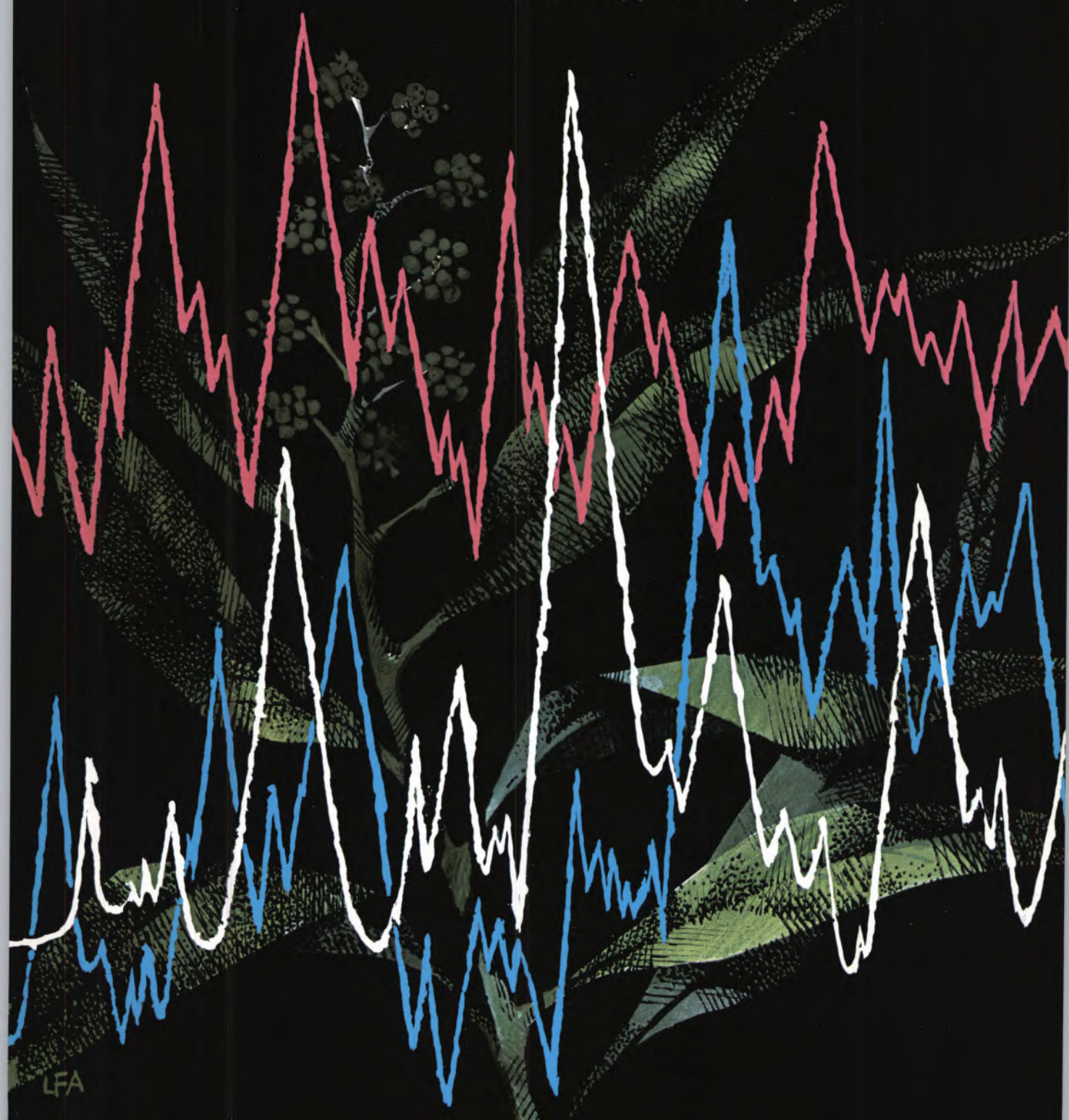




REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

RPTQAT 14(4) 193-256 (1972)



índice

J. SIMÕES REDINHA
PALMIRA F. P. PIRES FERREIRA

193 ADSORÇÃO DO IÃO COBALTO
DE SOLUÇÕES AQUOSAS
PELOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO

S. J. FORMOSINHO

201 A TUNNEL EFFECT MODEL
FOR RADIATIONLESS TRANSITIONS
IN AROMATIC MOLECULES

J. LOPES DA SILVA

208 STRUCTURE DE LA TRACE DES PARTICULES IONISANTES
POUR L'ÉTUDE DE LA RADIOLUMINESCENCE
DES MILIEUX ORGANIQUES AROMATIQUES CONDENSÉS

M. ALVES DA SILVA

220 DEGRADAÇÃO AMINOLÍTICA
DO POLI-(TEREFTALATO-DE-ETILENO)
I — ESTUDO CINÉTICO
DA ACÇÃO DA BENZILAMINA SOBRE O POLÍMERO

ALFREDO P. GOUVEIA
MARIA GABRIELA S. FIGUEIREDO
ABÍLIO M. SILVA
A. J. A. DE GOUVEIA

230 ESTUDO
DO ÓLEO ESSENCIAL
DE HETEROPYXIS NATALENSIS HARV

BEATRIZ REIS MACHADO
MARIA JOSÉ DIAS CARNEIRO

239 O ÁCIDO TRICLORO-ACÉTICO
NO ESTUDO DAS PROTEÍNAS DO LEITE E DERIVADOS

KURT JACOBSON

Actualidades
247 PRÉMIO NOBEL 1973

Noticiário e Informações

248 UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
249 FEDERAÇÃO DAS SOCIEDADES EUROPEIAS DE QUÍMICA
253 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE CORROSÃO
253 REUNIÕES INTERNACIONAIS

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

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
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)
Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Gravuras, composição e impressão
Capa e arranjo gráfico

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

ADSORÇÃO DO IÃO COBALTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS PELOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO

REDINHA, J. Simões, FERREIRA, Palmira F. P. Pires
Rev. Port. Quím., **14**, 193 (1972) (em português)

Estudou-se a adsorção do ião cobalto de soluções aquosas contendo amoníaco por hidróxidos de alumínio recentemente preparados e envelhecidos, em vários valores de pH. A capacidade de adsorção é elevada para os dois hidróxidos sendo maior para os hidróxidos recentes do que para os envelhecidos, sendo no entanto para qualquer deles muito superior à da alumina α . Os resultados levam à conclusão de que o Co(II) é adsorvido pelos hidróxidos de alumínio na forma de complexos com NH_3 , admitindo-se que a ligação dos complexos com os grupos OH da superfície tenha lugar através do NH_3 da esfera de coordenação do catião. A energia de Gibbs correspondente à adsorção das formas complexadas calculada a partir das isotérmicas de adsorção é igual a $-10,9 \text{ KJM}^{-1}$.

A TUNNEL EFFECT MODEL FOR RADIATIONLESS TRANSITIONS IN AROMATIC MOLECULES (UM MODELO DE EFEITO TÚNEL PARA AS TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS EM MOLÉCULAS AROMÁTICAS)

FORMOSINHO, S. J.
Rev. Port. Quím., **14**, 201 (1972) (em inglês)

Apresenta-se uma nova teoria para as transições não-radiativas em moléculas aromáticas, baseada na possibilidade de tais processos ocorrerem por um efeito túnel dos modos de vibração C-H. O modelo apresentado está em bom acordo com vários dados experimentais.

STRUCTURE DE LA TRACE DES PARTICULES IONISANTES POUR L'ÉTUDE DE LA RADIOLUMINESCENCE DES MILIEUX ORGANIQUES AROMATIQUES CONDENSÉS (MODELO DE TRAÇO DE PARTÍCULAS IONIZANTES PARA O ESTUDO DE RENDIMENTOS DE RADIOLUMINESCÊNCIA DE MEIOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS CONDENSADOS)

SILVA, J. Lopes da
Rev. Port. Quím., **14**, 208 (1972) (em francês)

Apresenta-se um modelo de traço das partículas ionizantes em meios orgânicos aromáticos condensados. Na elaboração do modelo têm-se em consideração os conhecimentos actuais sobre a natureza e evolução das actividades primárias produzidas pela irradiação. Considera-se que estas activaões se distribuem no meio, segundo três tipos de regiões: o traço, os «blobs» e os «spurs». Deduzem-se ainda as expressões que definem a quantidade de energia da partícula primária que é transmitida a cada uma destas regiões. Os valores de alguns dos parâmetros que aparecem nas fórmulas apresentadas, são por sua vez discutidos.

resumos

DEGRADAÇÃO AMINOLÍTICA DO POLI-(TEREFTALATO-DE-ETILENO). I — ESTUDO CINÉTICO DA ACÇÃO DA BENZILAMINA SOBRE O POLÍMERO

SILVA, M. Alves da
Rev. Port. Quím., **14**, 220 (1972) (em português)

Fez-se um estudo do ataque do poli-(tereftalato-de-etileno) pela benzilamina, a diversas temperaturas, determinando-se a velocidade de cisão das ligações do polímero e a evolução do grau de polimerização médio numérico durante o ataque aminolítico. Interpretam-se os resultados com base na estrutura, parte amorfa, parte cristalina do polímero.

ESTUDO DO ÓLEO ESSENCIAL DA HETEROPYXIS NATALENSIS HARV.

GOUVEIA, Alfredo P., FIGUEIREDO, Maria Gabriela S., SILVA, Abílio M., GOUVEIA, A. J. A. de
Rev. Port. Quím., **14**, 230 (1972) (em português)

Folhas secas e moídas de Heteropyxis natalensis Harv. foram destiladas por arrasto de vapor. O estudo analítico fez-se por cromatografia em fase gasosa. Por este método e ainda por espectrofotometria I. V. e espectrografia de massa identificaram-se os seguintes componentes: α -pineno, benzaldeído, β -pineno limoneno, lineol, óxido de linalol, linalol, α -terpineol, geraniol, nerol, cinamato de metilo, sesquiterpeno PM = 204, cariofileno, β -selineno, nerolidol, ledol (?), fialato de butilo e palmitato de metilo.

O ÁCIDO TRICLORO-ACÉTICO NO ESTUDO DAS PROTEÍNAS DO LEITE E DERIVADOS

MACHADO, Beatriz Reis, CARNEIRO, Maria José Dias
Rev. Port. Quím., **14**, 239 (1972) (em português)

Comparam-se as percentagens de azoto solúvel e o índice de tirosina nos extractos tricloro-acéticos a 4 por cento e a 12 por cento, obtidos com coalhadas, queijos frescos e curados, de proveniência laboratorial e artesanal (Serra e Serpa). As colheitas de amostra para análise realizaram-se 1h após a coagulação do leite, 1h após a salga (queijos experimentais), decorridos 3 a 5 dias (queijos regionais) e 1 a 7 meses de cura. Evidenciou-se também a fracção resultante do excedente obtido com a concentração a 4 por cento e discutiu-se o seu significado.

ADSORÇÃO DO IÃO COBALTO DE SOLUÇÕES
AQUOSAS PELOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO
(*ADSORPTION DE L'ION COBALTE DE SOLUTIONS
AQUEUSES PAR HYDROXYDES D'ALUMINIUM*)

REDINHA, J. Simões, FERREIRA, Palmira F. P. Pires
Rev. Port. Quím., **14**, 193 (1972) (en portugais)

On a étudié l'adsorption de l'ion Co de solutions aqueuses contenant amonion par hydroxydes d'aluminium récemment préparés et vieillis, en plusieurs valeurs de pH. La capacité d'adsorption est élevée pour les deux hydroxydes, soyant cependant pour n'importe quel beaucoup supérieur à celle de l'alumine α . Les résultats mènent à la conclusion que le Co(II) est adsorvé par les hydroxydes d'aluminium sous forme de complexes avec NH_3 admettant que la liaison des complexes avec les groupes OH de la surface aie place à travers le NH_3 , de la sphère de coordination du cation. L'énergie de Gibbs qui correspond à l'adsorption des formes complexées calculée a partir des isothermes d'adsorption est de $10,9 \text{ KJM}^{-1}$.

A TUNNEL EFFECT MODEL FOR RADIATIONLESS
TRANSITIONS IN AROMATIC MOLECULES (*UN
MODÈLE D'EFFECT TUNNEL POUR LES TRANSITIONS
NON-RADIATIVES DES HYDROCARBURES AROMA-
TIQUES*)

FORMOSINHO, S. J.
Rev. Port. Quím., **14**, 201 (1972) (en anglais)

Les transitions non-radiatives des molécules aromatiques sont interprétées pour un mécanisme d'effect tunnel dans les surfaces de potentiel des vibrations C-H. Les resultats de la théorie sont d'accord avec les données experimentaux.

STRUCTURE DE LA TRACE DES PARTICULES IONI-
SANTES POUR L'ÉTUDE DE LA RADIOLUMINES-
CENCE DES MILIEUX ORGANIQUES AROMATIQUES
CONDENSÉS

SILVA, J. Lopes da
Rev. Port. Quím., **14**, 208 (1972) (en français)

On présente un modèle de la trace des particules ionisantes dans des substances organiques condensés. A cet égard on tient compte de la nature et de l'évolution des activations primaires créées par l'irradiation. Dans le milieu on considère trois types de régions, la trace, les blobs et les spurs, parmi lesquelles se distribuent les excitations. Les formules donnant les fractions de l'énergie transmise par le corpuscule primaire à chacune de ces régions, sont déduites. Les valeurs de certains paramètres qui interviennent dans ces expressions sont enfin discutées.

résumés

DEGRADAÇÃO AMINOLÍTICA DO POLI-(TEREFTA-
LATO-DE-ETILENO). I — ESTUDO CINÉTICO DA
ACÇÃO DA BENZILAMINA SOBRE O POLÍMERO
(*DÉGRADATION AMINOLYTIQUE DU POLY-(TÉRÉ-
PHTALATE D'ÉTHYLÈNE GLYCOL). I — ÉTUDE CI-
NÉTIQUE DE LA DÉGRADATION DU POLYMERE
PAR LA BENZYLAMINE*)

SILVA, M. Alves da
Rev. Port. Quím., **14**, 220 (1972) (en portugais)

*La cinétique de dégradation en chaîne de l'aminolyse hétéro-
gène du poly-(téréphtalate-d'éthylène-glycol) par la benzyla-
mine a été étudiée. La réaction est considérée comme un
processus de dégradation aléatoire et les résultats sont inter-
prétés en fonction de la structure physique du polymère.*

ESTUDO DO ÓLEO ESSENCIAL DA HETEROPYXIS
NATALENSIS HARV. (*ÉTUDE DE L'ESSENCE DE
L'HETEROPYXIS NATALENSIS HARV.*)

GOUVEIA, Alfredo P., FIGUEIREDO, Maria Gabriela S., SILVA,
Abílio M., GOUVEIA, A. J. A. de
Rev. Port. Quím., **14**, 230 (1972) (en portugais)

*On a commencé l'étude chimique des feuilles de l'Heteropyxis
natalensis Harv. Les feuilles sèches et moulues ont été distillées
par entraînement a la vapeur d'eau. On a fait l'étude analytique
par chromatographie en phase gazeuse et on a déjà identifié
par cette méthode et aussi par les spectres de masse et I. R. les
composants suivants: α -pinène, benzaldéhide, β -pinène, limonène,
cinéol, oxide de linalol, linalol, α -terpinéol, géranol, nérol,
cinnamate de méthyle, carbure sesquiterpénique $PM = 204$,
caryophyllène, β -selinène, nérolidol, lédol (?), phtalate de
buthyle et palmitate de méthyle.*

O ÁCIDO TRICLORO-ACÉTICO NO ESTUDO DAS
PROTEÍNAS DO LEITE E DERIVADOS (*L'ACIDE
TRICHLOROACETIQUE DANS L'ÉTUDE DES PRO-
TEÍNES DU LAIT ET DES PRODUITS LAITIERS*)

MACHADO, Beatriz Reis, CARNEIRO, Maria José Dias
Rev. Port. Quím., **14**, 239 (1972) (en portugais)

*On a comparé les pourcentages d'azote soluble et l'indice de
tyrosine dans les extraits trichloroacétiques à 4 p. cent et
à 12 p. cent, obtenus avec des caillés, des fromages frais et
à maturation poussé, de provenance laboratoriale et fermière
(Serra et Serpa). Les récoltes des échantillons pour l'analyse
ont été faites, 1h après l'action de la pressure, 1h après le
salage (fromages expérimentaux), avec quelques jours de
maturation (fromages fermiers) et dans un délai de sept mois.
On a mis aussi en évidence la fraction résultante de l'excès
obtenue avec la concentration à 4 p. cent et on a discuté sa
signification.*

ADSORÇÃO DO IÃO COBALTO DE SOLUÇÕES
AQUOSAS PELOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO
(*ADSORPTION OF COBALT ION FROM AQUEOUS
SOLUTIONS BY ALUMINIUM HYDROXIDES*)

REDINHA, J. Simões, FERREIRA, Palmira F. P. Pires
Rev. Port. Quím., **14**, 193 (1972) (in Portuguese)

The adsorption of the cobalt ion from aqueous solutions containing ammonium ion by recently prepared and aged aluminium hydroxides was studied for several values of pH. The adsorption capacity is high for both hydroxides. It is larger for the recent than for the aged one, for both being however much higher than for alpha-alumina. The results lead to the conclusion that the Co(II) is adsorbed by the aluminium hydroxides as ammonia complexes. It is assumed that interaction of the OH groups of the surface with cobalt-ammonia complexes takes place through the coordinated NH₃. The estimated value for the standard Gibbs energy of adsorption of the complexes is about -10,9 KJM⁻¹.

A TUNNEL EFFECT MODEL FOR RADIATIONLESS
TRANSITIONS IN AROMATIC MOLECULES

FORMOSINHO, S. J.
Rev. Port. Quím., **14**, 201 (1972) (in English)

A process of a tunnelling effect in the potential surfaces of the C-H stretching vibrational modes is proposed in order to interpret the radiationless transitions in aromatic molecules. The agreement with the experimental data is found to be good both qualitatively and quantitatively.

STRUCTURE DE LA TRACE DES PARTICULES IONI-
SANTES POUR L'ÉTUDE DE LA RADIOLUMINES-
CENCE DES MILIEUX ORGANIQUES AROMATIQUES
CONDENSÉS (*STRUCTURE OF THE TRACK OF IONI-
ZING PARTICLES APPLIED TO THE STUDY OF THE
RADIOLUMINESCENCE OF CONDENSED AROMATIC
ORGANIC MEDIA*)

SILVA, J. Lopes da
Rev. Port. Quím., **14**, 208 (1972) (in French)

A model of tracks of the ionizing particules in condensed aromatic organic media is presented taking into account the present knowledge of the nature and evolution of the primary activations induced by incident particle. It is assumed that these activations are distributed in the media into three regions; The tracks, the blobs and the spurs. Mathematical equations which define the distribution of the energy of the primary particle among these regions are derived. A discussion of some of the parameters which are used in the above equations is presented.

abstracts

DEGRADAÇÃO AMINOLÍTICA DO POLI-(TEREFTA-
LATO-DE-ETILENO). I — ESTUDO CINÉTICO DA
ACÇÃO DA BENZILAMINA SOBRE O POLÍMERO
(*AMINOLYTIC DEGRADATION OF POLY-(ETHYLENE
TEREPHTHALATE)*). I — KINETICS OF THE CHAIN
DEGRADATION BY BENZYLAMINE

SILVA, M. Alves da
Rev. Port. Quím., **14**, 220 (1972) (in Portuguese)

The kinetics of chain degradation have been studied for the heterogeneous aminolysis of poly-(ethylene terephthalate) by benzylamine. The process is considered to be one of random scission and the results are interpreted in terms of the physical structure of the polymer.

ESTUDO DO ÓLEO ESSENCIAL DA *HETEROPYXIS*
NATALENSIS HARV. (*STUDY OF ESSENCIAL OIL
FROM THE HETEROPYXIS NATALENSIS HARV.*)

GOUVEIA, Alfredo P., FIGUEIREDO, Maria Gabriela S., SILVA,
Abílio M., GOUVEIA, A. J. A. de
Rev. Port. Quím., **14**, 230 (1972) (in Portuguese)

Grinded dry leaves of Heteropyxis Natalensis Harv. were submitted to steam distillation. The analytical study of this oil was done by gas phase chromatography. By this method and also by I. R. and mass spectroscopy the following substances were identified: α -pinene, benzaldehyde, β -pinene, limonene, cineole, linalol oxide, linalol, α -terpineol, geraniol, nerol, methyl cinnamate, sesquiterpene MW = 204, caryophyllene, β -selinene, nerolidol, ledol (?), butyl-phthalate and methyl palmitate.

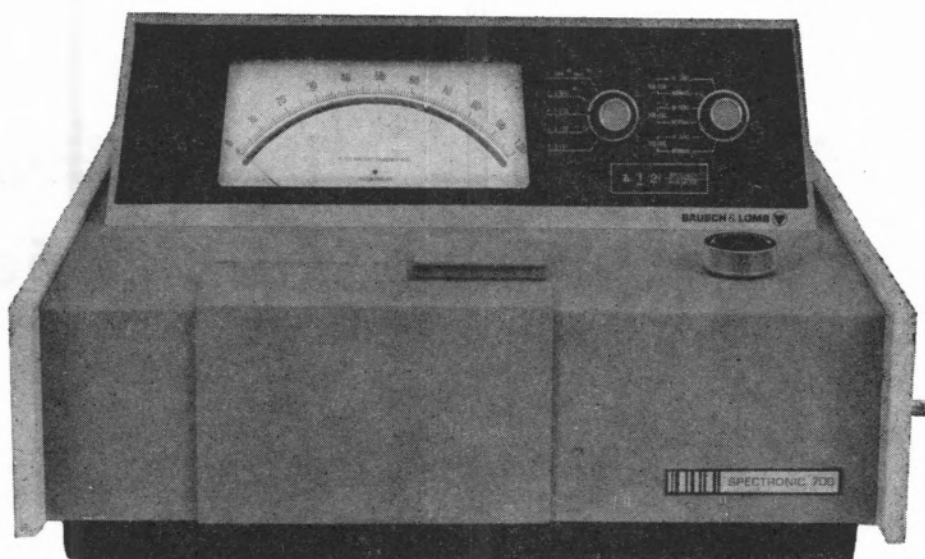
O ÁCIDO TRICLORO-ACÉTICO NO ESTUDO DAS
PROTEÍNAS DO LEITE E DERIVADOS (*THE TRI-
CHLOROACETIC ACID IN PROTEIN OF MILK AND
MILK PRODUCTS STUDY*)

MACHADO, Beatriz Reis, CARNEIRO, Maria José Dias
Rev. Port. Quím., **14**, 239 (1972) (in Portuguese)

The N soluble rates and tyrosine value (Folin) in 4% and 12% trichloroacetic (TCA) extracts, obtained from curdle-milk and cheeses, in early stages of ripening and after some months of cure, were compared. The samples taken from experimental and farm cheeses (Serra and Serpa) for analysis, were made at moulding; 1 hour after salting (experimental cheeses), some days after salting (farm cheeses) and after 1 to 7 months of ripening. The fraction obtained by subtracting the increase in the concentration of N soluble in 12% TCA from the corresponding increase in the concentration of N soluble in 4% TCA after the action of rennet or Cynara cardunculus enzyme and salting, its signification was also considered and discussed.

BAUSCH & LOMB 

novo espectrofotómetro
ultra-violeta **SPECTRONIC 700**



Gama de comprimento de onda 200 a 950 nm,
largura espectral constante de 2 nm.
Dispersão de luz inferior a 0.5 % a 200 nm,
reprodutibilidade melhor que 1 nm, precisão
superior a 0.3 nm, linearidade fotométrica melhor
que 0.2 % T.

Grande galvanómetro de leitura directa, com
escala linear e vários sistemas de funcionamento:
transmitância-linear 0 a 100 %, absorvância linear
em duas escalas de 0-1A e 1-2A e concentração
com dois botões, para ajuste mínimo e ajuste
máximo. Pode ser fornecido com compartimento
para células e com sistema micro de fluxo
contínuo.

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

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

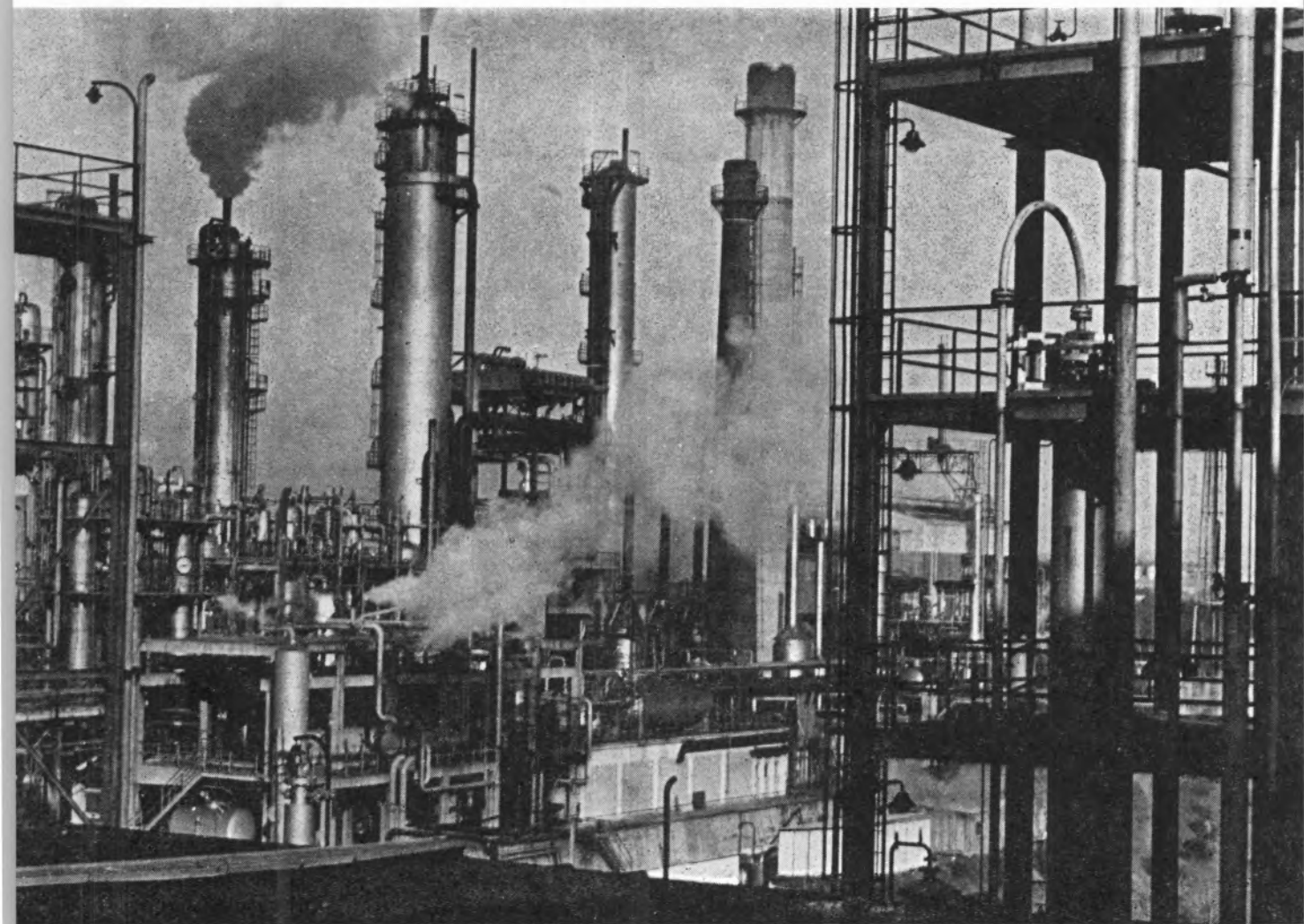
um sinónimo de alta qualidade

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

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista das instalações
fábricas da
Sociedade Portuguesa de Petroquímica*

