — Strasbourg — França

SCINTILLATION
AND SEMICONDUCTOR COUNTER

Simpósio e Exposições

Washington, 1 a 3 de Março de 1972

Patrocinadores: Group of Nuclear Science, Institute of Electrical and Electronics Engineers; US Atomic Energy Commission; National Bureau of Standards

Secretaria:

Mr. D. C. Cook
US Naval Research Laboratory,
Code 7640,
Washington, D. C. 20 390 — U. S. A.

23.^a CONFERÊNCIA DE PITTSBURGH SOBRE
QUÍMICA ANALÍTICA E ESPECTROSCOPIA
APLICADA E EXPOSIÇÃO

Cleveland, Ohio, 6 a 10 de Março de 1972

Patrocinadores: Society for Analytical Chemists of Pittsburgh;
Spectroscopy Society of Pittsburgh

Secretaria:

Dr. E. S. Hodge,
Society for Analytical Chemists of Pittsburgh
c/ o Mellon Institute
4440 Fifth Ave.
Pittsburgh, Pa. 15 213 — U. S. A.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL
SOBRE TECNOLOGIA DE ALTA TENSÃO

Munich, 9 a 14 de Março de 1972

Tópicos: Aplicações de alta tensão em física de alta energia,
física dos plasmas, electro-medicina, microscopia electrónica,
etc.

Patrocinadores: Power Engineering Society, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Verband Deutscher Elektroniker.

Secretaria:

Int. Symposium Hochspannungstechnik
c/ o VDE-Bezirksverein Sübdayern,
Arnulfstr. 205
8 Munich 19 — Alemanha

11.^a DIDACTA

Feira Europeia de Material Didáctico — 1972

Integrada na organização da Feira de Hannover, que teve lugar de 14 a 18 de Março de 1972, espera-se que a 11.^a DIDACTA ocupará uma área de 32 000 m², com cerca de 700 expositores.

Apresentou-se amplo o programa dos expositores, com produtos para ensino especializado, aparelhos audio-visuais e aparelhos didácticos, tal como para equipamentos escolares, além de livros de ensino, programas de ensino impressos e material para o ensino de ciências físico-naturais, tal como para o ensino em escolas elementares, escolas primárias e escolas particulares.

Exposição do Centro de Estudos

Sob o tema geral «Inovação através da técnica do ensino», houve uma exposição funcional na 11.^a DIDACTA, que apresentou as funções didácticas dos métodos técnicos e que introduziu a realização de objectivos do ensino por intermédio dos métodos audio-visuais.

REUNIÃO INTERNACIONAL
SOBRE HIDROGÉNIO EM METAIS

Jülich (Alemanha), 20 a 24 de Março de 1972

Assuntos a tratar: Termodinâmica e estrutura, difusão, propriedades electrónicas, disseminação de neutrões, NMR aspectos tecnológicos.

Patrocinadores: Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie; Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich.

Secretaria:

Dr. J. Vökl,
Institut für Festkörperforschung der KFA,
Postfach 365, D-517 Jülich — Alemanha

REUNIÃO SOBRE FÍSICA DA BAIXA TEMPERATURA

Freudenstadt (Alemanha), 6 a 8 de Abril de 1972

Patrocinadores: Division of Low Temperature Physics, European Physical Society .

Secretaria:

Prof. Dr. W. Klose
Institut für Festkörperphysik,
University of Saarland
D-66 Saarbrücken — Alemanha

PUBLICAÇÕES

REDUÇÃO DE EFEITOS DA POLUIÇÃO

Nos próximos três anos, a sociedade Du Pont deverá despende mais de 9 milhões de contos, nos Estados Unidos, na redução de efeitos da poluição do ar e da água. Cerca de metade desta verba destina-se à construção de equipamentos para diminuição dos efeitos da poluição nas fábricas e laboratórios da empresa e a outra metade à exploração e manutenção da aparelhagem existente e das novas instalações de tratamento.

O equipamento, actualmente em serviço, destinado a controlar a poluição nas instalações desta sociedade, nos Estados Unidos, representa um investimento superior a 5 milhões de contos, realizado nos últimos anos. Esta verba não inclui os trabalhos de investigação levados a efeito com o fim de diminuir os riscos da poluição, nem as despesas afectas à substituição de antigas instalações por material mais aperfeiçoado.

O ritmo de crescimento das despesas efectuadas com a finalidade de conservação do ambiente cresce com uma cadência tal que elas se aproximam, já hoje, do total de despesas anuais da Sociedade com o seu programa de construção nos anos 50. Por isso estas despesas se tornam parte integrante dos encargos anuais, da mesma forma que os salários ou os abonos, as matérias primas ou as outras despesas, influenciando o equilíbrio orçamental a ponto de não poderem ser compensadas por um aumento de preços ou uma melhoria de rendimento.

Das verbas agora atribuídas, cerca de 60 % destinam-se a controlar a poluição da água por instalações de tratamento biológico e à montagem de equipamentos de neutralização e de instalações para destruição de resíduos; cerca de 40 % destinam-se à luta contra a poluição do ar pela instalação de purificadores, de filtros, de reactores e de outra aparelhagem de tratamento.

THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SURFACE COATINGS

The process of surface coating involves the deposition of a layer of one material on to another. Such a definition embraces a wide variety of technologies, based in a number of different scientific disciplines, which have grown up to meet specific problems in particular industries. For example, the process of sputter-deposition grew from physics through the electronics industry as a means of depositing thin films of metals, semiconductors and ceramics, but it is now finding increasing application

in engineering industries generally, for coating of mechanical components. Similarly, arc plasma spraying was developed in the metals industry as a means of coating bearings and the like; it is now being explored as a means of producing thick films for electronics applications. The coating of metals with plastic films for corrosion protection draws on organic and inorganic chemistry and has grown into a considerable technology applicable in a wide variety of industries.

The interchange of ideas, problems, applications, etc. between people working with different surface coating techniques does not, unfortunately, take place to any great extent; specialised techniques are therefore being developed in isolation from each other. This is largely because of the different disciplines and different industries in which the techniques are used.

It is considered that there would be real value in bringing together scientists and technologists from all the various fields of application to discuss the basic science of each technique and to explore its applications and limitations. Such a meeting is being sponsored by NATO and is being held at Imperial College, London, from April 9th-14th, 1972. The meeting will be interdisciplinary and will link basic science and technology. It will give the participants a clear understanding of the fundamentals of all the modern coating processes and, by a process of cross-fertilization, should provide them with new ideas for application in their own fields of interest. The meeting should be of interest both to academic and industrial participants who are interested in basic deposition techniques and in their application.

If you are interested in this meeting and would like further information please write, indicating your main field of interest, to Dr. B. Chapman at the Imperial College of Science and Technology, Department of Electrical Engineering, Exhibition Road, London, SW7 2BT.

USES OF CYCLOTRONS IN CHEMISTRY, METALLURGY AND BIOLOGY

Em seguimento à 5.^a Conferência Internacional sobre o Ciclotrão, a UKAEA decidiu organizar uma reunião dedicada às utilizações do ciclotrão, que nos sectores fora da física nuclear se apresentam cada vez mais vastas.

As conferências proferidas na reunião foram agora publicadas em livro, com o título acima indicado, incluindo também as discussões e críticas que suscitaram.

O texto contém, igualmente, importantes ilustrações e referências.

O livro é editado por C. B. Amphlett, PhD, DSc, Chemistry Division, AERE, Harwell, Berks, tem 410 páginas e custa £12.50.