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

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

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

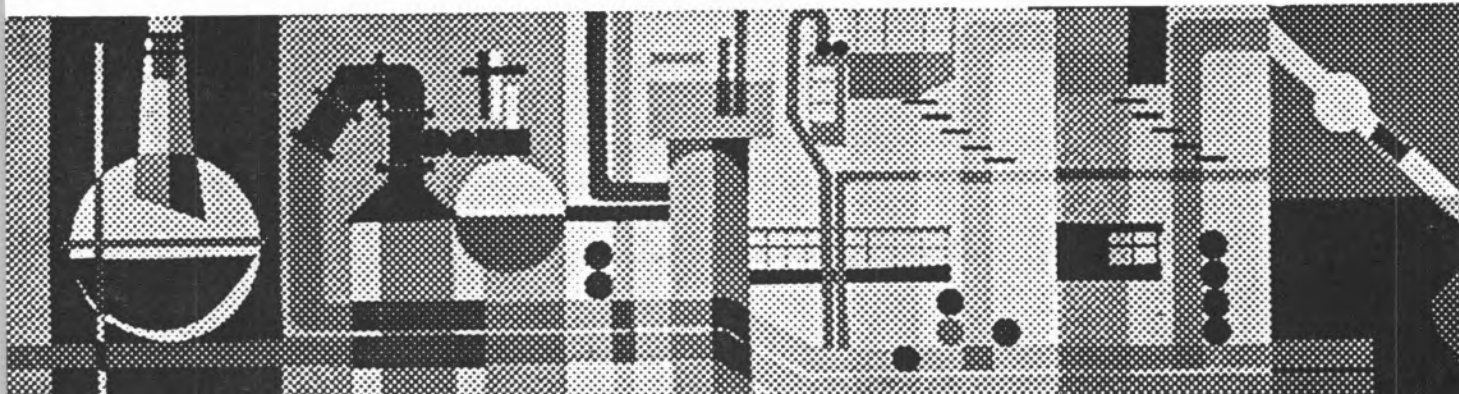
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

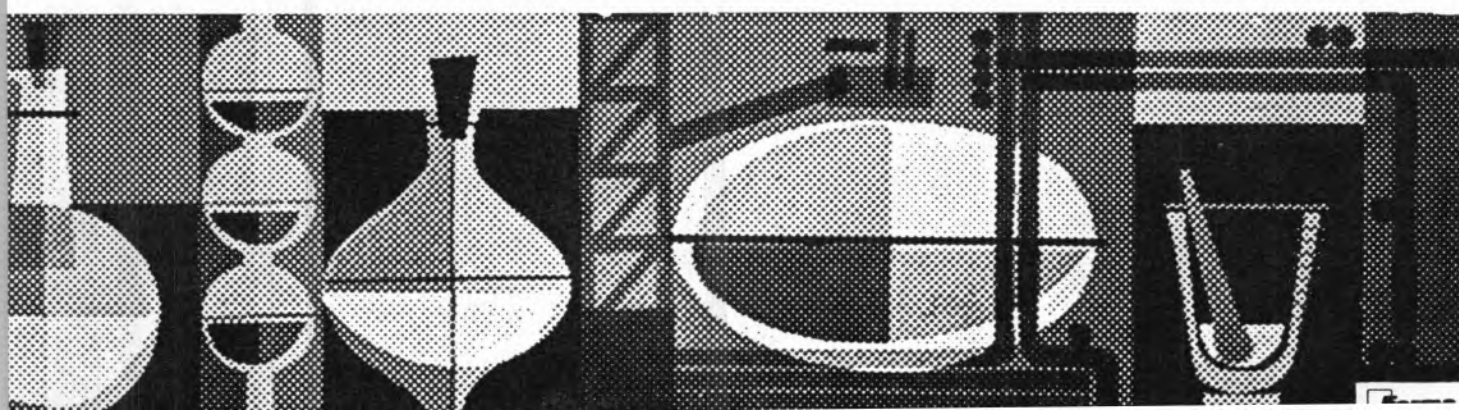
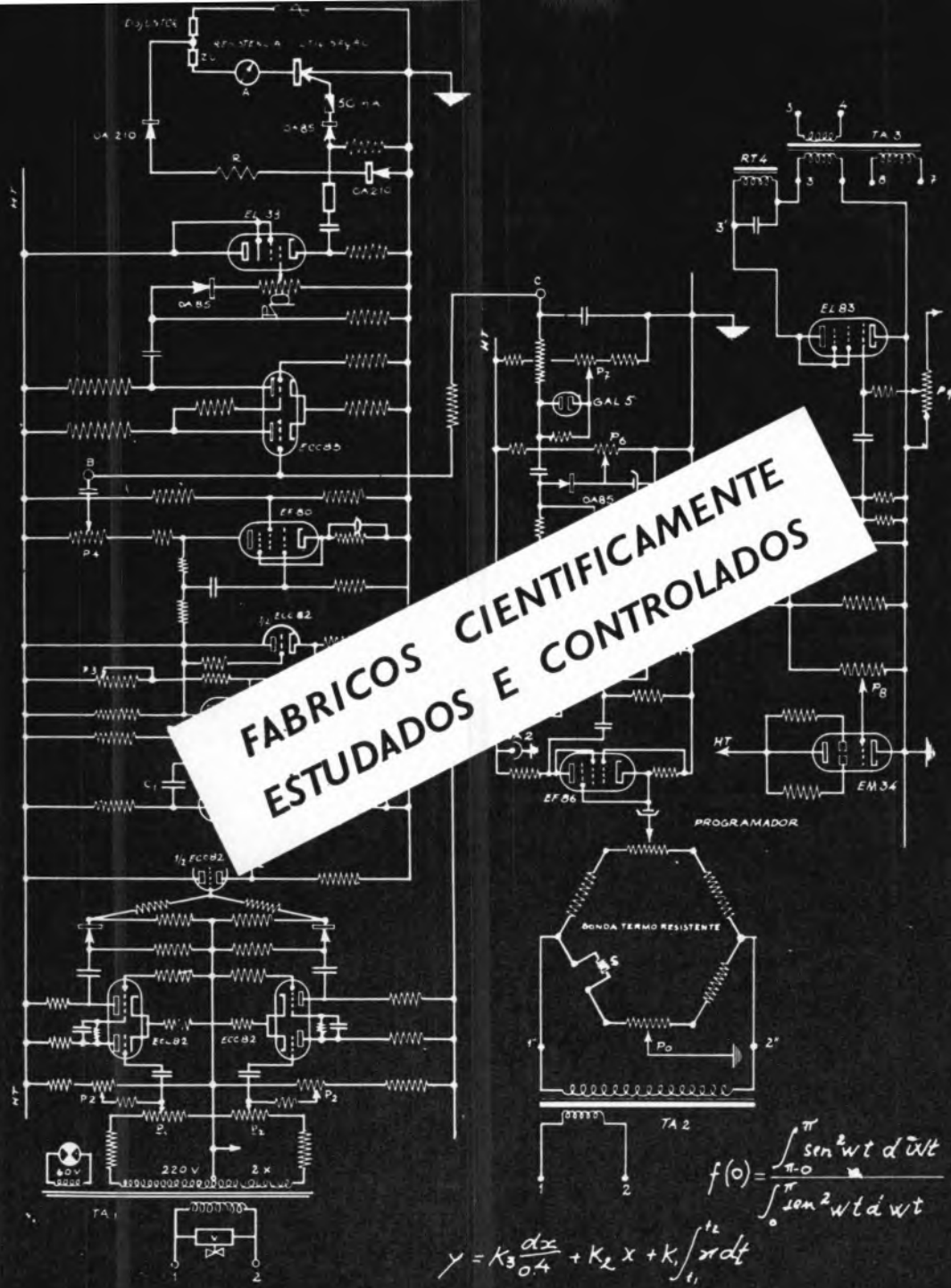
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

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

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

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

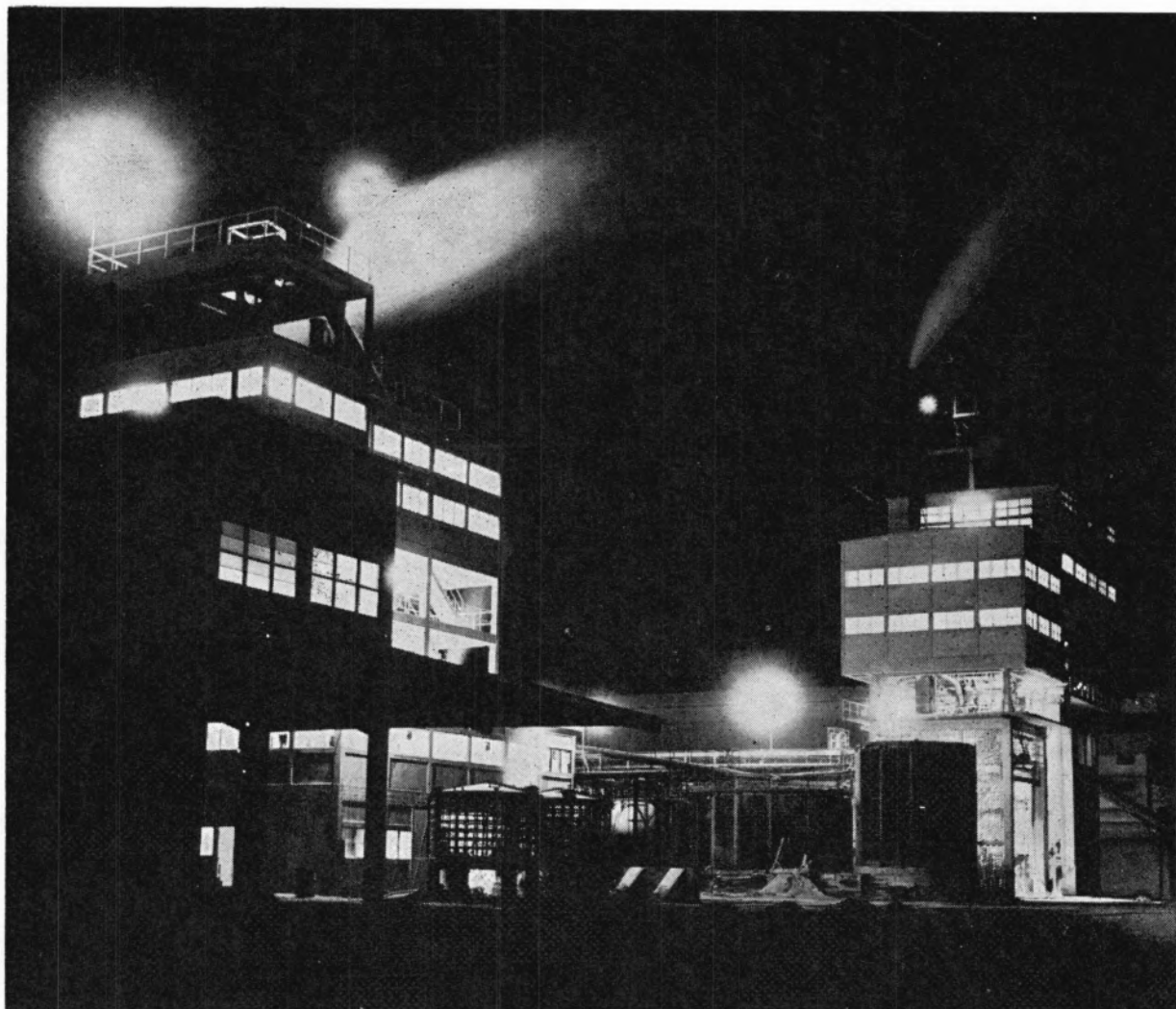






"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL

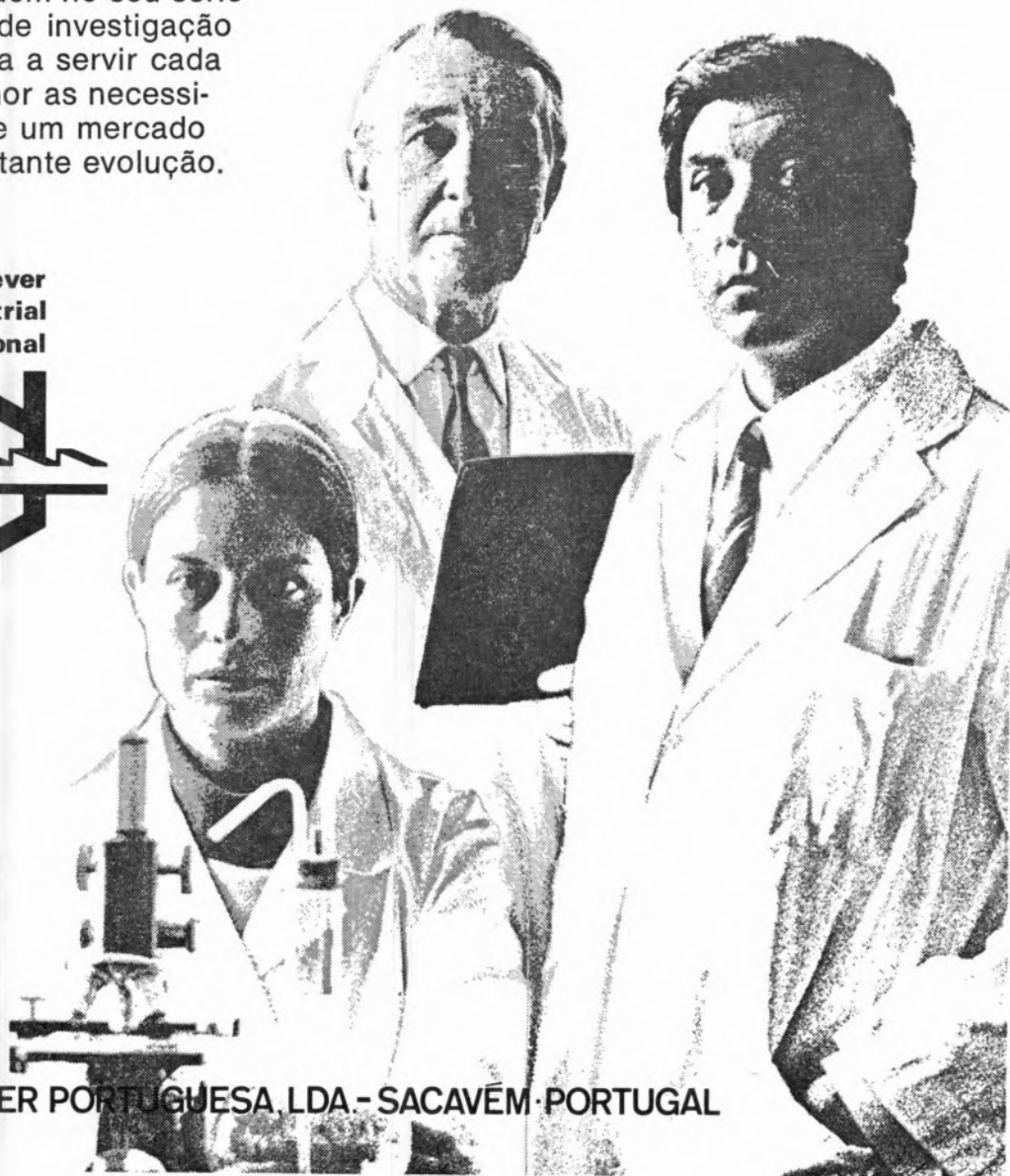


DETERGENTES INDUSTRIAIS

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**

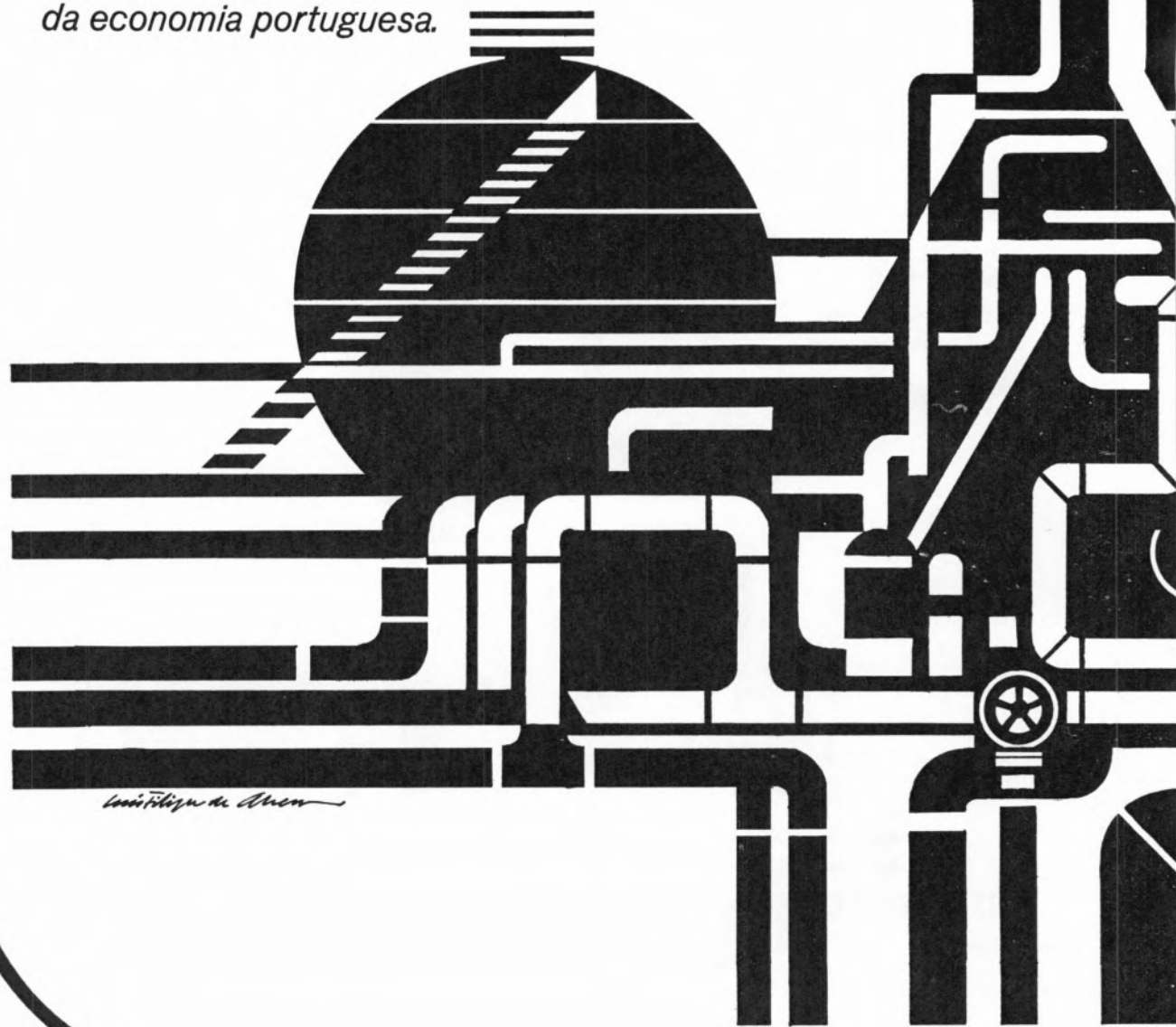


IND. LEVER PORTUGUESA, LDA. - SACA VEM · PORTUGAL

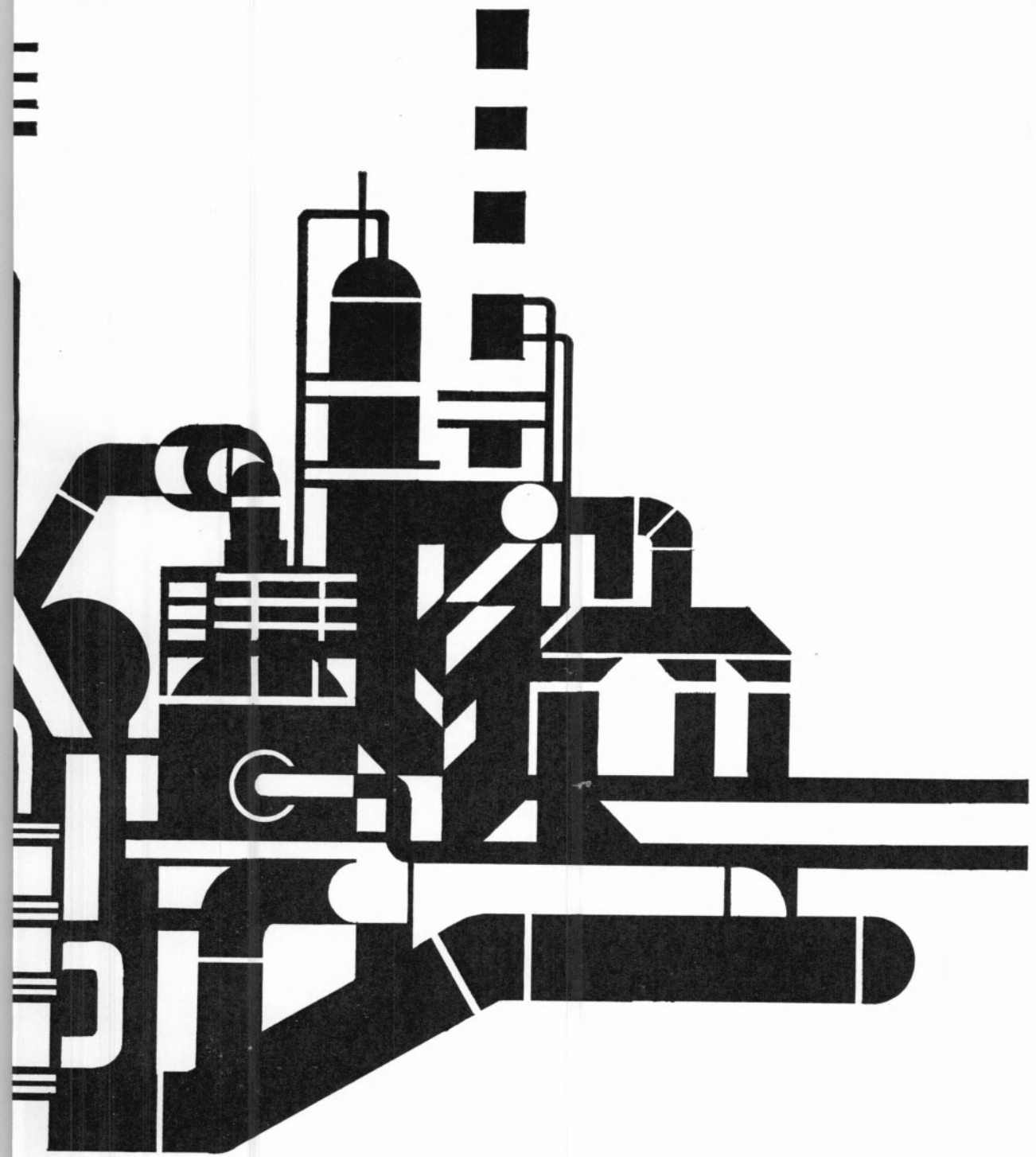
LINTAS 71-IDT-01

**1974: 6,5 MILHÕES DE TON.
1975: 10 MILHÕES DE TON.**

Ampliada e remodelada a Refinaria do Porto para uma dimensão de nível internacional, aproveitadas as possibilidades da Refinaria de Lisboa, segue-se uma nova fase industrial, em apoio do progresso da economia portuguesa.



Louis Vigne de Anon

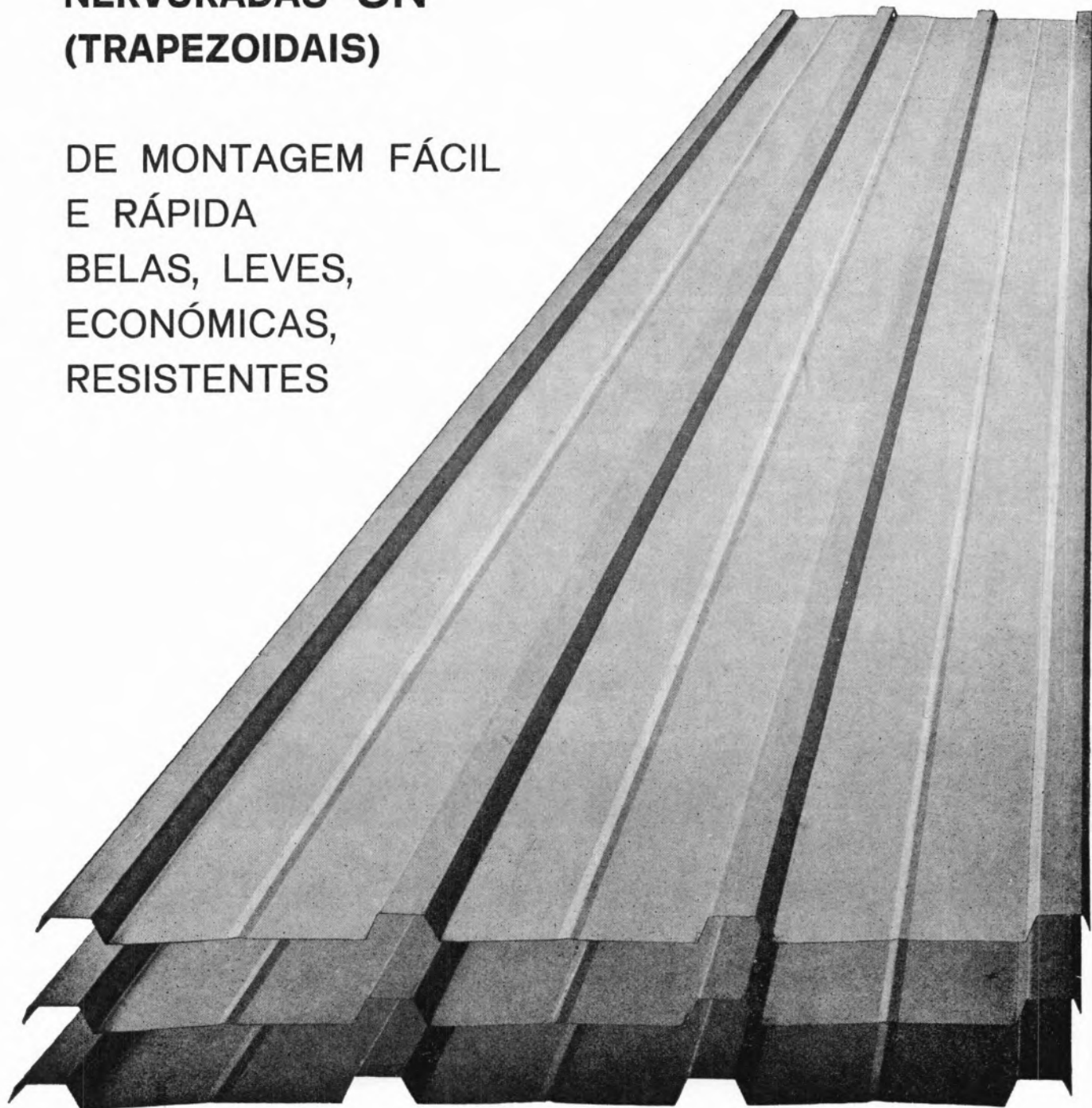


sacor

SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

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



**colheita sã
colheita sem igual...**

com

**adubos
e
pesticidas**

de

NITRATOS DE PORTUGAL



secadores de ar

novο equipamento atlas copco

maior rendimento do seu ar comprimido

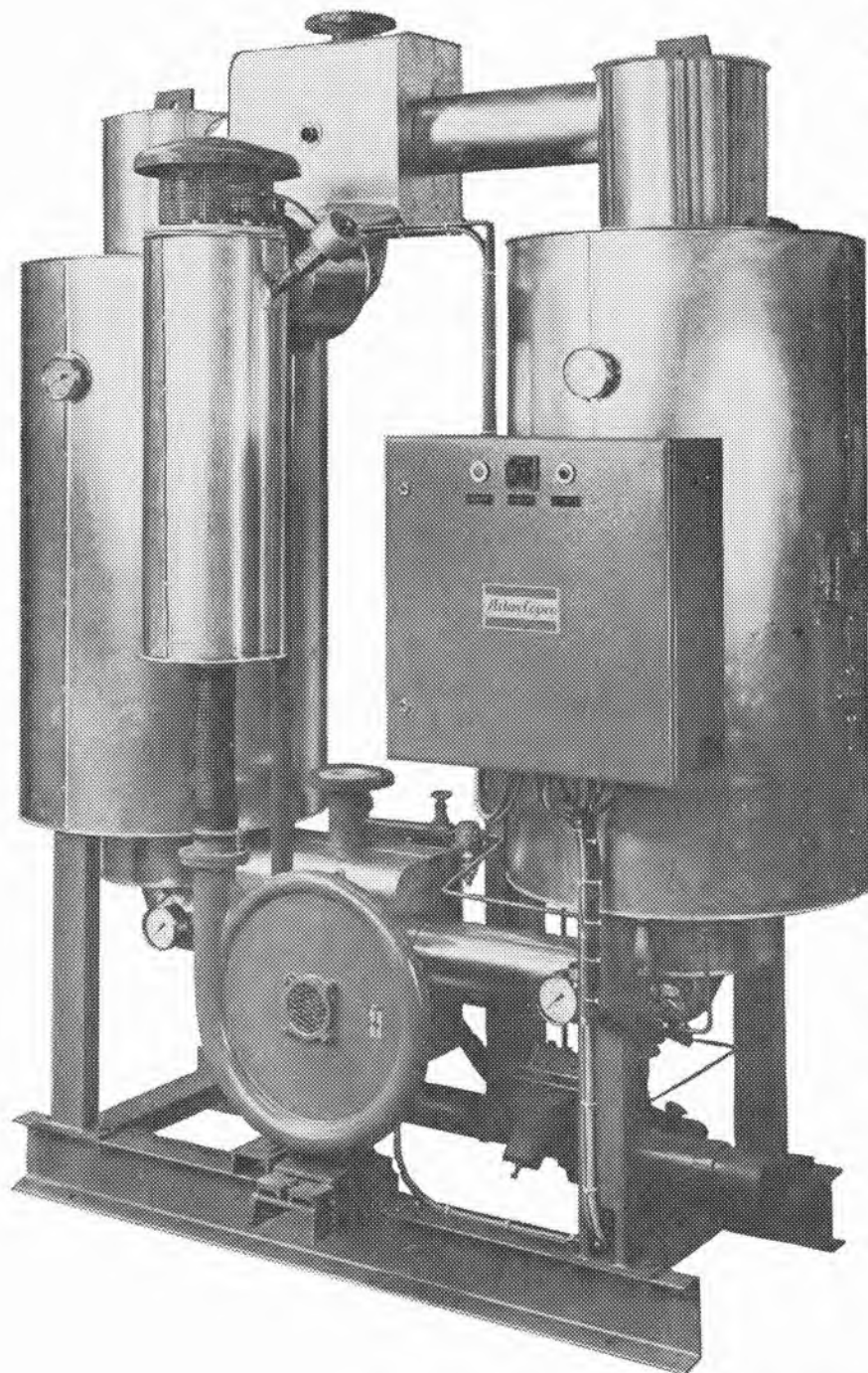
Aumentando a sua gama de produtos, a Atlas Copco apresenta um novo equipamento que constitui um auxiliar precioso para toda a indústria.

O secador de ar Atlas Copco pode ser adicionado a qualquer tipo de compressor estacionário, permitindo a utilização de ar com uma percentagem mínima de vapor de água.

- Ar de elevada qualidade
- Maior eficiência na produção
- Baixos custos de investimento e funcionamento
- Operação totalmente automática
- Instalação fácil
- Pontos de orvalho até -40°C . à pressão de trabalho

DISPOMOS DE 4 SÉRIES:

- AD — Adsorção — regeneração por calor
 BD — Adsorção — regeneração por calor
 CD — Adsorção — regeneração sem calor
 MD — Sorção — regeneração por ar comprimido quente
 FD — Refrigeração — com recuperação de calor.



SOC. ATLAS COPCO DE PORTUGAL, LDA.

Lisboa (Linda-a-Velha) · Porto · Vila Viçosa

Atlas Copco



ADSORÇÃO DO IÃO COBALTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS PELOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO

Estudou-se a adsorção do ião cobalto de soluções aquosas contendo amoníaco por hidróxidos de alumínio recentemente preparados e envelhecidos, em vários valores de pH. A capacidade de adsorção é elevada para os dois hidróxidos sendo maior para os hidróxidos recentes do que para os envelhecidos, sendo no entanto para qualquer deles muito superior à da alumina α . Os resultados levam à conclusão de que o Co(II) é adsorvido pelos hidróxidos de alumínio na forma de complexos com NH_3 , admitindo-se que a ligação dos complexos com os grupos OH da superfície tenha lugar através do NH_3 da esfera de coordenação do catião. A energia de Gibbs correspondente à adsorção das formas complexadas, calculada a partir das isotérmicas de adsorção, é igual a $-10,9 \text{ KJM}^{-1}$.

1 — INTRODUÇÃO

O estudo das interfaces dos óxidos metálicos com gases ou com soluções tem o maior interesse prático na interpretação de muitos processos laboratoriais ou industriais.

Muitos têm sido os trabalhos dedicados ao estudo da adsorção de gases por óxidos, com vista a caracterizar química e fisicamente as superfícies ou a determinar a actividade catalítica destas, sendo também numerosos os trabalhos sobre a adsorção pelos óxidos de iões ou moléculas em soluções.

A interpretação dos resultados obtidos para a adsorção é, por vezes, bastante difícil, em particular os da adsorção em solução, uma vez que precisamos de conhecer nestes sistemas a estrutura da superfície, as suas modificações com o tempo, variações do meio e a composição da solução. Muitos são ainda os pontos a esclarecer nos mecanismos de adsorção.

Em trabalho anterior (1) estudou-se a coprecipitação do ião cobalto com os hidróxidos de alumínio e de ferro, tendo-se chegado a algumas conclusões interessantes, sendo de destacar as seguintes:

a) O arrastamento do cobalto por qualquer daqueles hidróxidos era fortemente influenciado pelo pH do meio, verificando-se que dentro de cerca de duas unidades de pH a fracção do cobalto arrastado passava dum valor muito baixo para um valor próximo da unidade; b) O cobalto era praticamente todo coprecipitado, mesmo nos casos em que a sua relação para o alumínio ou o ferro era bastante elevada; c) a coprecipitação tinha lugar mesmo para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero daqueles hidróxidos.

No sentido de interpretar os resultados obtidos fez-se um estudo mais pormenorizado da adsorção do cobalto em solução pelo hidróxido de alumínio; como alguns autores (2, 3, 4) têm admitido que, em certos casos, as espécies adsorvidas pelos óxidos sólidos não são os catiões mas antes as espécies resultantes da hidrólise destes, utilizámos no presente trabalho soluções de NH_3 — NH_4^+ de modo a que, em solução, o cobalto existisse complexado com amoníaco e não com o ião hidróxido.

Quadro I

Adsorção do Co^{2+} pelo hidróxido de alumínio recentemente precipitado. Volume = 50 ml. Tempo: 7 h

| mg de Al_2O_3 | milimoles de NH_4^+ adicionadas | milimoles de Co^{2+} na solução de equilíbrio | milimoles de Co^{2+} no precipitado | pH equilíbrio | F = Co^{2+} pp./ Co^{2+} total |
|-------------------------------|---|---|---|------------------|---|
| 377,25 | 17,3 | 0,67 | 0,91 | 6,80 | 0,573 |
| 188,62 | 14,5 | 0,48 | 1,10 | 6,78 | 0,697 |
| 188,62 | 16,7 | 1,36 | 1,81 | 6,76 | 0,571 |
| 188,62 | 18,5 | 2,51 | 2,25 | 6,80 | 0,475 |
| 188,62 | 19,0 | 2,14 | 2,62 | 6,92 | 0,551 |
| 188,62 | 13,7 | 0,27 | 0,53 | 6,95 | 0,655 |
| 188,62 | 10,0 | 2,68 | 2,08 | 7,00 | 0,437 |
| 188,62 | 10,0 | 1,39 | 1,77 | 7,02 | 0,560 |
| 377,25 | 21,3 | 0,014 | 0,78 | 7,64 | 0,980 |
| 188,62 | 23,5 | 0,066 | 3,10 | 7,93 | 0,981 |
| 188,62 | 18,5 | 0,003 | 1,58 | 8,15 | 0,991 |
| 377,25 | 22,7 | 0,007 | 1,58 | 8,22 | 0,995 |
| 377,25 | 19,8 | 0,004 | 0,314 | 8,23 | 0,987 |

Apresentam-se neste trabalho alguns resultados que permitem esclarecer certos aspectos da adsorção de catiões pelos óxidos sólidos.

2— PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

No presente trabalho utilizámos principalmente dois hidróxidos de alumínio, um obtido por pre-

cipitação recente (hidróxido de alumínio recente) e um outro isento de solução de electrólito, por diálise durante alguns dias após a sua precipitação (hidróxido de alumínio dialisado).

A alumina α utilizada em algumas determinações foi fabricada pela Union Carbide U. S. A. e é do tipo Lynde A.

O hidróxido recente foi obtido adicionando lentamente amoníaco a uma solução de alumínio con-

tendo acetato ou nitrato de amónio até levar o pH ao valor desejado. O hidróxido destinado às determinações de adsorção em $\text{pH} \approx 7$ foi precipitado em soluções de acetato de amónio, enquanto que o destinado às determinações em $\text{pH} \approx 8$ foi precipitado de soluções de nitrato.

O hidróxido de alumínio dialisado foi preparado por diálise, em sacos de celulose «Visking», do hidróxido de alumínio precipitado nas condições de preparação atrás descritas para o hidróxido recente. A diálise foi prolongada por vários dias com substituição periódica de água até esta apresentar uma condutibilidade sensivelmente igual à da água destilada. O hidróxido foi depois seco em banho de água e, em seguida, na estufa a 120°C durante várias horas.

O exame de raios X revelou que o hidróxido de alumínio recente era completamente amorfo e o dialisado era também fundamentalmente amorfo mas revelando, no entanto, uma pequena fracção cristalina.

Nas experiências de adsorção com o hidróxido de alumínio recente, a solução de cobalto foi adicionada ao precipitado algumas horas depois da sua obtenção. As experiências foram realizadas em vasos de vidro de dupla parede, mantidos à temperatura de 25°C por meio de circulação de água dum termostato.

A suspensão de hidróxido em solução foi agitada com um agitador magnético durante 7 a 10 horas e mantida numa atmosfera de azoto purificado e humedecido por passagem sucessiva através de frascos de lavagem contendo solução de hidróxido de sódio, algodão em rama e água destilada.

Depois deste tempo de equilíbrio retirava-se uma amostra da solução para análise do cobalto, a partir do resultado da qual se calculava a quantidade de cobalto adsorvida pelo precipitado.

As experiências com o hidróxido de alumínio dialisado foram conduzidas de forma análoga adicionando-se, a um dado peso do hidróxido, água, solução do sal de amónio e amoníaco e,

Quadro II

Adsorção do Co^{2+} pelo hidróxido de alumínio dialisado. Volume de solução = 50 ml. Tempo: 7 h

| mg de hidróxido de alumínio | milimoles de NH_4^+ adicionadas | milimoles de Co^{2+} na solução de equilíbrio | milimoles de Co^{2+} no precipitado | pH | $F = \text{Co}^{2+} \text{ pp.} / \text{Co}^{2+} \text{ total}$ |
|-----------------------------|--|--|--|------|---|
| 101,4 | 10,7 | 0,68 | 0,109 | 6,80 | 0,138 |
| 100,0 | 10,3 | 1,37 | 0,21 | 6,84 | 0,134 |
| 101,0 | 10,0 | 0,29 | 0,029 | 6,89 | 0,091 |
| 100,4 | 10,0 | 2,85 | 0,32 | 6,90 | 0,102 |
| 100,1 | 12,8 | 2,29 | 0,78 | 7,68 | 0,278 |
| 111,9 | 12,8 | 1,08 | 0,50 | 7,80 | 0,318 |
| 101,2 | 11,7 | 0,50 | 0,295 | 7,82 | 0,372 |
| 100,4 | 10,9 | 0,18 | 0,156 | 7,75 | 0,46 |

depois de algumas horas de equilíbrio, a solução de cobalto.

As titulações dos hidróxidos e do óxido de alumínio foram realizadas em vasos de vidro iguais aos usados no estudo de adsorção, nas mesmas condições experimentais, à temperatura de 25° C e em atmosfera de azoto. À suspensão dos sólidos, contendo uma certa quantidade de nitrato de potássio como electrólito inerte, adicionou-se de cada vez um certo número de μl de ácido nítrico ou de hidróxido de potássio, sendo o pH medido ao fim duma hora, tempo que se verificou ser suficiente para se estabelecer o equilíbrio.

As medidas foram feitas com um medidor de pH digital Orion. Para cada caso foi realizado um ensaio em branco de titulação duma solução contendo igual quantidade do electrólito indiferente e a curva de titulação obtida foi subtraída da da amostra.

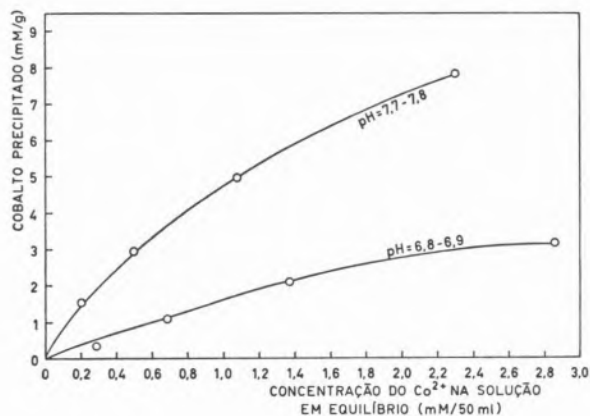


Fig. 1

Adsorção do cobalto pelo hidróxido de alumínio dialisado.

O potencial electrocinético foi determinado por microelectroforese com um aparelho Zetameter.

As áreas das superfícies foram determinadas pelo método do fluxo contínuo com um sorçómetro Perkin-Elmer Shell modelo 212 D.

A água utilizada em todas as experiências foi obtida a partir da água destilada em aparelho de Pyrex por bidestilação em aparelho de quartzo. Os resultados obtidos para a adsorção do cobalto pelo hidróxido de alumínio recente são apresentados no Quadro I e os correspondentes ao hidróxido dialisado figuram no Quadro II. Na última coluna

de cada um destes quadros são indicados os valores da fracção do cobalto adsorvido, isto é, a relação entre o cobalto no precipitado e o cobalto total adicionado.

Como se vê, os resultados acusam, tal como já fora verificado anteriormente (1) para a coprecipitação, uma forte variação da quantidade de cobalto arrastado com o pH do meio nos dois hidróxidos estudados.

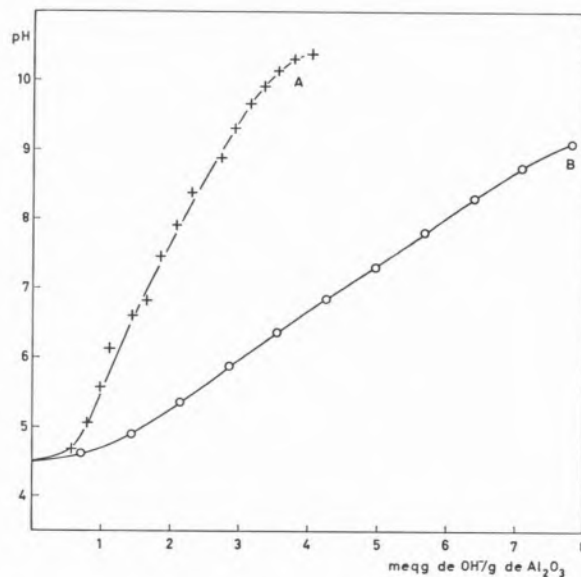


Fig. 2

Titulação do hidróxido de alumínio dialisado (A) e recente (B)

No hidróxido de alumínio recente, para $\text{pH} \approx 6,8$ a fracção do cobalto adsorvido é cerca de 50 % do total adicionado à solução. Para pH próximo de 8, o cobalto era praticamente todo adsorvido para qualquer valor da relação entre o cobalto e o hidróxido de alumínio. Tais resultados indicam que a capacidade máxima de adsorção tem valor bastante elevado, porque, em todas as experiências, a parte ocupada pelo cobalto deve representar uma fracção pequena, e que a adsorção não depende só da carga do hidróxido mas também da concentração das formas de cobalto existentes em solução e capazes de serem adsorvidas. Este último efeito é, como adiante se explica, talvez o factor mais importante no controlo da adsorção.

O hidróxido de alumínio dialisado apresenta um comportamento idêntico ao do hidróxido recente

no que respeita ao pH, embora manifeste uma menor capacidade de adsorção.

Na fig. 1 estão representadas as quantidades de cobalto arrastado pelo hidróxido de alumínio dialisado em função da concentração do cobalto na solução de equilíbrio. Verifica-se que as quantidades adsorvidas tendem para um limite de saturação que, para $\text{pH} \simeq 6,8$, é de cerca de 3 mm de cobalto por grama do hidróxido, passando para $\text{pH} \simeq 7,8$ para um valor cerca de três vezes superior.

Resultados preliminares obtidos para a alumina α indicam que a adsorção de cobalto pelos hidróxidos atrás considerados é muito superior à verificada para aquele óxido.

Na fig. 2 apresentam-se os resultados da titulação dos hidróxidos de alumínio recente e dialisado com hidróxido de potássio, na presença de nitrato de potássio 0,2 M, e na fig. 3 os correspondentes valores para a alumina α em meio de igual composição; todos os valores estão referidos ao grama de Al_2O_3 .

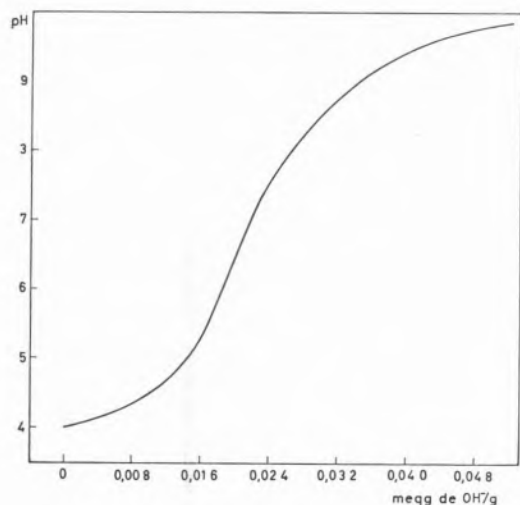


Fig. 3
Titulação da alumina α .

O número de grupos com comportamento ácido-base do hidróxido recente passa para cerca de metade no hidróxido dialisado e para cerca de 300 vezes menos na alumina α . Estes valores dão uma ideia das capacidades de adsorção e das

diferenças entre os três óxidos de alumínio estudados.

Manifestam ainda as curvas de titulação apresentadas diferenças consideráveis no que respeita à variação de pH com a quantidade de base adicionada. Com efeito, os valores de dpH/db na parte média das curvas de titulação, que é a que mais nos interessa no presente estudo, são aproximadamente constantes e iguais a 4×10^5 , 2×10^8 e $6,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{g}$, respectivamente, para a alumina α , para o hidróxido dialisado e para o hidróxido recente, o que indica que as forças dos grupos ácidos diferem consideravelmente duma amostra para as outras.

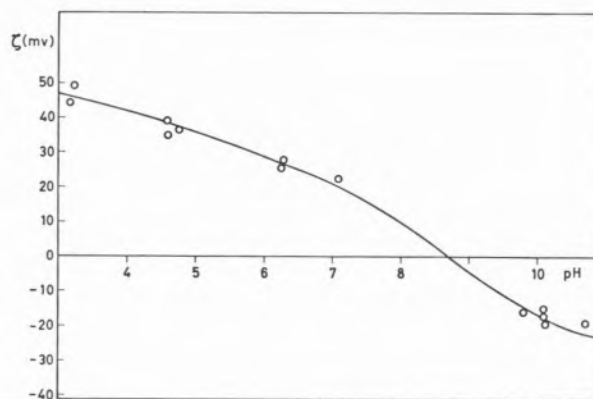


Fig. 4
Potencial zeta da alumina α para vários valores de pH.

Um ponto importante para o esclarecimento do mecanismo de adsorção é a relação entre esta e a carga da partícula adsorvida. Seria naturalmente de esperar que a adsorção de iões positivos só devesse ter lugar quando as partículas do sólido se apresentassem carregadas negativamente. Como a capacidade de adsorção dos hidróxidos de alumínio é já elevada em $\text{pH} > 7$ e se verifica que os valores determinados para os pontos de carga zero dos óxidos de alumínio se situam, na maior parte dos casos, para valores de pH superiores (5, 6, 7, 8), é natural que a adsorção tenha lugar antes de se atingir o ponto de carga zero.

Como se admite que este ponto possa variar de acordo com a estrutura dos óxidos, procurou-se determinar o seu valor para os hidróxidos estudados.

O valor determinado para o hidróxido dialisado por medida do potencial zeta em vários valores de pH é 8,7 (fig. 4), resultado próximo do encontrado por outros autores para os óxidos de alumínio (5, 6). Algumas medidas da mobilidade do hidróxido recente deram valores semelhantes aos obtidos para o dialisado e, portanto, o ponto da carga zero do primeiro não deve ser muito diferente deste último.

Os valores encontrados para as áreas do hidróxido dialisado e da alumina α foram, respectivamente, 10 e 14 m²/g.

3 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A adsorção de catiões pelos óxidos sólidos é de difícil interpretação e, apesar do número de trabalhos dedicados a este assunto ser elevado, há ainda muito para esclarecer sobre o mecanismo da adsorção.

A adsorção do cobalto por vários óxidos tem sido recentemente estudada por vários autores. HEALY e col. (9) estudaram a adsorção do cobalto pela sílica distinguindo na interpretação dos resultados três situações diferentes definidas pelo pH da solução e pela concentração do cobalto: a primeira correspondia a soluções de pH cerca de 6 e concentrações baixas de cobalto e, neste caso, este catião fazia parte da dupla camada difusa; uma segunda região era definida para pH > 6,5 e concentrações de cobalto inferiores à precipitação do Co(OH)₂ sendo então o catião especificamente adsorvido pela sílica na forma de CoOH⁺; finalmente, uma terceira situação era verificada quando o pH e a concentração do cobalto tinham valores próximos das condições de precipitação do Co(OH)₂ e em que o catião era adsorvido na forma do complexo polimérico com OH⁻.

Noutros trabalhos (10 e 11) os respectivos autores admitem que a adsorção do cobalto é fundamentalmente devida à oxidação a Co(III).

Os resultados obtidos para os hidróxidos do tipo dos usados no presente trabalho são ainda mais difíceis de interpretar porquanto a estrutura não é bem conhecida e ainda estão sujeitos a evolução durante o tempo das experiências. Com efeito,

nos hidróxidos, mormente no recente, a superfície deve estar sujeita a variações, em virtude da estabilidade aumentar com o aumento das dimensões das partículas, assim como pode haver uma tendência para uma evolução no aspecto estrutural. Estas possíveis transformações prejudicam a reprodutibilidade dos resultados obtidos e fazem com que o conceito de equilíbrio não tenha nestes sistemas um significado tão rigoroso como o que tem usualmente.

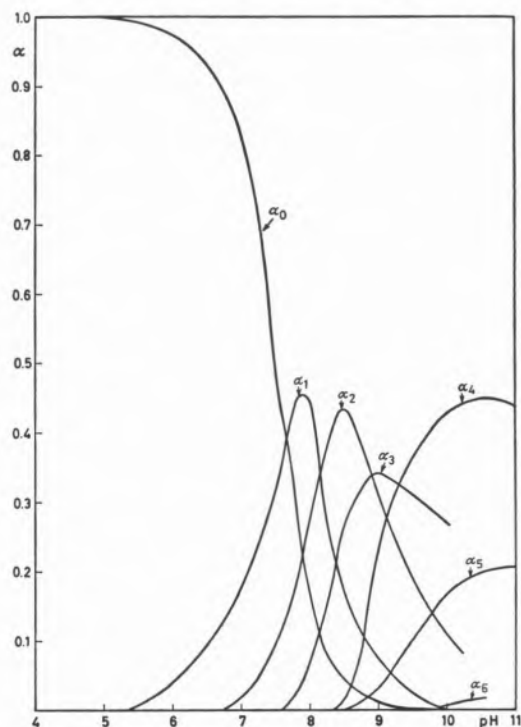


Fig. 5
Fracções molares dos complexos aminicos decobalto(II) em função do pH.

$\alpha_0, \alpha_1, \dots$ são as frações molares de $\text{Co}^{2+}, \text{Co-NH}_3^{2+}, \dots$;
log K dos complexos cobalto-amoniaco (12) = 2,1; 1,6; 1,0; 0,8;
0,2; 0,6; log K dos complexos cobalto-hidróxido (12, 13) =
= 4,4; 4,8

O facto do cobalto ser adsorvido antes do ponto de carga zero exclui a possibilidade da adsorção ser devida a forças electrostáticas.

Também não será lógico admitir que as espécies adsorvidas sejam as formas complexadas do cobalto com o hidróxido, uma vez que predominam largamente os aminocomplexos.

Na fig. 5 estão representadas as fracções molares dos vários aminocomplexos em função do pH numa solução em que a quantidade total do ião amónio é 0,3 M. Nestas condições as concentrações dos complexos com OH⁻ são inapreciáveis relativamente às dos aminocomplexos.

O valor máximo da fracção molar do CoOH⁺ é da ordem de grandeza de 10⁻³ e é atingido em pH = 6-8.

É interessante notar que a adsorção começa a ter lugar de forma sensível quando a concentração do ião cobalto começa a diminuir e assim como a fracção deste ião decai muito rapidamente entre os valores de pH 6 e 8, assim também a adsorção aumenta muito rapidamente neste intervalo.

Deste comportamento parece poder deduzir-se que não é o ião cobalto que é adsorvido mas antes as espécies complexas, não interessando tanto a carga das partículas como a concentração daquelas espécies na solução.

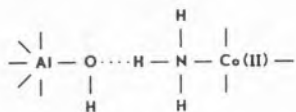
É claro que a carga tem, como não podia deixar de ser, influência na extensão da adsorção. Esta influência é manifesta nos resultados obtidos para o hidróxido dialisado onde se verifica que a capacidade máxima aumenta com o pH e se porventura esta dependesse só da composição da solução o aumento de concentração devia ter o mesmo efeito que o aumento do pH.

Com a variação do pH do meio os grupos activos de superfície estão sujeitos aos seguintes equilíbrios:



Naturalmente só os grupos sem carga ou com carga negativa devem constituir os sítios activos de adsorção.

É de admitir que a ligação do cobalto com a superfície se dê através da molécula de amoníaco, possivelmente da seguinte forma:

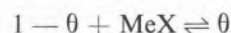


Um tipo de ligação análoga permite explicar a adsorção do cobalto na forma de complexo com o hidróxido que ocorrerá quando a adsorção tenha lugar em soluções aquosas sem amoníaco.

A ligação dos complexos de cobalto com os grupos aluminol da superfície facilitam a libertação do protão deste grupo, o que foi verificado experimentalmente pois a adsorção era sempre acompanhada dum abaixamento do pH da solução.

É possível calcular o valor aproximado da energia de Gibbs correspondente à adsorção dos complexos amínicos do cobalto, supondo que qualquer destas espécies é igualmente adsorvida.

Com efeito, o equilíbrio entre as espécies adsorvidas e a solução pode ser representado pela equação seguinte:



Sendo θ a fracção dos sítios de adsorção ocupados e MeX representa todos os complexos de cobalto com o amoníaco na solução.

A adsorção pode ser representada pela isotérmica de LANGMUIR seguinte:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \beta a_{\text{MeX}}$$

onde a_{MeX} é a actividade dos complexos do cobalto com amoníaco e β o coeficiente de adsorção.

A energia de Gibbs padrão de adsorção é dada por

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

O valor de β pode ser determinado representando graficamente os valores de θ em função das concentrações das espécies MeX, pois, para valores baixos de θ , a função é linear dando uma recta de coeficiente angular igual a β . Um tal gráfico pode ser calculado à custa dos dados das figs. 1 e 5.

Limitando o cálculo aos dados da adsorção a pH 7,7-7,8 da fig. 1, uma vez que são consideravelmente mais elevados do que a pH = 6,8, determina-se para a capacidade máxima de adsorção o valor de 9mMg⁻¹. Por outro lado, a fig. 5 dá, para estes valores de pH, α_0 cerca de 0,325 ou seja α_{MeX} aproximadamente igual a 0,675.

Com estes resultados é possível construir, com os dados da isotérmica indicada na fig. 1, um

gráfico de θ em função da concentração de MeX e, a partir dele, determinar β .

Assim se obteve para β o valor de $82 \pm 4 \text{ M}^{-1}$, vindo $\Delta G^\circ = -10,9 \pm 0,5 \text{ KJM}^{-1}$.

A imprecisão de ΔG° é naturalmente maior do que o valor que acima lhe atribuímos, uma vez que, por falta de dados, não é possível fazer a estimativa do erro correspondente às fracções molares dos complexos do cobalto com o amoníaco.

9. Healy, T. W., James, R. O. e Cooper, R., in «Adsorption from Aqueous Solution», Advan. Chem. Ser., Advan. Chem. Ser., n.º 79, American Chemical Society, Washington D. C., 1968, p. 62.
10. Murray, J., Healy, T. W. Fuerstenau, D. W., in «Adsorption from Aqueous Solution», Advan. Chem. Ser., n.º 79, American Chemical Society, Washington D. C., 1968, p. 74.
11. Burns, R. G., *Nature*, 205, 999 (1965).
12. «Handbook of Analytical Chemistry», Ed. L. Meites, McGraw-Hill, London, 1963, p. 1-39.
13. «Stability Constants», Special Publication n.º 17, Chemical Society, London, 1964.

BIBLIOGRAFIA

1. Redinha, J. S., Veiga, A. S. e Pereira, P. F., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 135 (1970)
2. Ottewill R. H., *J. Chem. Soc.*, 5034 (1964).
3. Stryker, L. J. e Matijevic, E., in «Adsorption from Aqueous Solution», Advan. Chem. Ser., n.º 79, American Chemical Society, Washington D. C., 1968, p. 44.
4. James, R. C. e Healy, T. W., *J. Colloid Interf. Sci.*, **40**, 65 (1972).
5. Yopps, S. A. e Fuerstenau, D. W., *J. Colloid Interf. Sci.*, **19**, 61 (1964).
6. Parks, G. A., *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965).
7. Fuerstenau, D. W., *Pure Appl. Chem.*, **24**, 135 (1970).
8. Stumm, W., Huang, C. P. e Jenkins, S. R., *Croat. Chem. Acta, Special Publication n.º 1*, 143 (1971).

ABSTRACT

The adsorption of the cobalt ion from aqueous solutions containing ammonium ion by recently prepared and aged aluminium hydroxides was studied for several values of pH. The adsorption capacity is high for both hydroxides. It is larger for the recent than for the aged one, for both being however much higher than for the α alumina. The results lead to the conclusion that the Co (II) is adsorbed by the aluminium hydroxides as ammonia complexes. It is assumed that interaction of the OH groups of the surface with cobalt-ammonia complexes takes place through the coordinated NH_3 . The estimated value for the standard Gibbs energy of adsorption of the complexes is about $-10,9 \text{ KJM}^{-1}$.



A TUNNEL EFFECT MODEL FOR RADIATIONLESS TRANSITIONS IN AROMATIC MOLECULES

A process of a tunnelling effect in the potential surfaces of the C-H stretching vibrational modes is proposed in order to interpret the radiationless transitions in aromatic molecules. The agreement with the experimental data is found to be good both qualitatively and quantitatively.

The radiationless transitions in large molecules, and particularly in the aromatic hydrocarbons have been a very active field of study, not only experimentally, but also from a theoretical point of view (1, 2). Apart from some early work of FRANCK and SPONER (3) and ROSS and co-workers (4, 5), the problem of the radiationless transitions in big molecules was dominated by two papers of ROBINSON and FROSC (6, 7) where the importance of Franck-Condon factors and density of states was emphasized. Although not easily amenable to an absolute calculation, the model has been very useful qualitatively and was well explored in a semi-empirical way by SIEBRAND (8, 9). More recently, the approach of ROBINSON and FROSC was considered formally wrong (2) and more sophisticated theories were developed by RICE, JORTNER, FREED and co-workers (2) and FISCHER and others (10). These later approaches lack the qualitative simplicity of the model of ROBINSON and FROSC and only recently have some calculations been done with them (11, 12), mainly in relation to the ratio of rates because the absolute values are some orders of magnitude lower than the experimental rates. The Franck-Condon factors do not seem as important as has been claimed, and in fact in 1968 TING (13) clearly stated that the calculated Franck-Condon integrals were 10^{-10} - 10^{-7} times smaller than it was required to calculate radiationless rates of the right order of magnitude.

Since the aromatic hydrocarbons are relatively rigid molecules, no crossing between the potential surfaces of their vibrational modes is expected. Although having spacial points in common, as figure 1 shows, no isoenergetic transitions between different electronic states can occur via those points, because the Franck-Condon factors are too small. Therefore, only a tunneling process from the turning points of the vibrations of one electronic state to the other can give a possible mechanism for a radiationless conversion, as ROSS and co-workers expressed in their early approaches (4, 5).

The tunnel crossing between two electronic states, say between C and B (fig. 1), requires not only the tunnelling of an electron, but also the simultaneous tunnelling of the oscillator, since for an isoenergetic transition the molecule finds itself in a different geometrical configuration, after the

transition. Within the W.K.B. approximation (5a) it can be shown that the rate of conversion is given by

$$k = \nu \exp\left(\frac{-2\pi}{h} \sqrt{2m(I_e - E_e)} \cdot \Delta x\right) \cdot \exp\left(\frac{-2\pi}{h} \sqrt{2\mu(D - E_v)} \cdot \Delta x\right) \quad (1)$$

ν is the frequency of the vibrational mode, i. e., the number of times that the oscillator can try the transition in a unit of time. The two exponential functions express the probability of tunnelling of the electron and of the oscillator as independent events, i. e., within the Born-Oppenheimer approximation. Each exponential represents the probability of a particle to tunnel a barrier of width Δx , i. e., the horizontal distance between the potential surfaces at the energy of the transition. Therefore, I_e is the ionization of one electron in the molecule, E_e the electronic energy of the initial electronic state, m the mass of the electron, μ the reduced mass of the oscillator, E_v the vibrational energy and D the energy barrier for a free change of geometry of the oscillator. D is the dissociation energy of the vibration (D_e) when the radiationless transition occurs on the expansion of the vibration.

If the crossing occurs on the compression of the oscillator, D is the energy at the crossing point of the two potential surfaces. It can be high if the electronic states are close together and, consequently, the radiationless transition can only occur from the attractive side of the potential energy curve, i. e., when the oscillator is in distension. However, if the electronic energy gap is high ($\sim 40.000 \text{ cm}^{-1}$) the energy of the crossing point of the repulsive curves, relative to the initial state, is of the same order of magnitude as D_e . For two harmonic oscillators with the same vertical axis of symmetry the frequency factor should be 2ν , but in fact such situation is not common and is only presented as such in figure 1 with an illustrative purpose.

There are several modes of vibration in an aromatic molecule, but the one of highest frequency and lowest reduced mass is the C-H stretching mode. The other modes being of lower frequency and (or)

higher reduced mass have a very much smaller tunnelling rate. Therefore, the radiationless conversions should be dominated by the C-H stretching modes of vibration, a well known fact for a long time (8, 9). The transitions from the potential curves of these modes should be mainly to the potential energy surfaces of the same vibrational modes, because the curves of the other modes are much wider and Δx should be, consequently, higher.

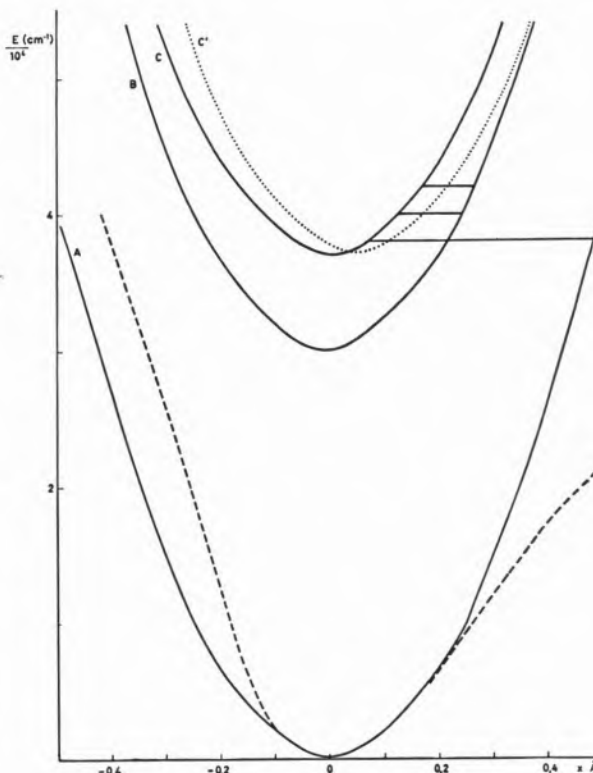


Fig. 1

Potential energy curves of the C-H vibrational stretching mode in several electronic states. (— harmonic oscillators; ...displaced harmonic oscillator; --- anharmonic oscillator).

Let us now test the model with a few examples of the radiationless conversions in the aromatic molecules, considering in equation (1) only the parameters for the C-H stretching mode. For an internal conversion $S_2 \rightarrow S_1$ (say between C' and B (fig. 1)) differing by 7000 cm^{-1} , with an $I_e = 9 \text{ eV}$, $E_{S_2} = 35\,000 \text{ cm}^{-1}$, and $D_e = 100 \text{ Kcal/mol}$, a rate $k_{S_2 \rightarrow S_1} = 9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ is found with $\Delta x = 0.1 \text{ \AA}$. Such value is in perfect agreement with the experimental data, which varies typically

between $1.6 - 0.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (14). In benzene the value is only $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ and in azulene $k_{S_2 \rightarrow S_1} \approx 2.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, which causes the molecule to fluoresce from S_2 with a high quantum yield, even in solution. This has been always a puzzling question for the current theories of radiationless transitions, but it can be well explained within the present model. In fact if there was a small or virtually no displacement between S_2 and S_1 , Δx would be ca. $0.2 - 0.3 \text{ \AA}$ and k would vary between $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ and 10^8 s^{-1} . Even a higher Δx could be possible, particularly with anharmonic functions, and the internal conversion rates could be even much smaller.

Now let us look at the rate $S_1 \rightarrow S_0$ from the lowest vibrational level. With the Δx and E -taken from figure 1 for the electronic states B and A (anharmonic function) $k_{S_1 \rightarrow S_0} \approx 10^6$ as expected since internal conversion is not normally an important process at the low vibrational levels in S_1 . However, if the rate is calculated for an excess of $8,000 \text{ cm}^{-1}$ in the vibrational energy, then $k_{S_1 \rightarrow S_0} \approx 3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. This rate is probably too high because the dissociation energy of the C-H bond was used as a value for D , and since the crossing is on the repulsive side of the potential energy curves, a higher value of D should have been used. Nevertheless, this explains well the increase in the rate from a given electronic state with an increase of vibrational energy, a qualitative effect that was predicted when looking at the decrease of Δx from C to B with the increase in the vibronic energy (fig. 1).

Experimentally such effect has been observed in naphthalene (15, 16) and has been invoked in the interpretation of the pressure effect on the fluorescence and triplet yields in benzene (17). The actual values found by FORMOSINHO and PORTER (15) vary from $k \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$, at the lowest vibrational levels, to $k = 2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ at an 8000 cm^{-1} of excess vibrational energy in S_1 . Furthermore, equation (1) predicts that such increase should be an exponential function of the vibrational energy, an effect found in the steady state fluorescence studies of naphthalene (15) and in the fluorescence decays when the correct quantum yields are used (16, 18). The variation of the rates with the vibrational energy content of the electronic states should

be smaller for radiationless transitions between states of a smaller electronic energy gap because the rates are already closer to the frequency factor. In fact, in naphthalene, for the experimental conditions mentioned above, only an increase of 4 times was observed for the conversion $S_1 \rightarrow T_2$ (or T_3) (15). A calculation for the rate between the states C' and B gave the same value for an increase of $8,000 \text{ cm}^{-1}$ in C', although, of course, the absolute agreement must be regarded to a small extent as fortuitous. From these considerations it is clear that studies in solution at different temperatures will reveal apparent activation energies, due to the thermal population of high vibronic levels. Such effect has been observed in benzene (19).

Internal conversion between triplet states seems to be very small ($\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$) in the vapour phase at low pressures (15) and ca. 10^{10} s^{-1} in solution (15,20). This should be due to small relative displacements between the triplet potential energy functions. The effect of collisional perturbations will change the shapes of the potential surfaces (21) and the displacements, and this may cause a great increase in the nonradiative rates (15,17). It is not clear why apparently the displacements in the singlets are larger than in the triplets, but a possible reason could be the different Fermi correlation effects in these two kinds of electronic states.

The intersystem crossing rates involve a spin forbidden factor in the frequency ν' (ν' is a more general frequency term that may include the spin forbidden factor). The magnitude of such factor depends on the mechanism of the spin coupling between the singlet and triplet states and decreases with the increase of the electronic energy gap ΔE ($\nu' \propto \Delta E^{-2}$). As far as S_1 is concerned it should be coupled more strongly to the triplet levels nearer to such singlet state. This seems to agree with several experimental data on the photo-physical processes of the aromatic compounds (15, 17, 22, 23). Direct coupling with T_1 should be normally very small. Since internal conversion between triplet states can be very small (ca. 10^6 s^{-1}) at low pressures, the smallness of the coupling $S_1 \rightarrow T_1$ eliminates some of the arguments against the reversibility of the intersystem crossing process from S_1 , proposed by ASHPOLE, FORMOSINHO and PORTER (23) in order to explain the pressure depen-

dence of triplet formation of some aromatic vapours.

Apparent activation energies are also expected for the intersystem conversion from S_1 , although smaller than for the process $S_1 \rightarrow S_0$. Such effect will be observed not only if the coupled state is higher in energy than S_1 , but also when it is lower.

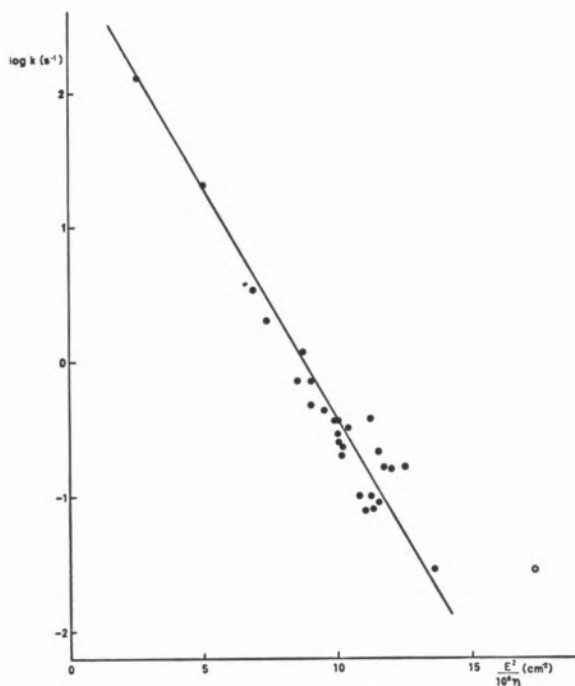


Fig. 2

Logarithmic plot of the non-radiative triplet decay rate constant k versus $\frac{E^2}{\eta}$ (E energy of the triplet state; η relative number of H atoms in the molecule; \circ benzene).

Therefore, some care should be exercised in the interpretation of the temperature effects on the fluorescence quantum yield studies in solution, although the present model does not exclude the possibility of a double intersystem crossing process from S_1 .

As fig. 1 illustrates for an electronic transition from the same state (say C) to several others, Δx increases when the electronic energy difference increases and, consequently, as equation (1) shows, k decreases. This is the well known energy-gap law of the triplet lifetimes studied by SIEBRAND (23). Owing to the order of magnitude of the energy

gaps involved (ca. $25,000 \text{ cm}^{-1}$) the transition $T_1 \rightarrow S_0$ occurs on the attractive side of the potential surfaces of the C-H stretching mode. Therefore the non-radiative triplet decay rate, k , should be plotted against some exponential function of the triplet energy E . A careful analysis of the potential energy curves near the dissociation limit shows that $\Delta x \propto E^2$ for the energy region where triplet states are located. Assuming no displacement between the potential surfaces of S_0 and T_1 , $\log k$ should be studied directly as a function of E^2 . Figure 2 shows such plot for $\frac{E^2}{\eta}$ where η is the relative number of hydrogen atoms in the molecule $\left(\eta = \frac{\eta_H}{\eta_H + \eta_C} \right)$.

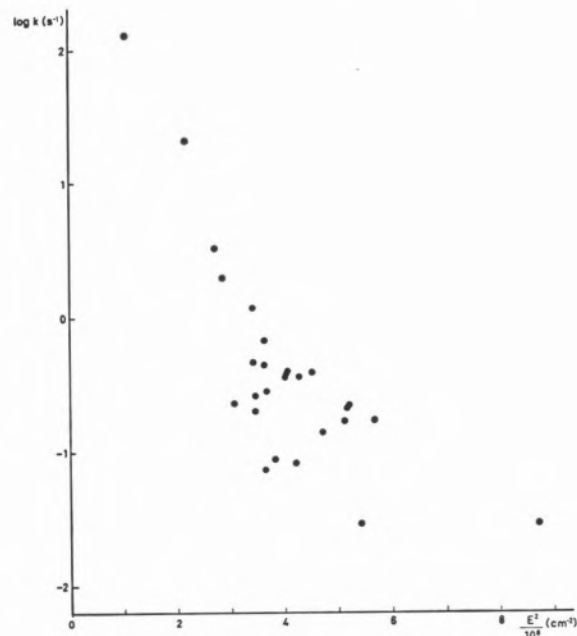


Fig. 3

Similar plot as in fig. 2 but against E^2 .

The parameter η was also used before by SIEBRAND in his studies (23). Figure 3 shows the plot of $\log k$ versus E^2 . As the figures clearly show the correlation is much better with $\frac{E^2}{\eta}$ and this reveals the need to take the relative number of active modes for the radiationless conversions into account. In view of this experimental correlation,

equation 1 should probably be refined as follows

$$k = \nu' \exp \left(- \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(I_e - E_e)} \cdot \Delta x \right) \cdot \exp \left(- \frac{2\pi}{h} \sqrt{2\mu(D - E_v)} \cdot \frac{\Delta x}{\eta} \right)$$

As expected no correlation was found between $\log k$ and $\frac{E^{1/2}}{\eta}$ or $E^{1/2}$ as is required for an harmonic oscillator.

The correlation also shows that the factor

$$\nu' \exp \left(- \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(I_e - E_e)} \Delta x \right)$$

is more or less constant for all the hydrocarbons. Although the coupling between T_1 and S_0 should increase when E_T decreases, E_e decreases and the exponential term increases. So, it seems that both factors compensate somehow. The lack of ionization data for all the hydrocarbons plotted in the figures does not allow a more quantitative test.

Benzene (0 in fig. 2) does not seem to fit the correlation curve, but this could be due to some difference in the electronic frequency factor or (and) to any displacement of its triplet function.

Although I believe the presented explanation is the correct one, I should say that SIEBRAND's empirical correlation (23) of $\log k$ with

$\frac{E - 4000}{\eta}$ (cm^{-1}) for the protonated compounds,

and with $\frac{E - 5,500}{\eta}$ (cm^{-1}) for the deuterated

derivatives, is not «a priori» incompatible with this model. It would require a displacement of the triplet curves by ca. 0.2 Å in order to explain the energy subtracting factor of 4000 cm^{-1} . This does not agree very well with the absence of strong displacements in the triplet states. Furthermore, Δx should be proportional to E^n with $n > 2$ because T_1 will be closer to the dissociation limit of the C-H potential curve in S_0 . For the deuterated compounds the displacement would be greater (ca. 0.3 Å) in order to account for the higher subtracting energy factor contrary to what would be expected.

A factor of $k = 10^3$ is found by extrapolating the data of fig. 2 to zero energy. With the electronic data available for naphthalene (14) a value of $3.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ is found for ν' . Such a value should be the maximum rate observed in an intersystem crossing process from T_1 , and this is in agreement with the triplet lifetimes studies in the vapour phase (25) that show a maximum rate of ca. 10^4 s^{-1} . Since through this model the rates of radiationless transitions are very sensitive to displacements and shapes of the potential curves, some effect should be expected at least for the lower rates of crossing. Such theoretical prediction agrees well with the smaller apparent activation energy found for $k_{T_1 \rightarrow S_0}$ in solid matrices (26) than in the liquid (27) and the vapour phase (25).

The decrease of the nonradiative rates on deuteration is very easily accounted for by expression (1), since there is a decrease in the frequency and an increase in the reduced mass of the oscillator. The average experimental decrease is ca. 10^{-1} (14). The calculated decrease for $E \simeq 25\,000 \text{ cm}^{-1}$ is about 10^{-2} . However for any small displacement, in contraction, of the C-D stretching, the crossing of the repulsive parts of T_1 and S_0 can occur for a smaller energy in the deuterated compounds. With this decrease in D , transitions from the repulsive side of the potential curve would also occur in the deuterated hydrocarbons and this, obviously, will make the calculated factor in better agreement with the experimental data. For transitions between electronic states very close in energy ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) the displacement of the C-D potential curves will correspond to a decrease in Δx compared to the same electronic states of the protonated compounds, and an inverse deuterium effect can be observed.

In this discussion we have considered only direct rates, i. e., non-equilibrium situations. When, for example, a $S_1 \rightarrow S_0$ transition occurs, the oscillator, due to the Franck-Condon principle, will keep its velocity factor and Δx will increase progressively after the transition. The coupling with many other vibrational modes redistributes the vibrational energy, avoiding the break of the C-H bond, and makes the recurrence time of the reverse transition $S_0 \rightarrow S_1$ very long, in fact, for this case, much longer than the intermolecular collision that will cause vibrational relaxation.

Consequently, the internal conversion $S_1 \rightarrow S_0$ is irreversible. Only when the rates are similar and fast as it is the case of $S_1 \rightarrow T_j$ and $T_j \rightarrow S_1$ could such equilibrium be attained at low pressures, as the experimental observations confirm (21, 28).

The effect of collisions on the photophysical process of the S_1 states needs also a short discussion. The $S_1 \rightarrow S_0$ transitions occur as it was shown, on the repulsive side of oscillator potential curves, and therefore are probably not very sensitive to collisions. But the $S_1 \rightarrow T_j$ transitions occur on the attractive side of the potential curves, the side of the energy surfaces more sensitive in shape and probably in displacements to collisional perturbations. Consequently, in some conditions, an isolated aromatic molecule will have only an internal conversion from S_1 and its fluorescence decay will be exponential. At low pressures, when the molecule suffers ca. one average collision in the lifetime, the collisional perturbation on the attractive part of the potential surfaces of S_1 and T_j can cause or enhance an intersystem crossing process, which is reversible, and the fluorescence decays become non-exponential. That was the explanation proposed by FORMOSINHO and PORTER (15) to conciliate the reversibility of intersystem crossing in aromatic molecules, apparently the only kinetic explanation of the pressure effects on the fluorescence and triplet yields of those compounds, with the exponential fluorescence decays observed with some molecules under isolated conditions (16, 18, 29). Here only a stronger theoretical support is given within the present model.

Although this paper is mainly concerned with aromatic molecules, some generalizations can be made. For example, for small molecules such as NO_2 and SO_2 , particularly interesting for their long fluorescence lifetimes, if there are no great changes of geometry in some of the electronic excited states, no crossing of the potential surfaces will occur. Consequently a tunnelling mechanism could be applied to the radiationless transitions in these molecules. However, since now there is not a dominating mode for the tunnelling effect, each space of the normal coordinates should be analyzed. The long fluorescence lifetimes of those molecules could be due to an equilibrium situation caused by a reversible crossing between S_1 and another state with a higher density of vibronic levels.

Another possible explanation is given by a tunnelling radiationless transition from S_1 to a different electronic state and to a different vibrational mode of higher reduced mass or (and) lower frequency. From such a state the radiationless transition to S_1 becomes more difficult and the energy is trapped for a longer time.

In conclusion, in spite of its simplicity, the presented model seems to agree quantitatively well with the published data on radiationless transitions and can be easily handled quantitatively and qualitatively enabling an evaluation of the displacement and the shape of the potential surfaces of the C-H stretching vibrational modes in different electronic states. Furthermore it seems to show whether a radiationless conversion occurs on the repulsive or on the attractive part of the potential surfaces which might be of photochemical interest.

ACKNOWLEDGEMENT

The financial support of the Serviço Meteorológico Nacional is gratefully acknowledged. This work is included in the research project CQ-2 of the CEQNR (Chemical Laboratory, University of Coimbra).

REFERENCES

1. Henry, B. R. and Kasha, M., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 161 (1968).
2. Jortner, J., Rice, S. A. and Hochstrasser, R. M., *Adv. Photochem.*, **7**, 149 (1969).
3. Franck, J. and Sponer, H., *J. Chem. Phys.*, **25**, 172 (1956).
4. Hunt, G. R., McCoy, E. F. and Ross, I. G., *Austral. J. Chem.*, **15**, 591 (1962).

5. McCoy, E. F. and Ross, I. G., *Austral. J. Chem.*, **15**, 573 (1962).
- 5.a Messiah, A., «Mécanique Quantique», Dunod, Paris, 1959, p. 199.
6. Robinson, G. W. and Frosch, R. P., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1962 (1962).
7. Robinson, G. W. and Frosch, R. P., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1187 (1963).
8. Siebrand, W., *J. Chem. Phys.*, **44**, 4055 (1966).
9. Siebrand, W., *J. Chem. Phys.*, **46**, 440 (1967).
10. Schlag, E. W., Schneider, S. and Fischer, S. F., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **22**, 465 (1971).
11. Fischer, S., Schlag, E. W. and Schneider, S., *Chem. Phys. Letters*, **11**, 583 (1971).
12. Heller, D. F., Freed, K. F. and Gelbart, W. M., *J. Chem. Phys.*, **56**, 2309 (1972).
13. Ting, C. H., *Photochem. Photobiol.*, **9**, 17 (1969).
14. Birks, J. B., «Photophysics of Aromatic Molecules», Interscience Publishers, London, 1970.
15. Formosinho, S. J. and Porter, G., Work in course of publication.
16. Beddard, G. S. and Porter, G., Work in course of publication.
17. Formosinho, S. J., and Silva, A. M., to be published.
18. Laor, U. and Ludwig, P. K., *J. Chem. Phys.*, **54**, 1054 (1971).
19. Greenleaf, J. R. and King, T. A., Proc. Intern. Conf. Luminescence, Akademiai Kiadó, Budapest, 1968, p. 212.
20. Liu, R. S. H. and Edman, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1492 (1969).
21. Kroto, H. W. and Dias, J. J. C. T., *Mol. Phys.*, **18**, 773 (1970).
22. Ashpole, C. W., Formosinho, S. J. and Porter, G., *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **323**, 11 (1971).
23. Keavell, A. and Wilkinson, F., *J. Chim. Phys.*, **xx**, 125 (1970).
24. Siebrand, W., «The Triplet State», Ed. by Zahlan et al., Cambridge University Press, 1967, p. 31.
25. Ashpole, C. W., Formosinho, S. J., Porter, G. and West, M. A., *J. C. S. Faraday Transactions I*, In publication.
26. Jones, P. F. and Siegel, S., *J. Chem. Phys.*, **50**, 1134 (1950).
27. Langelaar, J., Rettschnick, R. P. H. and Hoytink, G. J., *J. Chem. Phys.*, **54**, 1 (1971).
28. Formosinho, S. J., Porter, G. and West, M. A., *Chem. Phys. Letters*, **6**, 7 (1970).
29. Abramson, A. S., Spears, K. G. and Rice, S. A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 2291 (1972).

RESUMO

Apresenta-se uma nova teoria para as transições não-radiativas em moléculas aromáticas, baseada na possibilidade de tais processos ocorrerem por um efeito túnel dos modos de vibração C-H. O modelo apresentado está em bom acordo com vários dados experimentais.



STRUCTURE DE LA TRACE DES PARTICULES IONISANTES POUR L'ÉTUDE DE LA RADIOLUMINESCENCE DES MILIEUX ORGANIQUES AROMATIQUES CONDENSÉS

On présente un modèle de la trace des particules ionisantes dans des substances organiques aromatiques condensés. A cet égard on tient compte de la nature et de l'évolution des activations primaires créées par l'irradiation. Dans le milieu on considère trois types de régions, la trace, les blobs et les spurs, parmi lesquelles se distribuent les excitations. Les formules donnant les fractions de l'énergie transmise par le corpuscule primaire à chacune de ces régions, sont déduites. Les valeurs de certains paramètres qui interviennent dans ces expressions sont enfin discutées.

1 — INTRODUCTION

Dans des travaux précédents (1, 2) nous avons étudié l'influence de la nature et de l'énergie des particules ionisantes sur le rendement de la radioluminescence des scintillateurs organiques aromatiques. Nous avons examiné plus précisément la variation de la luminescence spécifique du milieu, dS/dx ⁽¹⁾ avec le nombre de charges z et la perte d'énergie spécifique des corpuscules chargés dE/dx . Il ressort des résultats obtenus que, dans le cas d'une excitation par des rayonnements peu énergiques, caractérisés par une perte d'énergie dE/dx élevée ⁽²⁾, la quantité dS/dx cesse d'être une fonction linéaire de dE/dx . En effet, pour des valeurs croissantes de dE/dx elle passe par un maximum et diminue pour des pouvoirs d'arrêt élevés. Ce défaut de linéarité et la formation de ce maximum ont été attribués à des phénomènes de dégradation de l'énergie d'excitation des molécules dus à des perturbations qui agissent sur le système des électrons moléculaires. Celles-ci sont produites par d'autres activations induites au voisinage, et pratiquement au même temps, par la particule incidente; leur intensité dépend de l'énergie et de la nature de cette dernière.

Pour bien étudier ces phénomènes il convient de distinguer, dans le milieu, les molécules excitées dans des régions caractérisées par une faible densité en activations, de celles formées dans des zones où cette densité est élevée. En effet, si les premières peuvent être considérées comme étant isolées par rapport à ce type de perturbations, il n'en est pas de même pour les dernières. Une analyse théorique du rendement de radioluminescence doit ainsi être précédée par l'élaboration d'un modèle de trace des particules; celui-ci doit décrire et les différents types de régions où peuvent se situer les activations créées par un corpuscule incident et la répartition de l'énergie transmise par ce dernier à la cible irradiée.

Dans ce travail nous présenterons un tel modèle pour le cas d'une substance organique aromatique pure. Tout d'abord nous faisons référence à des études récentes sur la nature et l'évolution des

(1) Nombre de photons émis par unité de parcours d'une particule.

(2) Par exemple: protons et particules α d'énergies respectivement inférieures à 1 et 10 MeV.

espèces primaires créées par le passage d'un rayonnement. Nous indiquerons ensuite les mécanismes de dégradation de l'énergie d'excitation qui peuvent expliquer la variation de la luminescence spécifique. Nous définirons alors les différentes régions qu'il faut considérer dans un milieu irradié et nous déduirons les expressions des fractions de l'énergie du corpuscule primaire transmises, par unité de parcours de ce dernier, à chacune de ces régions.

Nous avons utilisé ce modèle de trace pour l'étude de la radioluminescence d'échantillons du scintillateur plastique NE 102A ce que nous a permis de déterminer les paramètres qui caractérisent les fractions mentionnées. Nous profiterons ici de leur connaissance pour faire une discussion sur la répartition de l'énergie et pour suggérer quelques données définissant les régions proposées.

2 — NATURE ET ÉVOLUTION DES EXCITATIONS PRIMAIRES

Au sein d'un milieu irradié, les molécules sont soumises à un flux de particules primaires, secondaires etc., caractérisées par un spectre d'énergie («spectre de dégradation») qui a été étudié par FANO (3, 4). Dans le cas d'une irradiation par des électrons, en particulier, cet auteur introduit une fonction d'intensité spectrale $Y(T)$ qui représente le nombre d'électrons d'énergie T traversant, par unité de temps et d'énergie, un volume sphérique de section unitaire (4). Pour prévoir la nature des excitations produites dans le milieu il faut considérer séparément l'action des corpuscules rapides et lents de ce spectre.

— D'après des travaux sur la perte d'énergie caractéristique des électrons (5, 6) nous savons que *les corpuscules rapides du spectre de dégradation (d'énergie $T \geq E_2 \approx 50$ eV)* donnent lieu, lors des collisions optiques primaires, à des états collectifs d'oscillation des électrons de valence — les plasmons. Dans le cas particulier de substances aromatiques le spectre d'excitation en phase condensée présente deux maxima: pour le benzène, par exemple, un de ces derniers correspond à l'énergie de 7eV et est attribué aux électrons π ; l'autre maximum, plus large que le premier, est observé pour une énergie de ≈ 20 eV et correspond

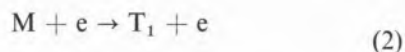
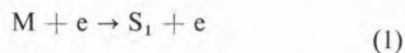
à une oscillation de la totalité des électrons de valence. Dans un temps très court ($\approx 10^{-15}$ s) et par un processus mal connu, ces plasmons donnent lieu à la formation des états excités de molécules individuelles dont l'énergie est ≥ 7 eV (7). Ces derniers sont les états superexcités définis par PLATZMAN (8). L'évolution des molécules portées sur ces niveaux dont l'énergie moyenne est de l'ordre de 20 eV a fait l'objet de plusieurs travaux (1) car elle joue un rôle important dans la prévision des effets ultimes de l'interaction des particules ionisantes dans le milieu.

Les principaux processus d'évolution d'un état superexcité pouvant amener à l'émission de lumière sont la conversion interne vers les états d'excitations plus bas, la dissociation et l'autoionisation (7, 9). Très récemment FUCHS (10, 11) a mis en évidence que, pour les milieux condensés la probabilité de ce troisième mécanisme qui donne lieu à la formation d'un ion positif M^+ et d'un électron libre, est plus élevée que celle des deux autres; la valeur relative de cette probabilité doit même augmenter avec l'énergie d'excitation, pouvant devenir égale à l'unité pour des valeurs de celle-ci dépassant l'énergie d'ionisation. Cette conclusion est, par ailleurs, cohérente avec celle de THOMAS *et al.* (12, 13) qui ont été amenés à attribuer une origine ionique à tous les états excités pour expliquer leurs résultats de la radiolyse de solutions de substances aromatiques.

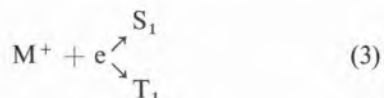
La répartition de l'énergie entre l'ion M^+ et l'électron n'est pas encore très bien connue ce qui difféculte la description précise de leur évolution. En ce qui concerne l'ion positif, VOLTZ (7) admet que, dans des temps de l'ordre de 10^{-14} s, il perd son énergie par une série de transitions non radiatives l'amenant à son niveau de vibration le plus bas; dans ce cas la charge M^+ doit rester localisée près du lieu de sa création jusqu'à sa neutralisation. Pour prévoir le rôle des électrons il faut connaître l'énergie cinétique dont ils sont animés. Celle-ci doit être faible, si on tient compte du fait que l'énergie moyenne d'un état superexcité est de l'ordre de 20 eV. Elle peut cependant, être supérieure à celle des états électroniques excités singulets S_1 et triplets T_1 les plus bas, de plusieurs substances

(1) Pour un résumé de plusieurs travaux parus sur ce sujet, voir la réf. (9).

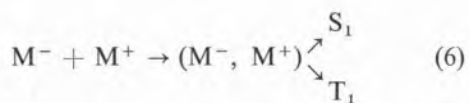
aromatiques, ce qui rend possible l'excitation de ces niveaux moléculaires suivant les réactions



cette dernière correspondant à un processus d'échange électronique dont la section efficace peut être comparable à celle de l'excitation des niveaux singulets (14, 15). Les électrons d'énergie inférieure à S_1 et T_1 peuvent provenir directement de l'auto-ionisation, ou être des électrons ayant déjà subi une ou plusieurs collisions électroniques. Ils sont capables de créer des états excités suivant les réactions:



(4)



(7)

Les mécanismes 3 et 4 correspondent à la recombinaison de l'électron avec un ion positif; la formation d'excitons triplets est cependant impossible, par des raisons de conservation de spin, si la neutralisation (M^+ , e) a lieu entre un électron et leur ion parent. Les électrons ayant échappé à la recombinaison peuvent être fixés par une molécule neutre et créer un ion négatif M^- . Celui-ci, pour sa part, donne lieu, avec l'ion positif, à un complexe (M^+ , M^-) dont la neutralisation conduit à des excitations moléculaires. Notons enfin que, après les réactions 1 et 2 la recombinaison et la formation du complexe (M^+ , M^-) sont encore probables. L'autoionisation d'un niveau superexcité est, dans ces cas, suivie de la formation de plus qu'un exciton.

— Les réactions 1 à 7 sont également valables pour les *électrons lents* ($T < E_2$) formés lors des

collisions ionisantes produites par la particule primaire ou par des corpuscules secondaires. Ces électrons constituent d'ailleurs une fraction appréciable du spectre de dégradation (16). Ils peuvent avoir une énergie supérieure à celle des électrons qui résultent de l'autoionisation d'un état superexcité et ont par rapport à ces derniers, plus de chances de produire des excitations directes par les réactions 1 et 2. La formation d'autres excitons étant encore possible après ces processus, nous devons espérer que l'action des électrons lents soit traduite par la création d'un nombre important d'excitations.

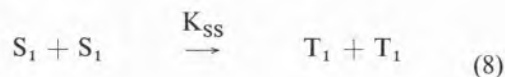
De ce qui précède nous pouvons conclure que le passage d'une particule primaire dans un milieu est accompagné de la formation d'une grande quantité de molécules excitées. Celle-ci doit avoir lieu dans un temps très court, de l'ordre ou même inférieur à 10^{-12} s (7).

Pour prévoir le rapport T/S entre le nombre d'excitons triplets et singulets il faut considérer séparément les régions du milieu qui sont caractérisées par une densité élevée en activations, et celles où cette densité est faible. Si on admet que dans ces dernières les paires ion positif-électron sont isolées les unes des autres, la recombinaison M^+ , e^- conduit surtout à un exciton singulet car elle se fera, dans la plupart des cas, entre l'électron et l'ion parent. Il faut cependant considérer l'hypothèse de la réalisation du processus d'échange électronique 2 lequel peut être suivi de la réaction 4. Il y aurait alors la production de deux états T_1 mais la probabilité de ce processus n'est pas élevée dans l'ensemble des régions où les paires sont isolées (17). Dans ces zones du milieu il faut donc s'attendre à des faibles valeurs du rapport T/S. Il n'en est pas de même dans les régions où la densité en paires d'ions est suffisamment élevée pour que la recombinaison soit complètement aléatoire. En effet, il est bien connu que les molécules excitées lors des réactions 3 et 4 ont alors une probabilité égale de se trouver dans un état singulet ou dans un des trois états triplets possibles, ces derniers étant ainsi statistiquement favorisés. Ceci conduit donc à un rapport T/S = 3. Si, en plus, on considère la production directe des excitons triplets nous pouvons encore concevoir des zones du milieu où la valeur de T/S soit même supérieure à 3 (17).

3 — EVOLUTION DES NIVEAUX MOLÉCULAIRES S_1 ET T_1

Dans ce paragraphe nous considérons surtout les mécanismes liés aux phénomènes de dégradation de l'excitation moléculaire pouvant expliquer la variation du rendement de radioluminescence d'une substance aromatique pure avec la nature et l'énergie des particules incidentes.

En ce qui concerne l'exciton S_1 il faut envisager, outre l'émission de fluorescence caractérisée par un temps de décroissance de l'ordre de 10^{-9} s, un certain nombre de transitions non radiatives (18). Parmi celles-ci nous signalons les interactions singulet-singulet

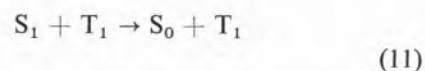
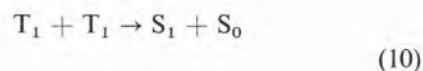


donnant lieu à la formation de deux états triplets et les interactions singulet-triplet

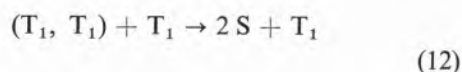


conduisant l'exciton S_1 à l'état fondamental sans modification de l'état triplet. Ces réactions dont les constantes de vitesse pour l'anthracène sont respectivement de l'ordre de $K_{SS} = 3.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $K_{ST} = 2.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, constituent, en effet, un mécanisme important d'inhibition des excitations singulet dépendant de la concentration en activations (19-22). Cependant, pour que ces processus ne puissent pas affecter la constante de temps de la fluorescence il faut qu'ils soient plus rapides que les transitions radiatives $S_1 \rightarrow S_0$. En comparant les valeurs des constantes de vitesses K_{SS} et K_{ST} avec celle de la constante de temps de fluorescence pour l'anthracène il est alors facile de vérifier que les effets de dégradation ne doivent être efficaces que dans les régions du milieu ayant des concentrations en S_1 supérieures à $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Pour définir ces zones il convient de décrire les phénomènes d'extinction en termes d'une longueur critique R_d telle que la disparation d'un état S_1 ait lieu avec certitude si au moins une autre espèce activée (S_1 ou T_1) se trouve à une distance $R < R_d$; dans le cas contraire ($R > R_d$) la probabilité de dégradation est considérée négligeable.

L'évolution des excitons triplets peut se faire par des processus monomoléculaires (phosphorescence et intercombinaison non radiative) et bimoléculaires (interactions $T_1 - T_1$). Cependant pour des concentrations en niveaux T_1 suffisamment élevées ($> 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) les premiers sont négligeables. Les interactions triplet-triplet peuvent conduire à la formation d'un état S_1 et par conséquent à une émission de lumière, qui caractérise le signal différé de la scintillation (23). Par ailleurs l'étude expérimentale de la luminescence spécifique due à ce signal, a mis en évidence des phénomènes de dégradation des excitations triplets dont la nature n'a pas été bien définie (1, 2). Divers auteurs (24-27) ayant vérifié que l'émission lumineuse liée aux états triplets diminuait lorsque l'on injectait des porteurs de charge dans le milieu irradié, ont été amenés à considérer, comme responsable de la dégradation, une interaction directe triplet-porteur de charge. C'est notamment ce qu'admet WAKAYAMA (27) dans des conditions telles que les processus monomoléculaires de deexcitation des excitons triplets sont plus probables que les mécanismes bimoléculaires. Par contre si ces derniers sont prépondérants cet auteur considère que la dégradation doit être plutôt due à une interaction entre un porteur de charge et un produit intermédiaire, de nature inconnue, formé lors de l'annihilation triplet-triplet. Dans des régions du milieu caractérisées par une densité élevée en excitons triplets (les réactions monomoléculaires y étant donc négligeables) nous pouvons encore envisager comme mécanisme de dégradation les réactions successives suivantes:



L'extinction de l'émission différée serait alors expliquée par la dégradation de l'exciton S_1 lors d'une interaction singulet-triplet analogue à celle considérée précédemment. L'addition de 10 et 11 donne la réaction globale



qui traduit la disparition de deux excitons T_1 par l'action d'un troisième créé dans son voisinage. La validité de la réaction 12 pour expliquer la dégradation de la luminescence différée doit cependant être vérifiée (par des mesures de luminescence spécifique et par l'étude cinétique du signal différé, par exemple).

En absence de précisions sur le mécanisme réel, nous allons admettre que les phénomènes d'extinction se produisent entre un état triplet T_1 et un centre inhibiteur créé à son voisinage. Ceci implique que la réaction ait lieu dans une zone du milieu ayant une concentration élevée en activations. Pour caractériser ces régions il convient d'introduire une nouvelle longueur critique R_d' entre l'exciton T_1 et le couper dont la définition est analogue à celle de R_d .

4 — DISTRIBUTION SPATIALE DES ACTIVATIONS

De ce que nous venons de dire nous pouvons conclure que l'évolution des états S_1 et T_1 doit être distincte suivant elle a lieu ou pas dans des régions du milieu caractérisées par une densité élevée en activations. Il est donc important de savoir comment se distribuent les différentes excitations. Pour cela il convient de faire la distinction entre les états moléculaires activés par des particules rapides et par des corpuscules lents. Sur la fig. 1 nous schématisons un modèle de distribution d'activations dans le cas, plus simple, d'une irradiation par des électrons. Après le passage de la particule primaire il faut considérer:

4.1 — Les molécules excitées, lors de l'évolution des plasmons isolés, dans des régions de petites dimensions que nous designerons par «spurs»⁽¹⁾. Ces activations sont produites par des corpuscules primaires ou secondaires dont l'énergie $T \geq E_1$ est telle que le libre parcours moyen λ entre deux collisions successives, soit égal ou supérieur à une longueur R_S de l'ordre de grandeur des dimensions des «spurs».

4.2 — Les molécules activées par les électrons lents du spectre de dégradation ($T < E_2$), suivant les processus (1) à (7) et qui restent également localisées dans des «spurs».

4.3 — Les molécules excitées par des électrons d'énergie comprise entre E_1 et E_2 et caractérisées par une valeur de la quantité λ inférieure à R_S . Ces molécules s'accumulent dans des régions que nous appellerons «blobs»⁽¹⁾, où les «spurs» se recouvrent.

La distribution des activations produites par des particules lourdes (protons, particules α , etc.) de pouvoir ionisant élevé, est schématisée sur la fig. 2. Nous y considérons:

a) La formation d'une trace cylindrique matérialisée par les spurs et par les blobs centrés près de la trajectoire de la particule primaire et engendrés par des électrons secondaires d'énergie $T < E_1$.
b) Les spurs isolés et les blobs créés par les électrons secondaires plus rapides (rayons δ) d'énergie $T > E_1$ auxquels s'applique le modèle de la fig. 1.

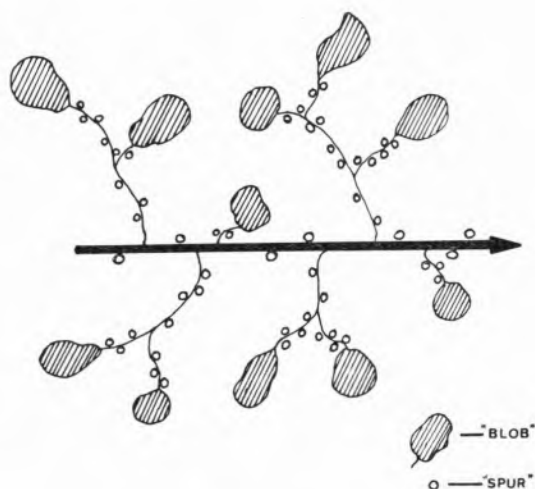


Fig. 1

Représentation schématique de la distribution spatiale des régions où se situent les espèces activées produites par un électron rapide.

Les blobs et la trace constituent donc les régions caractérisées par une densité élevée en activations. En conformité avec ce qui a été dit au paragraphe précédent nous admettons que les processus de dégradation des états singulets et triplets y sont très probables.

(1) Nous adoptons ici une nomenclature identique à celle suggérée par MAGEE (28).

5 — RÉPARTITION DE L'ÉNERGIE DISSIPÉE PAR LA PARTICULE PRIMAIRE

En tenant compte des modèles de distributions des activations indiqués sur les figs. 1 et 2, nous pouvons maintenant établir les expressions donnant les fractions de l'énergie de la particule primaire dissipée dans chacune des zones considérées. Pour cela nous commençons par analyser le cas de l'irradiation par des électrons.

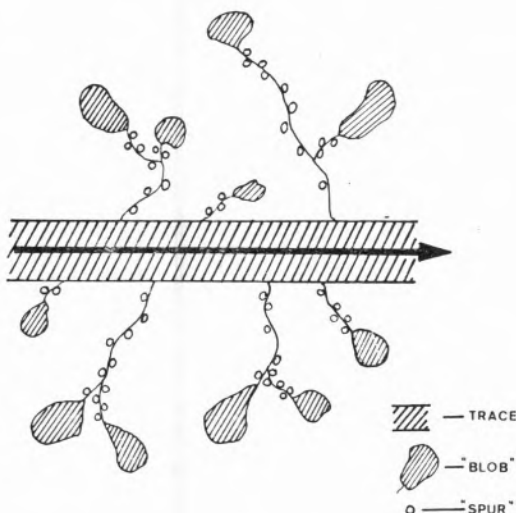


Fig. 2

Représentation schématique de la distribution spatiale des régions où se situent les espèces activées produites par une particule lourde de pouvoir ionisant élevé.

5.1 — IRRADIATION PAR DES ÉLECTRONS

Les «blobs» ont été définis comme étant des régions de densité élevée en activations créées par le recouvrement des spurs dus aux électrons d'énergie T telle que $E_2 < T < E_1$. Pour déterminer le rapport $F_{E_1 E_2}(T)$ de l'énergie incidente qui est dissipée dans ces zones en quantités comprises entre E_1 et E_2 , à celle perdue dans le milieu par la particule primaire, nous partons d'une hypothèse suggérée par FANO (29) et par GRAY (30). Selon ces auteurs, tout électron dont l'énergie est supérieure à une certaine valeur E , dissipe cette quantité E d'une façon fortement localisée en fin de parcours. Dans le cas d'une irradiation par un électron d'énergie incidente $T > E$, il faut tenir compte

de tous les électrons secondaires d'énergie supérieure à E . Le nombre n de ces derniers créés, par unité de parcours, à la suite des chocs centraux qui leur confèrent une énergie comprise entre E et la valeur maximale $T/2$ qu'ils peuvent acquérir, est donné par

$$n = \int_E^{T/2} d(dn/dx) = \Psi \int_E^{T/2} \frac{dQ}{Q^2} = \Psi \left(\frac{1}{E} - \frac{2}{T} \right) \quad (1)$$

où $d(dn/dx) = \Psi (dQ/Q^2)$ est le nombre de corpuscules secondaires d'énergie comprise entre Q et $Q + dQ$.

Le facteur Ψ est défini par

$$\Psi = \frac{\pi e^4 NZ}{T} \quad (2)$$

NZ étant le nombre d'électrons par cm^3 du milieu et e la charge de l'électron. La proportion F_{E_S} de l'énergie cédée au milieu par ces n particules secondaires en quantités égales à E s'écrit

$$F_{E_S}(T) = \frac{nE}{dT/dx} \quad (3)$$

Comme la perte d'énergie spécifique dT/dx est de la forme

$$\frac{dT}{dx} = \Psi^{B(T)} \quad (4)$$

où $B(T)$ est le nombre d'arrêt donné, d'après BETHE (31) par

$$B(T) = 2 \log \left(\sqrt{\frac{e}{2}} \frac{T}{I} \right) \quad (5)$$

il vient

$$F_{E_S}(T) = \frac{1}{B(T)} \left(1 - \frac{2E}{T} \right) \quad (6)$$

I étant le potentiel moyen d'ionisation du milieu.

Si l'électron primaire est complètement absorbé dans le milieu il perd, lui aussi, une quantité E à la fin de son parcours, correspondant à une proportion

$$F_{E_p}(T) = \frac{E}{T} \quad (7)$$

La fraction totale $F_E(T) = F_{E_s}(T) + F_{E_p}(T)$, donnée par:

$$F_E(T) = \frac{1}{B(T)} \left(1 - \frac{2E}{T} \right) + \frac{E}{T} \quad (8)$$

définit donc la part de l'énergie de la particule incidente qui est transférée de manière localisée.

Pour déterminer la fraction $F_{E_1 E_2}(T)$, il nous faut faire la différence entre les parts $F_{E_1}(T)$ et $F_{E_2}(T)$ d'énergie dissipée en quantités égales respectivement à E_1 par des électrons d'énergie initiale supérieure à E_1 et à E_2 par des corpuscules d'énergie plus grande que E_2 .

On doit, de plus, tenir compte de la fraction $F_{E_1 - E_2}(T)$ cédée au milieu par des électrons produits directement avec des énergies comprises entre E_1 et E_2 . La fraction $F_{E_1 E_2}$ est en effet donnée par

$$F_{E_1 E_2}(T) = F_{E_1}(T) - F_{E_2}(T) + F_{E_1 - E_2}(T) \quad (9)$$

où $F_{E_1 - E_2}(T)$ est de la forme

$$F_{E_1 - E_2}(T) = \frac{\Psi \int_{E_2}^{E_1} \frac{dQ}{Q}}{dT/dx} = \frac{1}{B(T)} \log \frac{E_1}{E_2} \quad (10)$$

Les proportions $F_{E_1}(T)$ et $F_{E_2}(T)$ étant données par l'expression 8 nous pouvons écrire finalement

$$F_{E_1 E_2}(T) = \frac{E_1 - E_2}{T} \left(1 - \frac{2}{B(T)} \right) + \frac{1}{B(T)} \log \frac{E_1}{E_2} \quad (11)$$

Dans le cas, par contre, où l'électron incident n'est pas totalement absorbé, cette expression se simplifie, car le terme provenant de la fin de parcours du corpuscule primaire disparaît. La relation 11 devient alors:

$$F_{E_1 E_2}(T) = \frac{1}{B(T)} \log \frac{E_1}{E_2} - \frac{2}{B(T)} \frac{E_1 - E_2}{T} \quad (12)$$

Notons enfin que, si l'énergie T de l'électron considéré est telle que $E_2 < T < E_1$, on a

$$F_{TE_2}(T) = \frac{T - E_2}{T} \quad (13)$$

et si $T < E_2$

$$F_{TE_2} = 0$$

5.2 — IRRADIATION PAR DES IONS LOURDS

Nous avons défini, pour le cas d'une irradiation par des particules lourdes de pouvoir ionisant élevé, deux régions ayant une forte densité en activations: la trace et les blobs. Nous établirons maintenant les relations qui donnent les fractions de l'énergie de la particule primaire dissipée dans la trace, dans les blobs et dans les spurs isolés.

5.2.1 — ENERGIE DISSIPÉE DANS LA TRACE

Par une question de simplicité il convient plutôt de déterminer la fraction Φ_1 de l'énergie dissipée hors de la trace par des électrons secondaires d'énergie $T \geq E_1$, la valeur que nous cherchons étant alors $(1 - \Phi_1)$.

Le nombre de corpuscules secondaires, d'énergie comprise entre T et $T + dT$, produits par unité de parcours, par une particule incidente de masse M , nombre de charges z et énergie E , est donné par

$$d \left(\frac{dn}{dx} \right) = \frac{\pi e^4 M}{mE} z^2 N Z \frac{dT}{T^2} \quad (14)$$

m étant la masse de l'électron. L'énergie dissipée

hors de la trace par unité de parcours de l'ion primaire peut être déterminée par la somme

$$\int_{E_1}^{T_{\max}} T \frac{d}{dT} \left(\frac{dn}{dx} \right) dT \quad (15)$$

où $T_{\max} = (4mE)/M$ est l'énergie maximale susceptible d'être transmise à un électron lors d'une collision avec la particule incidente. Nous pouvons alors obtenir la fraction Φ_1 en faisant

$$\Phi_1 = \frac{\int_{E_1}^{T_{\max}} T \frac{d}{dT} \left(\frac{dn}{dx} \right) dT}{dE/dx} \quad (16)$$

Calculant l'intégrale et remplaçant la perte d'énergie spécifique du corpuscule incident par l'expression de BETHE (31)

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 z^2}{mE} NZ \text{Log} \frac{4mE}{MI} \quad (17)$$

nous arrivons finalement à

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \frac{\text{Log} (4mE/ME_1)}{\text{Log} (4mE/MI)} \quad (18)$$

L'énergie dissipée par la particule primaire dans la trace est donc $(1 - \Phi_1) dE/dx$. Dans le cas particulier où $E_1 < T_{\max}$ il est évident que toute l'énergie de la particule reste localisée dans la trace.

5.2.2 — ENERGIE DISSIPÉE DANS LES «BLOBS»

Rappelons que les «blobs» sont produits par les électrons secondaires, tertiaires ... d'énergie T comprise entre E_2 et E_1 , à la fin de leur parcours. Si on tient compte de l'expression 9 et de la définition de Φ_1 , il est facile de vérifier que la fraction Φ_2

de l'énergie de l'ion primaire dissipée dans ces «blobs» est donnée par

$$\Phi_2 = \frac{\int_{E_1}^{T_{\max}} F_{E_1 E_2} T \frac{d}{dT} \left(\frac{dn}{dx} \right) dT}{dE/dx} \quad (19)$$

Si l'on introduit dans cette relation les expressions 11, 14, et 17 nous obtenons

$$\Phi_2 = \frac{S}{2 \text{Log} \frac{4mE}{MI}} \quad (20)$$

où

$$S = \int_{E_1}^{T_{\max}} \left\{ \frac{E_1 - E_2}{T^2} \left[1 - \frac{1}{\text{Log} \left(\sqrt{\frac{e}{2}} \frac{T}{I} \right)} \right] + \frac{\text{Log} E_1/E_2}{2T \text{Log} \left(\sqrt{\frac{e}{2}} \frac{T}{I} \right)} \right\} \quad (21)$$

L'énergie dissipée dans les blobs, par unité de parcours de la particule incidente, est alors donnée par $\Phi_2 dE/dx$.

5.2.3 — ENERGIE DISSIPÉE DANS LES SPURS ISOLÉS

Les spurs isolés sont créés soit lors des collisions optiques induites par des électrons secondaires d'énergie supérieure à E_1 soit par l'action directe des électrons lents du spectre de dégradation, d'énergie inférieure à E_2 . D'après les définitions de Φ_1 et de Φ_2 il devient évident que l'énergie perdue par la particule primaire par unité de son parcours qui reste localisée dans ces zones du milieu, est donné par $(\Phi_1 - \Phi_2) dE/dx$.

6 — DISCUSSION

Le modèle que nous venons de décrire a été le point de départ de l'établissement d'une nouvelle expression théorique de la luminescence spécifique des scintillateurs aromatiques. Dans une prochaine

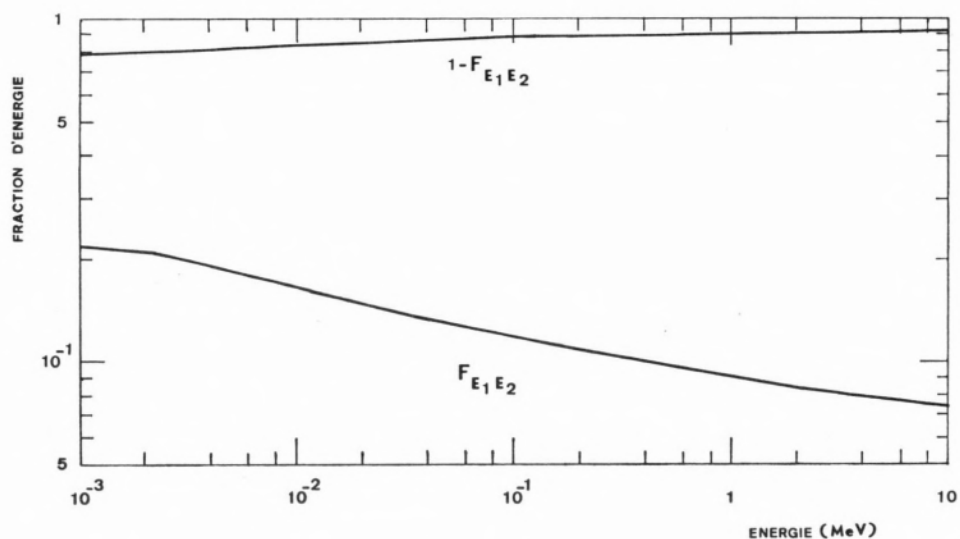


Fig. 3
Répartition de l'énergie cédée au milieu (scintillateur plastique
NE 102 A) par un électron d'énergie E .

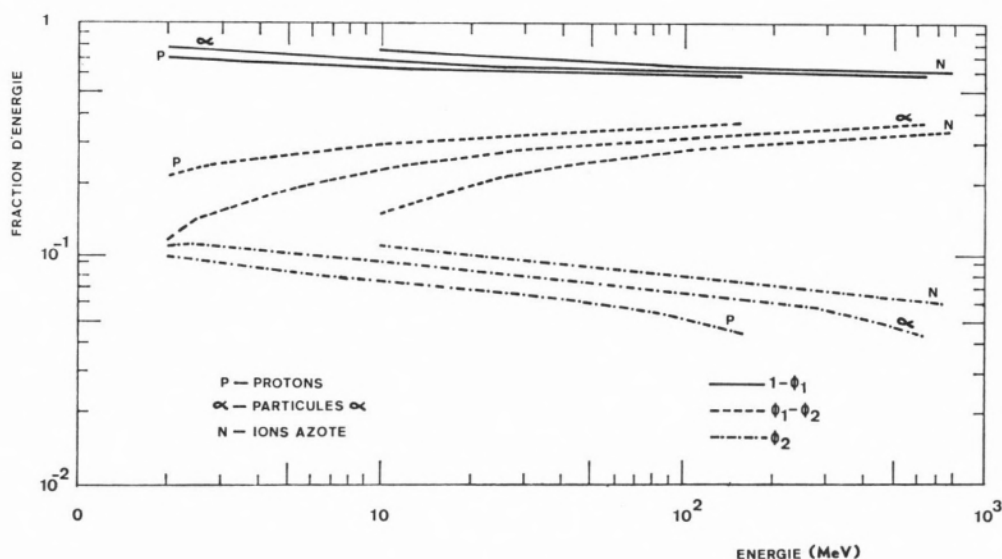


Fig. 4
Répartition de l'énergie cédée au milieu (scintillateur plastique
NE 102 A) par une particule lourde d'énergie (E).

publication nous présenterons la déduction de cette relation bien comme la détermination des différents paramètres intervenant dans cette dernière. Il nous semble intéressant de donner ici les valeurs que nous avons trouvé pour les énergies E_1 et E_2 qui ont été respectivement 300 et 50 eV⁽¹⁾. En effet celles-ci nous permettent maintenant de déterminer la variation, des fractions $F_{E_1 E_2}$, Φ_1 ,

Φ_2 , $(\Phi_2 - \Phi_1)$ et $(1 - \Phi_1)$ en fonction de l'énergie des particules primaires, ainsi que d'obtenir une valeur moyenne pour le rayon de la trace et d'un spur.

(1) Ces valeurs ont été obtenues en tenant compte des résultats des mesures de luminescence spécifique d'échantillons de scintillateur plastique NE 102 A.

Les courbes qui traduisent la variation de ces fractions en fonction de l'énergie du rayonnement, sont représentées sur la fig. 3 pour les électrons ⁽¹⁾ et sur la fig. 4 pour les protons, les particules α et les ions azote.

L'analyse de ces courbes montre que, pour les particules lourdes la plupart de l'énergie du corpuscule primaire est concentrée dans la trace. En effet on obtient $(1 - \Phi_1) \approx 60\%$ même pour des énergies supérieures à 100 MeV. Par ailleurs, la fraction Φ_2 , donnant l'énergie dissipée dans les blobs, est très faible puisqu'elle est presque toujours inférieure à 10%. En ce qui concerne l'irradiation par des électrons on remarque également que l'énergie perdue dans la formation des blobs est en général faible; il faut descendre au dessous de 0,4 MeV pour trouver une fraction $F_{E_1 E_2} > 10\%$.

Finalement à partir de la valeur de E_1 nous pouvons encore déduire l'ordre de grandeur du diamètre moyen d'un spur et du rayon moyen de la trace. En effet, rappelons que la quantité E_1 est l'énergie des électrons secondaires en dessous de laquelle il y a recouvrement des spurs ce qui nous permet d'admettre que le libre parcours moyen, λ , d'un électron ayant cette énergie, doit être de l'ordre de grandeur des dimensions d'un spur. Par ailleurs, la trace étant définie comme une région engendrée par des électrons d'énergie $T < E_1$, son rayon moyen peut être identifié au parcours d'un de ces corpuscules dont l'énergie est égale à E_1 .

Le libre parcours moyen entre deux spurs créés par un électron caractérisé par une perte d'énergie spécifique dT/dx , est donné en première approximation par

$$\lambda = W_{sp} (dT/dx)^{-1}$$

où W_{sp} est énergie moyenne de formation d'un spur. En faisant $W_{sp} = 50$ eV (11, 32) nous obtenons pour un électron de 300 eV $\lambda \approx 20$ Å. Cette valeur est en bon accord avec celle suggérée par MAGEE pour le diamètre d'un spur (28).

En ce qui concerne le parcours R d'un électron, on peut le calculer employant la relation empirique présentée par MAGEE (28)

$$R = A E^m$$

En faisant $A = 2,2 \cdot 10^{-3}$ et $m = 1,5$ ⁽²⁾ nous

obtenons pour $T = 300$ eV la valeur la $R \approx 100$ Å laquelle peut en effet être identifiée au rayon de la trace puisqu'elle est en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux (23, 28, 33).

7 — CONCLUSION

Dans ce travail nous venons de décrire un modèle de répartition des excitations créées par une particule ionisante dans un milieu aromatique condensé, et de l'énergie dissipée dans ce dernier par le corpuscule incident. A cet égard nous avons tenu compte des conclusions récentes, parues dans la littérature, sur la nature et l'évolution des activations primaires produites par le passage de la particule.

Dans le cas d'une irradiation par des électrons rapides, de faible pouvoir ionisant, nous avons considéré lors des collisions distantes induites par des corpuscules primaires, secondaires, tertiaires ... d'énergie $T \geq E_2$, la formation d'états collectifs d'oscillation, les plasmons, dont le déclin conduit les molécules à des niveaux superexcités. Nous avons admis que le seul processus d'évolution de chacun de ces états, pouvant amener à une émission de lumière, était son autoionisation donnant un ion positif M^+ et un électron. Pour traduire le rôle de ce dernier nous avons indiqué un schéma réactionnel rassemblant les différents processus par lesquels il peut induire la formation d'excitations singulets S_1 et triplets T_1 dans un milieu pur. Nous avons considéré l'excitation directe par collision optique ou par échange électronique et l'activation indirecte, soit par recombinaison avec un ion positif, soit par l'intermédiaire de la production d'un complexe (M^+, M^-) . En ce qui concerne l'action des électrons secondaires, tertiaires ... d'énergie inférieure à E_2 nous avons admis qu'ils peuvent avoir un comportement identique à ceux créés lors de l'autoionisation d'un niveau superexcité mais ayant une probabilité plus élevée de produire des excitations par des processus directs.

(1) Dans le cas où la particule primaire n'est pas absorbée dans le milieu irradié.

(2) La valeur de la quantité A a été calculée pour le scintillateur plastique NE102 A; celle de m est l'indiquée par MAGEE (28).

La région du milieu affectée par le déclin d'un plasmon a été désignée par «spur», il étant de même pour les zones où s'accumulent les activations créées par les électrons d'énergie $T < E_2$. Nous avons cependant considéré que les spurs produits par l'action d'un électron d'énergie comprise entre E_2 et E_1 se recouvrent dans des régions dénommées «blobs» qui sont ainsi caractérisées par une densité élevée d'activations.

Dans le cas d'une irradiation par des particules lourdes de pouvoir ionisant élevé, en plus des spurs et des blobs produits par l'action d'électrons secondaires d'énergie $T > E_1$, nous avons défini, près de la trajectoire de la particule primaire, une trace engendrée par l'ensemble des blobs et des spurs créés par le corpuscule incident et par les électrons secondaires d'énergie $T < E_1$.

Parmi les processus qui contrôlent l'évolution des excitons S_1 et T_1 nous nous sommes intéressés aux phénomènes de dégradation pouvant être responsables par la variation non linéaire de la luminescence spécifique des scintillateurs aromatiques. Dans le cas des états S_1 nous avons considéré les interactions entre deux singulets et entre un singulet et un triplet. Elles ont été caractérisées en termes d'un paramètre R_d tel que toute molécule portée dans un état S_1 disparaisse si à son voisinage à une distance égale ou inférieure à R_d , il y a eu formation d'un exciton S_1 ou T_1 . L'inhibition des excitons T_1 a été, de sa part, attribuée à une interaction entre un état T_1 et un centre inhibiteur dont la nature n'a pas été bien précisée mais qui pourrait être une pair d'excitons triplets (T_1 , T_1). Un paramètre R'_d identique à R_d a été également défini. Nous avons admis que ces mécanismes de dégradation sont très probables dans les zones du milieu ayant une forte densité d'activations (les blobs et la trace).

La répartition de l'énergie de la particule incidente, absorbée par la substance irradiée, a été établie tenant compte des trois types de régions qui ont été définies. Dans le cas d'une irradiation par des électrons nous avons déduit la relation donnant la fraction $F_{E_1 E_2}$ de l'énergie du corpuscule primaire dissipée dans les blobs. Pour les particules lourdes nous avons déduit les expressions des fractions Φ_1 , Φ_2 et $(\Phi_1 - \Phi_2)$ qui définissent la partie de l'énergie qui reste respectivement hors de la trace, dans les blobs isolés et dans les spurs

isolés; la fraction correspondante à l'énergie perdue dans la trace est donc égale à $(1 - \Phi_1)$. Nous avons profité de la connaissance des énergies E_1 et E_2 pour présenter les courbes donnant la variation de ces fractions en fonction de l'énergie de particules ionisantes (électrons, protons, particules α et ions azote). Il a été ainsi possible de vérifier que dans le cas d'une irradiation par des rayonnements de pouvoir ionisant élevé, la plupart de l'énergie cédée au milieu par le corpuscule reste localisée dans des zones à forte densité d'activations et qu'il n'en est pas de même pour le cas des électrons. Par ailleurs nous avons pu déduire l'ordre de grandeur des dimensions de la trace et d'un spur et montrer que les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles proposées par d'autres auteurs.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma très vive reconnaissance à Monsieur R. Voltz, Professeur à la Faculté des Sciences de L'Université Louis Pasteur de Strasbourg dont les conseils m'ont été une aide précieuse dans l'exécution de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Silva, J. L., «Thèse Doctorat d'Etat», Strasbourg, 1969.
2. Silva, J. L. et Voltz, R., *Rev. Phys. Appl.*, **7**, 127 (1972).
3. Fano, U., *Phys. Rev.*, **92**, 328 (1953).
4. Spencer, L. V. et Fano, U., *Phys. Rev.*, **93**, 1172 (1954).
5. Pines, D., «Elementary Excitations in Solids», Benjamin, New York, 1964.
6. Powel, C. J., *Health Phys.*, **13**, 1265 (1967).
7. Voltz, R., *Proc. Tenth Czech. Ann. Meeting Radiation Chemistry*, Mariánské Lázně, 1970.
8. Platzman, R. L., *Vortex*, **23**, 372 (1962).
9. Singh, A., *Radiation Res. Rev.*, **4**, 1 (1972).
10. Fuchs, G., «Thèse Doctorat d'Etat», Strasbourg, 1972.
11. Fuchs, G., Heisel, F. et Voltz, R., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3867 (1972).

12. Thomas, J. K. et Mani, I., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1834 (1969).
13. Bensasson, R. V. et Thomas, J. K., *Intern. J. Radiation Phys. Chem.*, **1**, 185 (1969).
14. Brongersma, H. H., Hart, I. A. et Oosterhoff, L. J., *Nobel Symp.*, **5**, 211 (1967).
15. Compton, R. N., Huebner, R. H., Reinhardt, P. W. et Christophorou, L. G., *J. Chem. Phys.*, **48**, 901 (1968).
16. Santar, I. et Bednar, J., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **33**, 1 (1968).
17. Magee, J. L. et Huang, J., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3801 (1972).
18. Birks, J. B., «Photophysics of Aromatic Molecules», Wiley Interscience, London, 1970, p. 38.
19. Fourny, J., Delacôte, G. et Schott, M., *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1085 (1968).
20. Pope, M., Geacintov, N., et Vogel, F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **6**, 83 (1969).
21. Pope, M., Geacintov, N., Saperstein, D. et Vogel, F., *J. Lumin.*, **1**, 2, 224 (1970).
22. Babenko, S. D., Benderskii, V. A., Goldansky, V. I. et Larrunshko, A. G., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **45**, 91 (1971).
23. King, T. et Voltz, R., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **289**, 424 (1966).
24. Helfrich, W., *Phys. Rev. Letters*, **16**, 401 (1966).
25. Romyantsev, B. M. et Frankevich, E. L., *Opt. Spectrosc.*, **27**, 427 (1969).
26. Ern, V. et McGhie, A. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **15**, 277 (1971).
27. Wakayama, N. et Williams, D. F., *J. Chem. Phys.*, **57**, 1770 (1972).
28. Mozunder, A. et Magee, J. L., *Radiation Res.*, **28**, 203 (1966).
29. Fano, U., *Phys. Rev.*, **151**, 698 (1943).
30. Gray, L. H., «Actions Chimiques et Biologiques des Radiations», Ed. H. Haissinsky, Masson, Paris, 1955, p. 1.
31. Bethe, H. A. et Ashkin, J., «Experimental Nuclear Physics», Vol. 1, Ed. E. Segré, Wiley Interscience, New York, 1953, p. 166.
32. Magee, J. L., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **12**, 389 (1961).
33. Kallmann, H. et Brucker, G. J., *Phys. Rev.*, **108**, 1122 (1957).

RESUMO

Apresenta-se um modelo de traço das partículas ionizantes em meios orgânicos aromáticos condensados. Na elaboração do modelo têm-se em consideração os conhecimentos actuais sobre a natureza e evolução das activaões primárias produzidas pela irradiação. Considera-se que estas activaões se distribuem no meio, segundo três tipos de regiões: o traço, os «blobs» e os «spurs». Deduzem-se ainda as expressões que definem a quantidade da energia da partícula primária que é transmitida a cada uma destas regiões. Os valores de alguns dos parâmetros que aparecem nas fórmulas apresentadas, são por sua vez discutidos.



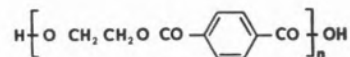
DEGRADAÇÃO AMINOLÍTICA DO POLI-(TEREFTALATO- -DE-ETILENO)

I — Estudo Cinético da Acção da Benzilamina sobre o Polímero

Fez-se um estudo do ataque do poli-(tereftalato-de-etileno) pela benzilamina, a diversas temperaturas, determinando-se a velocidade de cisão das ligações do polímero e a evolução do grau de polimerização médio numérico durante o ataque aminolítico. Interpretam-se os resultados com base na estrutura, parte amorfa, parte cristalina, do polímero.

1 — INTRODUÇÃO

Um dos polímeros comerciais mais importantes e o principal poliéster fabricado presentemente é o poli-(tereftalato-de-etileno), utilizado na produção de fibras têxteis e filmes.



O polímero prepara-se em duas operações a partir do tereftalato de dimetilo e do etileno-glicol. Na primeira, conduzida a 200° C e catalisada por pequenas quantidades de sais de zinco, manganésio, cádmio, chumbo, cálcio ou magnésio, dá-se uma transesterificação e forma-se tereftalato de di-(2-hidroxi-etilo) e certa quantidade de oligómeros, dímeros, trímeros e tetrâmeros, deste éster. Para isso o metanol formado na reacção é continuamente retirado do sistema por destilação, até sua remoção completa, já que sendo um reagente monofuncional iria interferir com a polimerização subsequente, formando grupos terminais não reactivos e impedindo o crescimento das cadeias. Numa segunda operação, realizada a 280°, em alto vazio, tem lugar a policondensação do pré-condensado, favorecida por remoção de etileno-glicol. Fazem-se adições de sais de antimónio ou de outros metais pesados, que actuam como catalisadores, e ainda de estabilizadores, antioxidantes e, por vezes, de pigmentos deslustrantes ou corados.

O polímero formado é extrudido sob forma de fita, arrefecido e fragmentado em pequenos cubos que são a matéria-prima utilizada na fabricação de fibras e filmes. O polímero, depois de seco, é aquecido em autoclaves até à fusão, e extrudido por feiras apropriadas sob a forma de filamentos ou filmes. Em certas instalações modernas procede-se à transferência do polímero directa e continuamente dos reactores para as feiras, evitando-se a fase intermediária da produção do polímero em grão.

Os filamentos e fibras de poli-(tereftalato-de-etileno) apresentam excelentes propriedades mecânico-elásticas, particularmente alta tenacidade e boa recuperação elástica. São apreciados na indústria têxtil pelo seu elevado ponto de fusão (260° C), pela sua estabilidade dimensional e pelas suas propriedades termoplásticas que permitem a fixação permanente de efeitos como vincos e pregas.

O polímero mantém as suas propriedades intactas até temperaturas da ordem dos 150° C. É, além disso, fortemente hidrófobo, sendo, por consequência, as suas propriedades pouco afectadas por variações de humidade relativa ambiente. É também particularmente resistente à acção de solventes orgânicos, ácidos e bases e microrganismos.

Apresenta boas propriedades eléctricas, nomeadamente alta resistência específica e alta constante dieléctrica, o que, conjuntamente com a baixa absorção de humidade e estabilidade térmica, faz dele um bom material para isolamento eléctrico.

A estrutura do polímero, após a estiragem dos filamentos subsequente à extrusão, para lhes conferir as propriedades mecânico-elásticas mais desejáveis, apresenta-se razoavelmente cristalina, já que o alinhamento regular das cadeias é favorecido pela simetria dos anéis benzénicos e pela colocação *para* dos grupos éster que lhes estão ligados, bem como pelas interacções entre os anéis benzénicos, em cadeias diferentes, por um lado, e entre grupos ésteres, polares, por outro. Isto conduz a uma massa específica relativamente elevada (1,38 g/cm³). No modelo das micelas franjadas da estrutura do polímero, as cadeias moleculares dispor-se-iam em estado distendido e ordenado em pequenas regiões — microcristalóides ou micelas — e de forma menos regular e mais ou menos dobrada nas regiões circundantes, mesomorfas e amorfas.

Não obstante a elevada resistência química do polímero, ele pode sofrer, quer durante a fabricação, quer no subsequente processamento, quer ainda no campo da utilização, acções degradativas de vária ordem, nomeadamente térmicas, oxidativas, hidrolíticas, aminolíticas e fotolíticas (1). Nestas acções produz-se em maior ou menor grau, cisão das cadeias lineares do polímero, com empobrecimento das características mecânico-elásticas e outras propriedades físicas, e amarelecimento mais ou menos acentuado.

O estudo das várias acções degradativas tem particular interesse, pois a protecção e estabilização do polímero contra os respectivos agentes depende em grande parte do conhecimento dos mecanismos segundo os quais elas se processam, e particular atenção se tem dedicado ao estudo da cisão hidrolítica, térmica, oxidativa e, recentemente, da fotolítica. A menos estudada tem sido a aminolítica,

embora reconhecida desde logo pelos descobridores do polímero (2), registando a literatura apenas os trabalhos de FARROW, RAVENS e WARD (2) e de PFEIFER e ZAHN (4,5). Os primeiros autores investigaram a acção das soluções aquosas de metilamina a 20 % (p/v) sobre o polímero, à temperatura ordinária, tendo notado a degradação das cadeias por cisão aminolítica dos grupos éster, com formação de N, N'-dimetiltereftalamida. Eles puderam observar também acções diferenciais da amina sobre a parte amorfa e cristalina do polímero, impossíveis, no entanto, de separar uma da outra.

Sensivelmente na mesma altura, ZAHN e PFEIFER, estudaram a acção da hidrazina, da benzilamina, da etileno-diamina e de outras aminas, quer puras, quer em solução aquosa, sobre fios de poli-(tereftalato-de-etileno), através da determinação das respectivas propriedades mecânico-elásticas, em função das concentrações das soluções, da temperatura e da duração dos tratamentos. Além da perda de peso e de forte decréscimo da tensão de rotura dos fios, particularmente nos tratamentos realizados às temperaturas mais elevadas, e desaparecimento completo do carácter fibroso e transformação num pó, nos tratamentos mais prolongados, estes investigadores notaram, na acção da benzilamina, a formação de benzilamidas de oligoésteres do tereftalato de 2-hidroxietilo, e da dibenzilamida do ácido tereftálico.

Embora menos estudada até ao presente, a degradação aminolítica do poli-(tereftalato-de-etileno) tem, no entanto, bastante interesse, em virtude da importância das aminas no campo dos detergentes, estabilizadores, redutores e outros adjuvantes do acabamento têxtil e da utilização crescente do amoníaco no processamento têxtil.

Considerámos neste estudo o aspecto cinético da acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno), em continuação do trabalho de ZAHN e PFEIFER.

A natureza química das reacções de cisão e os mecanismos cinéticos da cisão diferem de polímero para polímero e de acção degradativa para acção degradativa. Questões pertinentes neste assunto são a natureza aleatória, ou não, da reacção de cisão, a possível influência dos parâmetros físicos do polímero na velocidade de reacção, o mecanismo da reacção e a natureza dos catalisadores que a influenciam e ainda, como no presente caso,

em que a reacção se realiza em meio heterogéneo, se a reacção será inteiramente governada por factores químicos ou se dependerá da difusão de algumas espécies através da estrutura do polímero.

Neste trabalho, procurou-se responder essencialmente à primeira questão, a saber se a acção de aminólise da benzilamina sobre as ligações éster do polímero se verificaria ao acaso sobre o conjunto dessas ligações na amostra do polímero sob ataque ou se havia ligações mais susceptíveis de cisão do que outras.

Pode, efectivamente, observar-se um ou outro caso na degradação de polímeros, ou até casos em que são operantes os dois mecanismos. Assim a degradação térmica do metacrilato de metilo tende a começar no fim de uma cadeia ou numa ligação fraca, prosseguindo depois por um mecanismo de reacção de cadeia, ao longo da cadeia polimérica atacada até total desmoronamento dela nas unidades do monómero, sem que as outras cadeias do polímero sejam afectadas, permanecendo, portanto, constante o peso molecular médio do polímero durante a degradação (6).

Já no caso da degradação do polietileno a alta temperatura se verifica um ataque ao acaso sobre todas as ligações C-C do polímero, produzindo-se contínuo declínio do peso molecular médio durante a degradação. A existência simultânea dos dois tipos de degradação observa-se, por exemplo, na degradação térmica do polistireno (6).

Caso interessante, muito investigado, é o da degradação hidrolítica da celulose. Quando atacada no estado sólido por soluções ácidas, verifica-se, de início, acção degradativa rápida a que se segue, passado algum tempo, uma hidrólise mais lenta. Interpreta-se este comportamento como sendo uma consequência da organização da estrutura da celulose em regiões amorfas e cristalinas com uma transição insensível de umas para as outras, podendo a mesma cadeia atravessar várias destas zonas. No estágio inicial dar-se-ia um ataque rápido às regiões amorfas, mais acessíveis à penetração dos reagentes, correspondendo a acção mais lenta ao ataque à superfície e ao interior dos microcristalóides ou cristalitos, onde é mais regular e compacto o arranjo das cadeias do polissacarídeo. Quando se estuda a hidrólise da celulose em solução, verifica-se efectivamente que este efeito diferencial desaparece (7, 8).

A igual susceptibilidade das ligações glicosídicas da celulose ao ataque hidrolítico, independentemente da sua posição nas cadeias e do comprimento destas, tem sido sucessivamente controvertida (9, 10, 11) e reafirmada. A existência de pequena proporção de ligações anómalas, cuja constante de velocidade de hidrólise é muito superior à de ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), completamente acessíveis, medida em oligossacarídeos solúveis, encontra-se confirmada (12), mas interpreta-se hoje não como indicativa da incorporação anormal de unidades diferentes da glicose D nas cadeias da celulose, mas antes como resultante de tensões físicas anormais provocadas nalguns pontos da estrutura por dobras das cadeias produzidas durante a deposição da celulose nativa ou na cristalização das celuloses regeneradas (12).

O ataque degradativo a um polímero pode seguir-se pelo estudo da formação de fragmentos solúveis do polímero em função do tempo de reacção, a qual se pode seguir directamente, pela determinação desses fragmentos em solução ou, indirectamente pela perda de peso do polímero. Para além das complicações decorrentes da falta de solubilidade de certos fragmentos, o método tem sérias limitações devido ao seu carácter indirecto. Mais rigoroso é o método que consiste em acompanhar a degradação das cadeias pela determinação do peso molecular médio (ou do grau de polimerização médio) do polímero ao fim de diversas durações de ataque. Este método é particularmente sensível nos estádios iniciais da degradação, pois um pequeno número de cisões das cadeias é suficiente para causar decréscimo apreciável do grau de polimerização médio (12).

Foi este o método que se utilizou no presente estudo. Designemos por P_N o grau de polimerização médio numérico do polímero ($P_N = \frac{\sum N_i i}{\sum N_i}$, em que N_i é o número de moléculas de peso molecular M_i , e i o número de unidades estruturais nessas moléculas), e por N_0 o número total de unidades estruturais existentes na amostra do polímero. O número total de ligações n entre essas unidades estruturais inicialmente presentes será

$$n = N_0 - \frac{N_0}{P_N}$$

pois N_0/P_N é o número de moléculas do polímero na amostra.

Supondo a reacção de 1.^a ordem, ou seja, que a velocidade de cisão das ligações é proporcional ao número total delas, e representando por k_1 a constante de velocidade, temos

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n$$

Como N_0 é uma constante, obtemos por substituição

$$\frac{d \left(1 - \frac{1}{P_N} \right)}{dt} = -k_1 \left(1 - \frac{1}{P_N} \right)$$

que integrada dá

$$\begin{aligned} - \ln \left(1 - \frac{1}{P_N(t)} \right) &= \\ = - \ln \left(1 - \frac{1}{P_N(0)} \right) + k_1 t \end{aligned}$$

em que $P_N(t)$ é o grau de polimerização médio numérico após a duração t de ataque e $P_N(0)$ o grau de polimerização médio numérico inicial.

Num ataque deste tipo ou seja cisão igualmente provável das ligações do polímero, qualquer que seja a sua posição nas cadeias e a distribuição dos tamanhos destas, a representação gráfica de

$-\log \left(1 - \frac{1}{P_N(t)} \right)$ em função do tempo consiste numa recta de coeficiente angular $k_1/2,303$ que intersecta o eixo das ordenadas no ponto $-\log \left(1 - \frac{1}{P_N(0)} \right)$.

Por determinação do grau de polimerização médio do polímero após diversas durações de ataque e representação gráfica de $-\log \left(1 - \frac{1}{P_N(t)} \right)$ em função de t , pode pois inferir-se a natureza aleatória, ou não, do ataque aminolítico.

2 — MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 — TRATAMENTO COM BENZILAMINA

Utilizou-se fibra comercial de poli-(tereftalato-de-etileno) (marca «Diolen», da firma Vereinigte Glanzstoff — Fabriken A. G.), sob forma de fio

100/36/300 S. O material foi lavado numa solução com 3 g/dm³ de carbonato de sódio e 2 g/dm³ de um detergente não iónico (Nekasil/BASF) durante 30 minutos, a 60° C, seguidamente bem enxaguado com água e água destilada e seco ao ar. Antes de submetida a tratamento, cada amostra foi seca numa estufa a 105° C, durante 1 hora.

No tratamento do polímero com a benzilamina utilizaram-se amostras de 10 g que se colocaram em 200 cm³ de benzilamina destilada, num balão de Erlenmeyer rodado, previamente equilibrados à temperatura de tratamento num termostato. Utilizaram-se as temperaturas de 65 ± 0,5° C, 95 ± 0,5° C e 125 ± 0,5° C. Escolheram-se as temperaturas de 65° e 95° por haverem já sido utilizadas por PFEIFER (5). O uso da última temperatura, relativamente elevada, teve por objectivo minimizar uma possível dificuldade de penetração do reagente na estrutura do polímero e a intervenção de factores de difusão que se julgou possível existir às outras duas temperaturas.

Cada amostra foi tratada independentemente das restantes por um tempo determinado. Após o tratamento, a amostra foi separada da amina por filtração num cadinho de placa filtrante, tratada ainda no cadinho com uma solução diluída de ácido acético (a 1 % p/v), deixada secar ao ar e, finalmente, extraída num aparelho de Soxhlet com éter etílico, durante 72 horas, para total remoção da benzilamina.

2.2 — DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO VISCOSIMÉTRICO

A cisão aminolítica das cadeias do polímero acompanhou-se por determinação do número limite de viscosidade (ou viscosidade intrínseca) $[\eta]$ por ser o método mais sensível e mais cómodo na região de pesos moleculares em causa (entre 1000 e 20 000).

As determinações do número limite de viscosidade das amostras ao fim de vários tempos de ataque da amina realizaram-se por medida dos tempos de escoamento, a 25° C, num viscosímetro de Ubbelohde, de soluções do polímero (0,008 g/cm³) em *o*-clorofenol (purificado por destilação), que sucessivamente se diluíram. O número limite de viscosidade $[\eta]$ (13) obteve-se por extrapolação

gráfica da viscosidade reduzida $\left(\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_0}{t_0 c}\right)$

para concentração nula.

O cálculo do peso molecular médio (viscosimétrico), a partir do número limite de viscosidade fez-se pela fórmula empírica de MARK-HOUWINK (14)

$$[\eta] = KM^\alpha$$

em que K e α são constantes para determinado sistema polímero/solvente, a determinada temperatura. Utilizaram-se os valores $K = 1,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $\alpha = 0,83$ fornecidos por RAVENS e WARD (15) para o poli-(tereftalato-de-etileno) intacto, com base em determinações de grupos terminais hidroxilo e carboxilo do polímero por espectrometria do infravermelho. (A aferição das constantes K e α faz-se pela representação gráfica de $\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$, para diversas amostras do mesmo tipo, em que M representa o peso molecular determinado por um método absoluto como o osmométrico, o dos grupos terminais, etc.).

Compreendeu-se, no entanto, que esses valores das constantes poderiam não ser apropriados, já que as determinações viscosimétricas no presente trabalho se referem, na sua quase totalidade, a amostras de polímero modificado por aminólise. Por essa razão se procurou calcular os pesos moleculares médios de um grupo de amostras por outros métodos a fim de com eles proceder à determinação de K e α .

2.3 — DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO NUMÉRICO

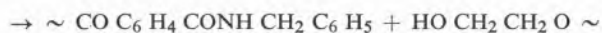
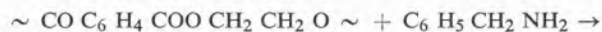
Os pesos moleculares médios numéricos, $\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$ dos polímeros comerciais de poli-(tereftalato-de-etileno) situam-se numa região (cerca de 20 000) onde é experimentalmente muito difícil a sua determinação. Demasiado baixos para a utilização de métodos osmométricos e demasiado altos para a de métodos crioscópicos ou ebuliométricos.

O osmómetro de pressão de vapor (baseado na medida termoelétrica das pequenas diferenças de temperatura resultantes das diferentes velocidades de condensação do solvente sobre gotículas de solvente e de solução do polímero suspensas de

termistores colocados numa atmosfera saturada de solvente) permite, no entanto, a determinação de pesos moleculares até 10 000, ainda que o rigor da medida não atinja o valor de 1 % indicado pelos fabricantes destes aparelhos (Hewlett-Packard).

Embora o peso molecular do polímero intacto estivesse fora da zona de aplicabilidade do método, resolveu-se utilizá-lo para as amostras degradadas, na convicção de que a cisão aminolítica das cadeias acabaria por colocar, a breve trecho, os pesos moleculares das amostras dentro do domínio de aplicação do instrumento. Utilizaram-se igualmente soluções do polímero em *o*-clorofenol, nas concentrações de 0,001 - 0,002 g/cm³.

Recorreu-se também à determinação de pesos moleculares médios numéricos por análise de grupos terminais. Efectivamente a acção aminolítica da benzilamina conduz à formação de grupos terminais de carboxamida secundária



cujos montante se pode inferir de determinações do teor de nitrogénio.

Pequenas tomas (ca. 0,2 g) retiradas das amostras tratadas com benzilamina e extraídas com éter etílico, para total eliminação da amina, foram digeridas com ácido sulfúrico concentrado, em presença de um catalisador de selénio, até se formar solução límpida, na qual se determinou seguidamente o teor de nitrogénio em aparelho de Kjeldahl.

3 — RESULTADOS

3.1 — VALORES DAS CONSTANTES K E α DA FÓRMULA DE MARK-HOUWINK

Os resultados da determinação do peso molecular médio numérico com o osmómetro de pressão de vapor, nas amostras submetidas a diversas durações de ataque aminolítico, a 95° C, registam-se no Quadro I.

Por sua vez a determinação de grupos terminais nas amostras tratadas a 95° C, por análise do teor de nitrogénio (método de Kjeldahl) forneceu os resultados constantes do Quadro II.

Quadro I

Pesos moleculares médios numéricos, \bar{M}_n por destilação isotérmica (osmómetro de pressão de vapor) (Temperatura de tratamento 95° C)

| Duração do tratamento (horas) | \bar{M}_n |
|-------------------------------|-------------|
| 0,25 | 8 176 |
| 0,50 | 7 513 |
| 1 | 6 950 |
| 2 | 6 619 |
| 3 | 5 560 |
| 4 | 4 633 |
| 6 | 3 475 |
| 8 | 1 575 |
| 8 | 1 986 |

No cálculo do peso molecular médio de cada amostra, adicionou-se ao teor de novos grupos terminais, o teor dos grupos terminais já existentes no polímero antes do ataque da amina que se supôs ser 106 equivalentes-grama por 10^6 , ou seja o correspondente a um polímero linear de peso molecular 18 790. (Este valor obtido por viscosimetria (Quadro III) está de acordo com os valores de peso molecular do polímero referidos na literatura (16)).

Na fig. 1 faz-se a representação gráfica de $\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$, para as amostras tratadas a 95° C, utilizando os valores dos números limite de viscosidade registados no Quadro IV, adiante,

Quadro II

Pesos moleculares médios numéricos, \bar{M}_n , por análise de grupos terminais (Temperatura de tratamento 95°C)

| Duração do tratamento (horas) | Teor de nitrogénio (%) | N.º de equivalentes-grama de novos grupos terminais por 10^6 g | \bar{M}_n |
|-------------------------------|------------------------|--|-------------|
| 0,25 | 0,102 | 146 | 7 936 |
| 0,5 | 0,282 | 402 | 3 937 |
| 1 | 0,362 | 518 | 3 205 |
| 2 | 0,562 | 802 | 2 202 |
| 3 | 0,592 | 826 | 2 145 |
| 4 | 0,662 | 946 | 1 901 |
| 6 | 0,722 | 1 026 | 1 766 |
| 8 | 0,802 | 1 146 | 1 597 |

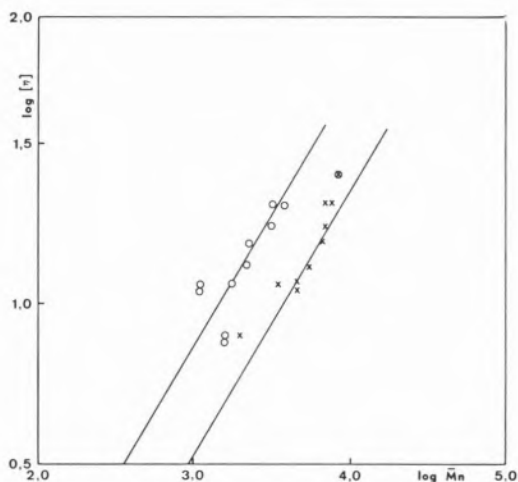


Fig. 1

Relação entre o logaritmo do peso molecular médio numérico, determinado por destilação isotérmica (X), ou por análise de grupos terminais (O), e o logaritmo do número limite de viscosidade no polímero sujeito a ataque aminolítico.

e os valores de peso molecular respectivamente do Quadro I e do Quadro II. Verifica-se que ambas as séries de valores determinam rectas de coeficiente angular $\alpha = 0,83$, observando-se apenas ligeira discrepância quanto aos valores de K: $2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no caso da série dos grupos terminais e $1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no caso da série dos valores osmométricos. Estes resultados confirmam a validade da aplicação dos valores das constantes K e α determinados por RAVENS e WARD ao presente caso. Dado o valor de α coincidir e o valor de K ser intermédio entre os valores agora calculados, decidiu-se utilizar os valores das constantes apresentado por RAVENS e WARD.

3.2 — MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS

Os resultados das determinações dos números limite de viscosidade em soluções, em *o*-clorofenol, do polímero não degradado e das diversas amostras do polímero sujeitas a diferentes durações do ataque da benzilamina registam-se nos Quadros III, IV e V. No caso do polímero não degradado obteve-se um número limite de viscosidade de $60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, em bom acordo com os valores obtidos por outros investigadores (16, 17) em amostras comerciais do mesmo polímero. No caso das amostras tratadas com benzilamina verificou-se

Quadro III

Acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno) a 65° C

| Duração do tratamento (horas) | $[\eta]$ cm ³ g ⁻¹ | log $[\eta]$ | \overline{M}_v | N.º de cisões por molécula original | P _N | $-\log \left(1 - \frac{1}{P_N} \right)$ |
|-------------------------------|---|--------------|------------------|-------------------------------------|----------------|--|
| 0 | 60 | 1,7782 | 18 790 | — | 98 | 0,0044 |
| 1 | 42 | 1,6232 | 12 240 | 0,54 | 64 | 0,0069 |
| 2 | 32 | 1,5051 | 8 831 | 1,13 | 46 | 0,0096 |
| 4 | 25 | 1,3979 | 6 546 | 1,87 | 34 | 0,0130 |
| 8 | 20 | 1,3010 | 5 000 | 2,78 | 26 | 0,0171 |
| 16 | 15 | 1,1761 | 3 540 | 4,31 | 18 | 0,0248 |
| 32 | 13,5 | 1,1303 | 3 118 | 5,03 | 16 | 0,0280 |

Quadro IV

Acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno) a 95° C

| Duração do tratamento (horas) | $[\eta]$ cm ³ g ⁻¹ | log $[\eta]$ | \overline{M}_v | N.º de cisões por molécula original | P _N | $-\log \left(1 - \frac{1}{P_N} \right)$ |
|-------------------------------|---|--------------|------------------|-------------------------------------|----------------|--|
| 0 | 60 | 1,7782 | 18 790 | — | 98 | 0,0044 |
| 0,25 | 25 | 1,3979 | 6 546 | 1,87 | 34 | 0,0130 |
| 0,50 | 20,5 | 1,3118 | 5 152 | 2,64 | 27 | 0,0164 |
| 1 | 17,5 | 1,2430 | 4 256 | 3,41 | 22 | 0,0202 |
| 1 | 20,5 | 3,3118 | 5 152 | 2,64 | 27 | 0,0164 |
| 2 | 15,5 | 1,1903 | 3 281 | 4,10 | 19 | 0,0235 |
| 2 | 15,5 | 1,1903 | 3 681 | 4,10 | 19 | 0,0235 |
| 3 | 13 | 1,1139 | 2 979 | 5,30 | 16 | 0,0280 |
| 4 | 11,5 | 1,0607 | 2 570 | 6,31 | 13 | 0,0347 |
| 4 | 11 | 1,0414 | 2 438 | 6,70 | 13 | 0,0347 |
| 6 | 10,5 | 1,0612 | 2 301 | 7,16 | 12 | 0,0378 |
| 8 | 7,5 | 0,8751 | 1 535 | 11,24 | 8 | 0,0580 |
| 8 | 8 | 0,9031 | 1 660 | 10,30 | 9 | 0,0511 |

Quadro V

Acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno) a 125° C

| Duração do tratamento (horas) | $[\eta]$ cm ³ g ⁻¹ | log $[\eta]$ | \overline{M}_v | N.º de cisões por molécula original | P _N | $-\log \left(1 - \frac{1}{P_N} \right)$ |
|-------------------------------|---|--------------|------------------|-------------------------------------|----------------|--|
| 0 | 60 | 1,7782 | 18 790 | — | 98 | 0,0044 |
| 0,25 | 23 | 1,3617 | 5 916 | 2,18 | 31 | 0,0143 |
| 0,50 | 18 | 1,2553 | 4 406 | 3,26 | 23 | 0,0193 |
| 1 | 17 | 1,2304 | 4 112 | 3,56 | 21 | 0,0212 |
| 2 | 13 | 1,1139 | 2 979 | 5,30 | 16 | 0,0280 |

considerável redução do número limite de viscosidade, tanto mais pronunciado, quanto mais prolongada foi a duração do ataque da amina, o que prova efectivamente a cisão das ligações éster nas cadeias do polímero.

Nos Quadros III, IV e V registam-se, conjuntamente com os valores da viscosidade intrínseca $[\eta]$, os valores dos pesos moleculares calculados a partir deles com o auxílio da equação de Mark-Houwink com os valores das constantes K e α indicados atrás.

Com o auxílio das diversas séries de valores de pesos moleculares pode calcular-se o número de cisões por cadeia original ao longo do ataque aminolítico, utilizando a fórmula

$$\frac{\bar{M}_v(O) - \bar{M}_v(t)}{\bar{M}_v(t)}$$

em que $\bar{M}_v(O)$ representa o peso molecular médio do polímero intacto e $\bar{M}_v(t)$ o peso molecular médio do polímero após a duração t do ataque da amina.

Pode demonstrar-se que os pesos moleculares viscosimétricos obedecem à seguinte relação:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

Para $\alpha = 1$ é $\bar{M}_v = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \bar{M}_w$ que define o chamado peso molecular médio ponderal. α é suficientemente próximo de 1 e \bar{M}_v suficientemente insensível a pequenas variações de α , para se considerar válida esta relação mesmo para o valor de α utilizado. Pode assim obter-se o grau de polimerização médio ponderal P_w , por divisão do peso molecular médio viscosimétrico pela média dos pesos moleculares das duas unidades estruturais que constituem o polímero — OC(C₆H₄)CO — e — OCH₂CH₂O —.

Por outro lado, demonstra-se que a cisão aleatória das cadeias dum polímero homomolecular (ou monodisperso), em que os pesos moleculares das moléculas individuais são iguais ou, pelo menos, se situam num intervalo bastante apertado, conduz a uma distribuição de graus de polimerização tal que $P_w/P_n = 2$. No caso do polímero inicial ser heteromolecular (heterodisperso) mostra-se que P_w/P_n tende rapidamente para 2, qualquer que seja o seu valor inicial, com o progresso da degradação, podendo considerar-se muito próximo

deste valor quando o número médio de cisões por molécula original ultrapassa 2 (6).

Nestas condições calcularam-se os valores de P_n , nos Quadros III, IV e V, considerando os pesos moleculares médios viscosimétricos idênticos aos pesos moleculares médios ponderais e $P_w/P_n = 2$.

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Na fig. 2 representam-se os pesos moleculares médios viscosimétricos em função da duração do ataque da amina. No caso do tratamento a 95° C, consideram-se além dos pesos moleculares viscosimétricos, os pesos moleculares determinados pelo método de destilação isotérmica. As curvas indicam rápido declínio dos pesos moleculares nos estádios iniciais da degradação, seguido de lenta diminuição, quando a cisão das cadeias se torna extensa, o que confirma a superioridade do método viscosimétrico quando se pretendem detectar pequenas degradações nos polímeros.

A fig. 3 regista o número de cisões por molécula original em função da duração da aminólise.

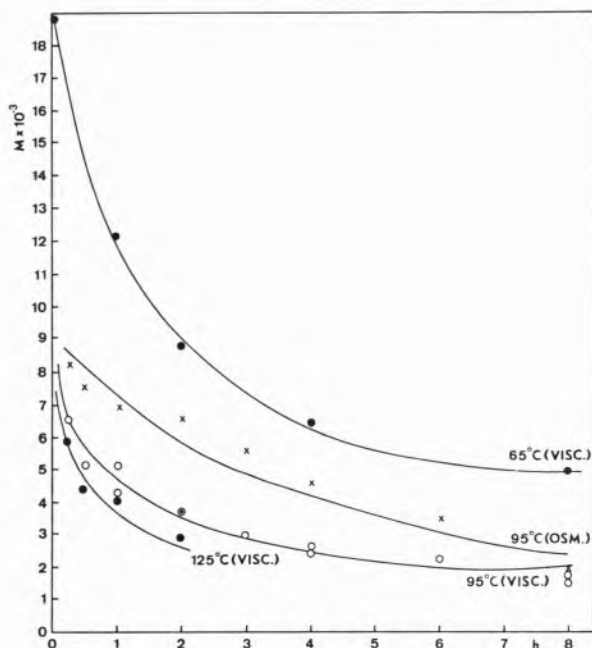


Fig. 2

Efeito da duração do tratamento (em horas) com benzilamina, a diversas temperaturas, sobre os pesos moleculares médios viscosimétricos (\bar{M}_v) e numéricos (\bar{M}_n), a diferentes temperaturas

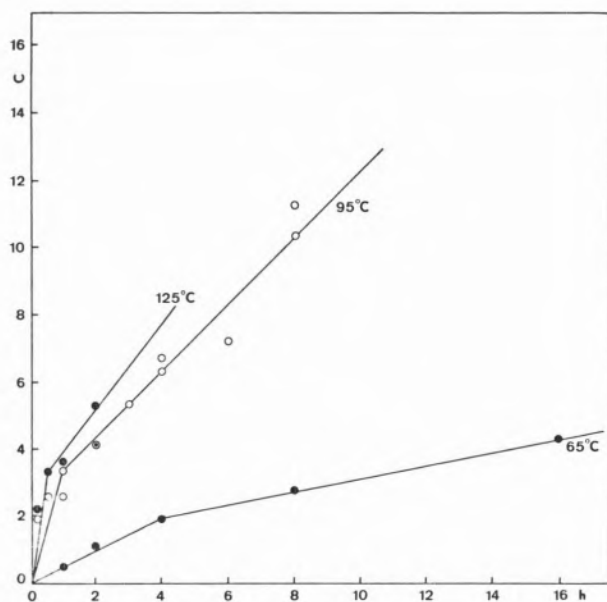


Fig. 3

Número de cisões por molécula original (C) durante o ataque da benzilamina ao polímero.

Verifica-se que os pontos obtidos não se situam sobre uma única recta, como seria de esperar de um ataque aleatório a todas as ligações do polímero, qualquer que seja a sua posição na molécula e o comprimento da mesma. Pode notar-se, no entanto, que os pontos se dispõem sobre duas rectas, particularmente no caso da cisão a 65° C, mais lenta.

O teste de verificação do comportamento aleatório do sistema, proposto atrás, foi porém a representação de $-\log\left(1 - \frac{1}{P_N}\right)$ em função do tempo de aminólise, a qual se faz na fig. 4. Tal como no caso anterior, verifica-se que os pontos das diferentes séries estudadas se dispõem sobre duas rectas de diferente coeficiente angular. Este aspecto nota-se particularmente nos pontos correspondentes ao ataque da amina a 65° C, sem contudo desaparecer nas séries a 95° C e a 125° C, sugerindo a existência de duas constantes de velocidade de aminólise.

A aminólise inicial seria consideravelmente mais rápida, mas a duração e o comportamento linear deste processo inicial, mesmo a 95° C (a 125° C, nota-se menos, talvez por falta de número mais alto de pontos), sugerem que não se trata de cisão de ligações anómalas, como no caso da celulose, mas antes de ataque a parte mais acessível ou mais reactiva da estrutura do polímero.

O grau de cristalinidade ou proporção da estrutura do polímero onde o alinhamento das cadeias se faria de modo ordenado tem sido estudado por diversos métodos, particularmente difractivometria dos raios X, espectroscopia do infravermelho e medidas de densidade. Embora os resultados obtidos pelos vários processos não sejam inteiramente concordantes, julga-se que cerca de 60 % da estrutura do poli-(tereftalato-de-etileno) seria cristalina nas fibras comerciais (19).

RAVENS (16) ao estudar a cinética da hidrólise ácida do poli-(tereftalato-de-etileno) em amostras de poli-(tereftalato-de-etileno) de diferente grau de cristalinidade, verificou ser menor a velocidade de reacção nas amostras mais cristalinas e atribuiu este comportamento ao facto de a molécula do poliéster assumir, na estrutura orientada, confi-

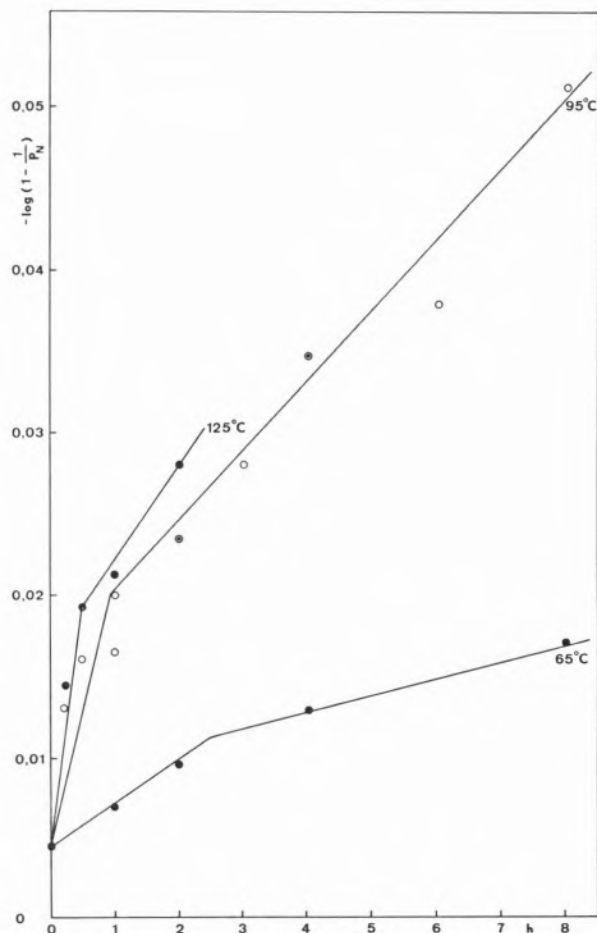


Fig. 4

Evolução do grau de polimerização médio numérico, P_N , durante o ataque do poli-(tereftalato-de-etileno) pela benzilamina.

guração completamente distendida, daí resultando menor momento de dipolo e menor constante dielétrica; a diminuição dos valores destas características, comprovada experimentalmente (18), dificultaria a ionização do ácido utilizado e daí a diminuição da velocidade de hidrólise.

Esta explicação pode generalizar-se ao ataque aminolítico do poliéster. A diminuição do momento de dipolo (originado principalmente pelo grupo carbonilo do éster) nas regiões cristalinas da estrutura, dificultaria o ataque nucleófilo da amina sobre o grupo éster nessas regiões.

Teríamos, portanto, duas constantes de velocidade de aminólise, uma mais elevada correspondente ao ataque inicial às regiões amorfas do polímero e outra consideravelmente mais baixa, respeitante às zonas cristalinas. Em ambas as regiões da estrutura do polímero seria a cisão das ligações aleatória. A sobreposição dos dois processos lineares, quanto à representação de $-\log\left(1 - \frac{1}{N}\right)$ em função de t , de constantes de velocidade muito diferentes, explicaria o aparecimento das duas rectas para cada uma das séries estudadas, na fig. 4.

A representação de $\log [\eta]$ em função da duração do tratamento para as diversas temperaturas consideradas permite calcular a energia de activação do processo de cisão das ligações, nos estádios iniciais. Para isso basta fazer $K = \frac{d \log [\eta]}{dt}$

na expressão de Arrhenius $K = A e^{-\frac{E}{RT}}$ e estudar a representação de $\log\left(\frac{d \log [\eta]}{dt}\right)$ em função de $\frac{1}{T}$. Encontrou-se o valor 10,3 Kcal/mole.

A interpretação aqui apresentada do comportamento do poli-(tereftalato-de-etileno) no ataque pela benzilamina poderá comprovar-se pela determinação dos valores das constantes de velocidade e da energia de activação da aminólise em oligoésteres simples do tereftalato de di-(2-hidroxietilo) cujas ligações sejam completamente acessíveis à acção da amina, e sua comparação com os valores respeitantes ao polímero. A preparação de dímeros, trímeros e tetrâmeros do tereftalato de di-(2-hidroxietilo) e o estudo cinético do ataque deles pela benzilamina encontra-se em progresso no nosso grupo e será objecto de uma futura comunicação.

A interpretação aqui apresentada do comportamento do poli-(tereftalato-de-etileno) no ataque pela benzilamina poderá comprovar-se pela determinação dos valores das constantes de velocidade e da energia de activação da aminólise em oligoésteres simples do tereftalato de di-(2-hidroxietilo) cujas ligações sejam completamente acessíveis à acção da amina, e sua comparação com os valores respeitantes ao polímero. A preparação de dímeros, trímeros e tetrâmeros do tereftalato de di-(2-hidroxietilo) e o estudo cinético do ataque deles pela benzilamina encontra-se em progresso no nosso grupo e será objecto de uma futura comunicação.

BIBLIOGRAFIA

1. Buxbaum, L. H., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **7**, 182, (1968).
2. Whinfield, J. R., *Endeavour*, **11**, 29 (1952).
3. Farrow, G., Ravens, D. A. S. e Ward, I. M., *Polymer*, **3**, 17 (1962).
4. Zahn, H. e Pfeifer, H., *Polymer*, **4**, 429 (1963).
5. Pfeifer, H., *Forschungsber. Wirtsch. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen*, 1212 (1963).
6. Tobolsky, A. V., Kotliar, A. M. e Lee, T. C. P., em «Thermal Stability of Polymers», Vol. 1, Ed. Robert T. Conley, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970, p. 91.
7. Nickerson, R. F. e Habrle, J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1507 (1947).
8. Sharples, A., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1003 (1957).
9. Sharples, A., *J. Polymer Sci.*, **51**, 85 (1961).
10. Pacsu, E., *J. Polymer Sci.*, **2**, 565 (1947).
11. Schultz, G. V., *J. Polymer Sci.*, **3**, 365 (1948).
12. Sharples, A., em «Cellulose and Cellulose Derivatives», Ed. N. M. Bikales e Leon Segal, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 991.
13. IUPAC, *J. Polymer Sci.*, **8**, 257 (1952).
14. Houwink, R., *J. prakt. Chem.*, **157**, 15 (1940).
15. Ravens, D. A. S. e Ward, I. M., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 150 (1961).
16. Ravens, D. A. S., *Polymer*, **1**, 375 (1965).
17. Marshall, I. e Todd, A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 67 (1953).
18. Reddish, W., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 459 (1950).
19. Daubeny, R. P., Bunn, C. W. e Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **226**, 531 (1954).

AGRADECIMENTOS

O autor manifesta o seu reconhecimento ao Director do Wollforschungsinstitut an der rheinisch-westfaelischen technischen Hochschule, Aachen, Prof. Dr. Ing. H. Zahn, onde iniciou este trabalho, pelo amável acolhimento; ao Director do Laboratório Químico e do Centro de Estudos de Química da Universidade de Coimbra, Prof. Doutor A. J. Andrade de Gouveia pelo seu interesse pela realização do trabalho; à Dr.^a D. Maria Helena Gil, pelo auxílio prestado nas determinações viscosimétricas e à Fundação Calouste Gulbenkian, pelo auxílio financeiro para aquisição de aparelhagem, reagentes e bibliografia.

ABSTRACT

The kinetics of chain degradation have been studied for the heterogeneous aminolysis of poly-(ethylene terephthalate) by benzylamine. The process is considered to be one of random scission and the results are interpreted in terms of the physical structure of the polymer.

ALFREDO P. GOUVEIA

MARIA GABRIELA S. FIGUEIREDO

ABÍLIO M. SILVA

A. J. A. DE GOUVEIA

Laboratório Químico da Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Portugal



ESTUDO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *HETEROPYXIS natalensis* HARV.

Folhas secas e moídas de *Heteropyxis natalensis* Harv. proveniente de Moçambique, amostra a da Namaacha (colheita em Janeiro), amostra b de Boane (colheita em Junho) foram destiladas por arrasto de vapor (rendimento 0,24 %). O estudo analítico fez-se por cromatografia em fase gasosa. Por este método e ainda por espectrofotometria I. V. e espectrografia de massa identificaram-se os seguintes componentes: α -pineno, benzaldeído, β -pineno limoneno, cineol, óxido de linalol, linalol, α -terpineol, geraniol, nerol, cinamato de metilo, sesquiterpeno PM = 204, cariofileno, β -selineno, nerolidol, ledol (?), ftalato de butilo e palmitato de metilo. Há a destacar na amostra a a elevada percentagem de linalol (20 %); na amostra b verifica-se um nítido aumento no teor de cineol (de 0,9 a 4,4 %) e uma diminuição na percentagem de linalol (de 20 a 4,4 %).

1 — INTRODUÇÃO

Iniciámos o estudo químico de *Heteropyxis natalensis* Harv., proveniente da Namaacha e Boane, estado de Moçambique, que nos foi enviada pelo Laboratório de Botânica da Universidade de Lourenço Marques.

Do género *Heteropyxis* são conhecidas três espécies: *H. dehniae* Suesseng., *H. canescens* Oliv. (*H. transvaalensis* Schinz) e *H. natalensis* Harv., todas localizadas no sudeste de África (1).

Heteropyxis natalensis distribui-se pela Rodésia, Moçambique, Transvaal, Suazilândia e Natal, vivendo nas savanas e florestas ribeirinhas, em zonas cuja altitude vai desde os 100 metros até aos 2500 metros (Suazilândia). Pode ocorrer sob a forma de arbusto com cerca de 2 m de altura ou de árvore com porte até 15 m. As folhas são de um verde pálido, alternas, lanceoladas, apresentando bolsas secretórias. As flores, pequenas, com coloração desde o branco ao amarelo esverdeado, são muito aromáticas e encontram-se dispostas em panículas terminais e ramosas.

O problema da posição sistemática do género *Heteropyxis* tem sido muito discutido. Primitivamente esteve incluído na família das *Lythraceae* (2). STERN e BRIZICKY, após um estudo anatómico pormenorizado, efectuaram a comparação do género *Heteropyxis* com as *Lythraceae*, *Rhamnaceae*, *Myrsinaceae*, *Rutaceae* e *Myrtaceae*, chegando à conclusão que o género deve ser incluído nas *Myrtaceae*, como um sub-tipo das *Leptospermeae* (3). Posteriormente WEBERLING, em 1963, e FERNANDES, em 1971 atribuem-lhe a mesma posição (4) e (1).

Como não existem trabalhos fitoquímicos referentes a qualquer uma das espécies citadas, tem este estudo a finalidade, além de determinar a composição do óleo essencial das folhas, de contribuir sob o ponto de vista químico, para o esclarecimento ou confirmação da posição sistemática do género *Heteropyxis*.

2 — EQUIPAMENTO

2.1 — CROMATOGRAFIA GASOSA

Cromatógrafo Perkin Elmer modelo 900 (detectores de ionização de chama, condutibilidade térmica e captura de electrões) com acessório preparativo e programador «Trigger-Level».

Integrador Infotronics CRS-101

Gerador electrolítico do hidrogénio ultra puro — Elhygen-R.

Célula difusora de hélio ETI — mod. SLM-1 A

Colunas experimentadas

15 % de Apiezon L em Chromosorb P (80-100 mesh)

5 % de Carbowax 20 M em Chromosorb W (80-100 mesh)

20 % DEGS (HMDS) em Chromosorb W (100-120 mesh)

20 % DEGS (HMDS) em Supelcoport (80-100 mesh)

3 % SE 30 em Chromosorb W (100-120 mesh)

3 % SE 30 em Supelcoport (100-120 mesh)

3 % SE 30 em Anakrom (70-100 mesh)

Porapak Q (80-100 mesh)

2.2 — ESPECTROMETRIA DE INFRA-VERMELHO

Espectrómetro de I. V. Perkin Elmer, modelo 21

2.3 — ESPECTROMETRIA DE MASSA

Espectrómetro de massa Aerograph CH 7

3 — PARTE EXPERIMENTAL

Material: — folhas secas no Laboratório de Botânica da Universidade de Lourenço Marques, (à sombra e à temperatura ambiente) da planta *Heteropyxis natalensis*, colhidas em Moçambique. Dispusemos

Tabela I

| Propriedades físicas | Óleo essencial da planta <i>Heteropyxis natalensis</i> | |
|--|--|-----------|
| | Amostra a | Amostra b |
| Densidade — d_4^{20} | 0,908 | 0,898 |
| Índice de refração — n_D^{20} | 1,491 | 1,487 |
| Rotação específica — $[\alpha]_D^{20}$ | -2,6 | -9,25 |

Tabela II

| Composto | % v/v | | Métodos de identificação | | |
|------------------------|-----------|-----------|--------------------------|-------|-------|
| | Amostra a | Amostra b | C. G. | I. V. | E. M. |
| α -Pino | 0,3 | 1,5 | + | | + |
| Benzaldeido | < 0,2 | < 0,2 | + | | + |
| β -Pino | 0,9 | 1,3 | + | | + |
| Limono | 1 | 11 | + | | + |
| Cineol | 0,9 | 4,4 | + | | |
| Óxido de linalol | 0,2 | 0,8 | | | + |
| Linalol | 20 | 4,4 | + | + | + |
| α -Terpineol | 1,9 | 1 | + | | + |
| Geraniol | 0,9 | 0,5 | + | | + |
| Nerol | 0,8 | 0,5 | + | | + |
| Cinamato de metilo | 1 | 0,2 | + | | + |
| Sexquiterpeno PM = 204 | | | | | + |
| Cariofileno | 3,3 | 2,8 | + | + | + |
| β -Selineno | 2,7 | 2,6 | | | + |
| Nerolidol | 3,6 | 3,5 | + | | + |
| Ledol (?) | | | | | + |
| Ftalato de butilo | 0,5 | 0,5 | | | + |
| Palmitato de metilo | 0,7 | 0,7 | + | | + |

para o estudo de dois lotes de folhas provenientes de locais distanciados cerca de 50 km e colhidos em estações do ano diferentes.

A amostra *a* corresponde a uma colheita feita na Namaacha no mês de Janeiro e o material da amostra *b* foi recolhido em Boane no mês de Junho.

Concentração dos componentes Voláteis — as folhas secas foram moídas em moinho mecânico com peneiros de 1 mm e, em seguida, sujeitas a uma extracção por destilação com arraste de vapor (1 kg de folhas em pó destilado em balão de 12 litros durante 6 horas). A fase sobrenadante foi separada por decantação e, posteriormente, seca sobre sulfato de sódio anidro. A fase aquosa era novamente introduzida no balão de destilação. A partir dos dois lotes acima referidos obtivemos duas amostras de óleo essencial que designamos por amostra *a* e *b* e que correspondem à primeira e segunda colheitas, respectivamente.

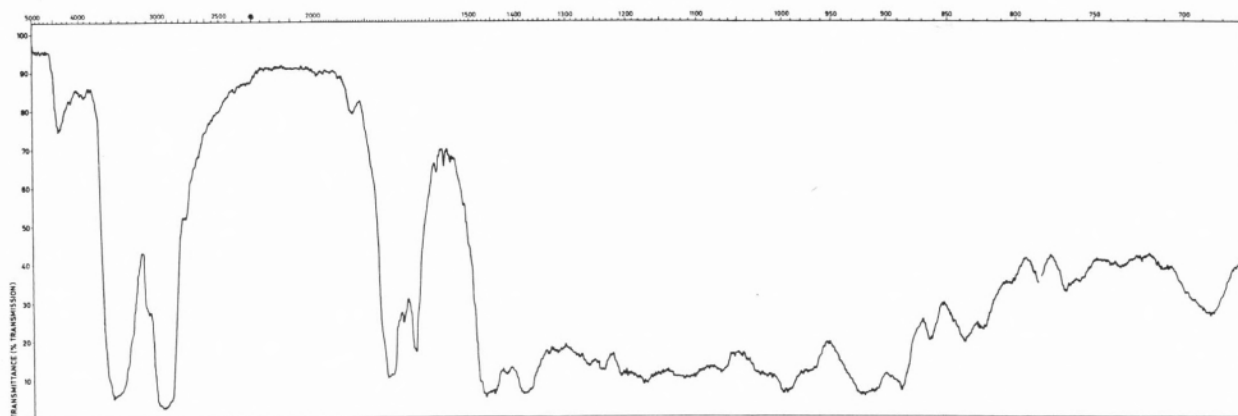


Fig. 1 — Espectro I. V. (amostra a)

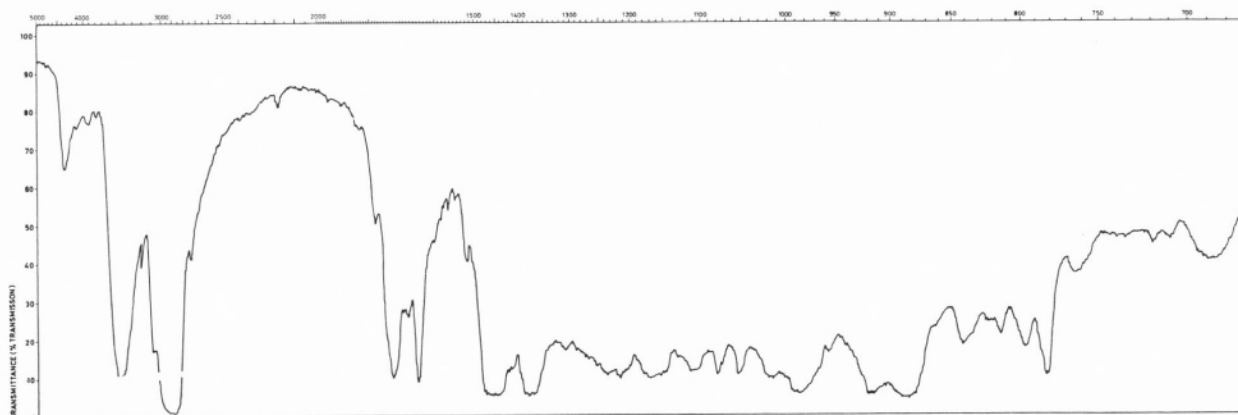


Fig. 2 — Espectro I. V. (amostra b)

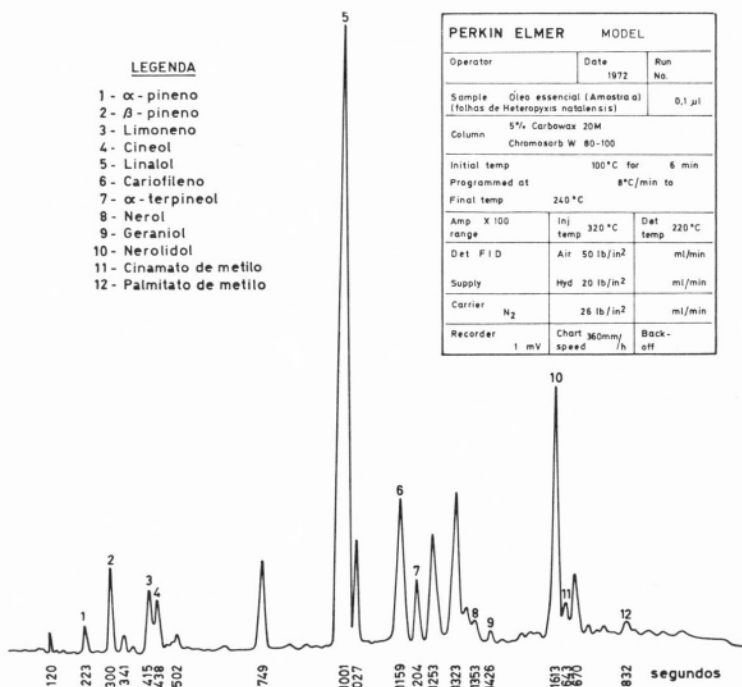


Fig. 3 — Cromatografia gás-liquido (amostra a)

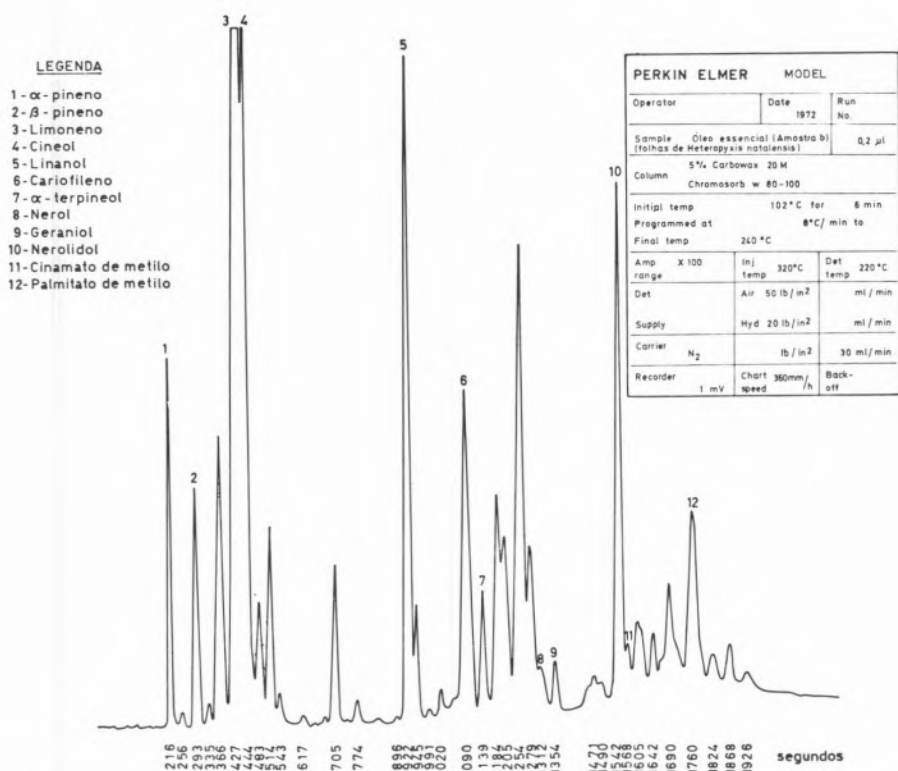


Fig. 4 — Cromatografia gás-líquido (amostra b)

É de notar que o rendimento da extracção do óleo foi, em ambos os casos de 0,24 %.

Na tabela I estão expressas algumas das propriedades físicas das amostras citadas.

As figs. 1 e 2 correspondem aos espectros no infra-vermelho (a técnica utilizada na obtenção destes espectros foi análoga à referida para o caso do linalol e cariofileno) do óleo essencial obtido a partir do material da primeira e segunda colheitas, respectivamente.

4 — ESTUDO ANALÍTICO

O processo de análise que usámos, aplicado directamente às duas amostras de óleo após a sua secagem sobre sulfato de sódio anidro, foi o de cromatografia gás-líquido com detectores de ionização de chama.

Experimentámos as colunas atrás mencionadas e, entre elas, seleccionámos, por corresponderem a uma melhor resolução, as seguintes:

A — Coluna de aço com 4 m de comprimento por 1/8 de polegada de diâmetro interno, com enchimento de 5 % Carbowax 20 M em Chromosorb W, 80-100 mesh; a temperatura foi programada entre 102 e 240°C, com seis minutos à temperatura inicial, seguindo-se um aumento de temperatura de 8°C/min.; como gás transportador utilizou-se o azoto R com fluxo de 30 cm³/min. (figs. 3 e 4).

B — Coluna de aço com as mesmas dimensões da anterior e enchimento de 20 % DEGS em Supelcoport, 100-120 mesh; temperatura programada entre 70 e 200°C com 4 minutos à temperatura inicial, seguindo-se um aumento de temperatura de 5°C/min.; o gás transportador foi o azoto R com fluxo de 25 cm³/min. (figs. 5 e 6).

C — Coluna idêntica às anteriores mas com enchimento de 3 % SE 30 em Supelcoport, 100-120 mesh, temperatura programada entre 75 e 240°C, com 4 minutos à temperatura inicial, seguindo-se um aumento de temperatura de 4°C/min.; usou-se o azoto R como gás transportador com uma pressão de entrada de 26 libras/polegada² (figs. 7 e 8).

Se observarmos os vários cromatogramas obtidos, verificamos a existência, nas duas amostras de óleo, de elevado número de componentes (da ordem dos 40), aos quais correspondem bandas com áreas relativas muito diferentes.

Iniciámos a sua identificação aplicando o método dos tempos de retenção. Dispusemos, para esse efeito, de compostos que habitualmente entram na composição de óleos deste tipo, como sejam: monoterpenos, álcoois monoterpenoides, ésteres de álcoois monoterpenoides, sesquiterpenos, etc. Algumas destas amostras, que não se encontravam em grau de pureza conveniente para este tipo de trabalho, foram por nós purificadas com auxílio do acessório preparativo do cromatógrafo. As colunas utilizadas nesta primeira fase do trabalho foram as de Carbowax 20 M, DEGS e SE 30 atrás mencionadas, com variação de temperatura e fluxo. Entre os componentes que existem em elevada concentração nas amostras de óleo e que

ainda não tinham sido identificados pelo processo anteriormente descrito isolámos dois, por cromatografia preparativa. As duas fracções recolhidas foram estudadas por espectrometria de infra-vermelho, sendo a técnica utilizada a seguinte: prepararam-se duas pastilhas com 150 mg de brometo de potássio entre as quais se depositou cuidadosamente uma gota de cada uma das fracções, traçando o espectro em seguida. Por observação atenta dos espectros de infra-vermelho obtidos (figs. 9 e 10), verificámos tratar-se de fracções com grau de pureza apreciável que identificámos como linalol e cariofileno (5).

Para confirmação dos compostos já identificados e numa tentativa de identificação de outros, recorreremos à espectrometria de massa associada à cromatografia gasosa. Enviámos uma das amostras (a) do óleo essencial para a Varian International AG (Zurique — Suíça), juntamente com as características da coluna e programação (tipo C) que nos

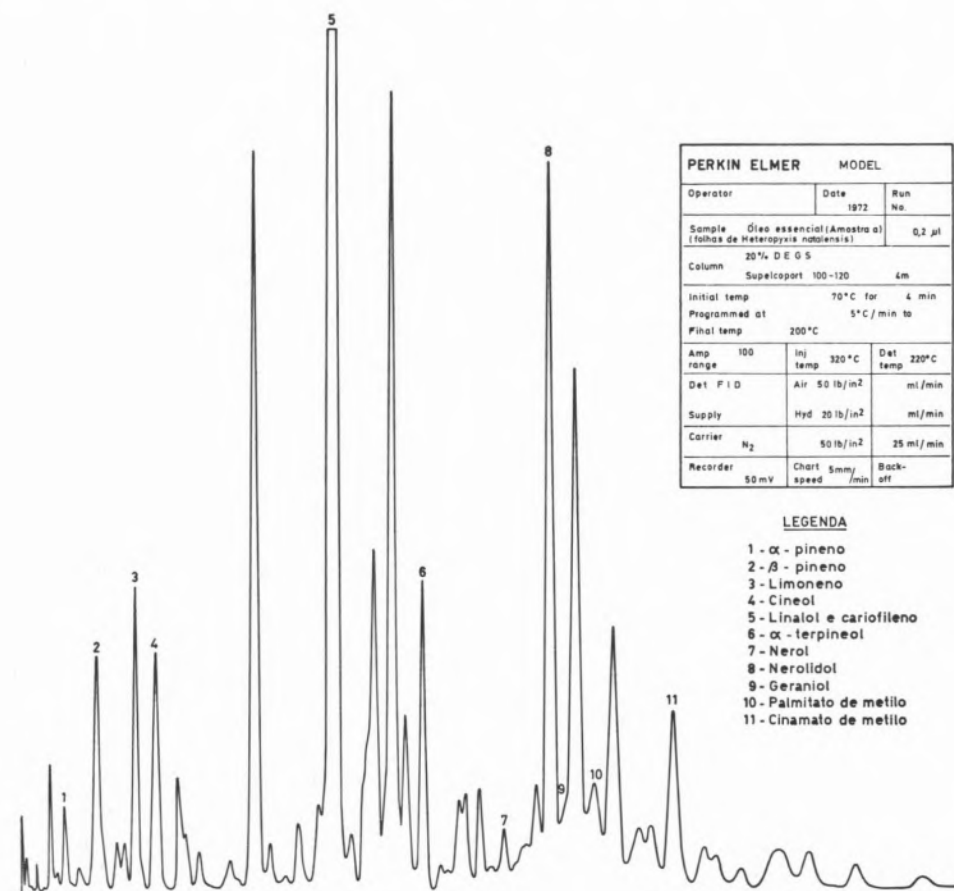
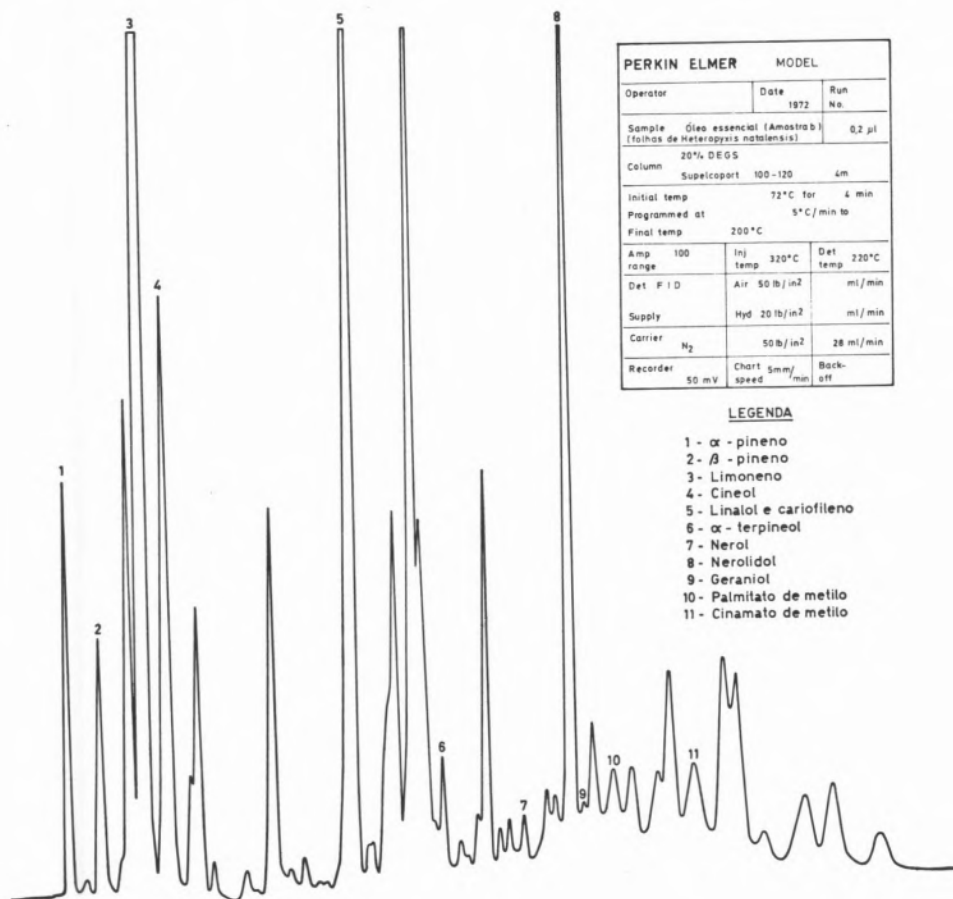


Fig. 5 — Cromatografia gás-líquido (amostra a)



| PERKIN ELMER | | MODEL |
|--|---------------------------|----------------|
| Operator | Date | Run No. |
| | 1972 | |
| Sample (Óleo essencial (Amostra b) [folhas de <i>Heteropyxis natalensis</i>]) | | 0.2 µl |
| 20% DEGS | | |
| Column | Supelcopart 100-120 | 4m |
| Initial temp | 72°C for 4 min | |
| Programmed at | 5°C/min to | |
| Final temp | 200°C | |
| Amp range | Inj temp 320°C | Det temp 220°C |
| Det FID | Air 50 lb/in ² | ml/min |
| Supply | Hyd 20 lb/in ² | ml/min |
| Carrier N ₂ | 50 lb/in ² | 28 ml/min |
| Recorder | Chart speed 5mm/min | Back-off |

LEGENDA

- 1 - α - pineno
- 2 - β - pineno
- 3 - Limoneno
- 4 - Cineol
- 5 - Linalol e cariofileno
- 6 - α - terpineol
- 7 - Nerol
- 8 - Nerolidol
- 9 - Geraniol
- 10 - Palmitato de metilo
- 11 - Cinamato de metilo

Fig. 6 — Cromatografia gás-líquido (amostra b)

parecem corresponder à melhor resolução; assim obtivemos os espectros de massa correspondentes a 42 dos componentes da amostra enviada. As condições em que estes espectros foram tirados são as seguintes: espectrómetro de massa Aerograph CH 7, voltagem de aceleração 3 kV, energia E = 70 eV, temperatura da fonte 160° C. Estes espectros permitiram-nos a confirmação dos compostos já identificados e identificar outros conforme se refere na tabela II.

Na análise quantitativa das amostras de óleo utilizámos, fundamentalmente, a coluna tipo A e o método de aferição interna.

Por não possuímos amostras-padrão, não foi possível a aplicação deste método aos compostos óxido de linalol, β-selineno e ftalato de butilo, pelo que o cálculo das áreas dos respectivos picos foi feita por comparação, utilizando a coluna tipo C.

As áreas dos diferentes picos foram calculadas usando o Integrador Infotronics associado ao cromatógrafo.

5 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por observação da tabela I verificámos que as propriedades físicas das duas amostras (a e b) do óleo essencial apresentam valores muito semelhantes, com excepção da rotação específica cujos valores diferem apreciavelmente.

No que respeita à tabela II, há a assinalar a identificação de compostos dos seguintes tipos: mono-terpenos, álcoois monoterpenoides, sesquiterpenos, álcoois sesquiterpenoides e ésteres.

Todos eles foram identificados pelo método dos tempos de retenção, excepto o óxido de linalol, o β-selineno, o ledol e o ftalato de butilo por não

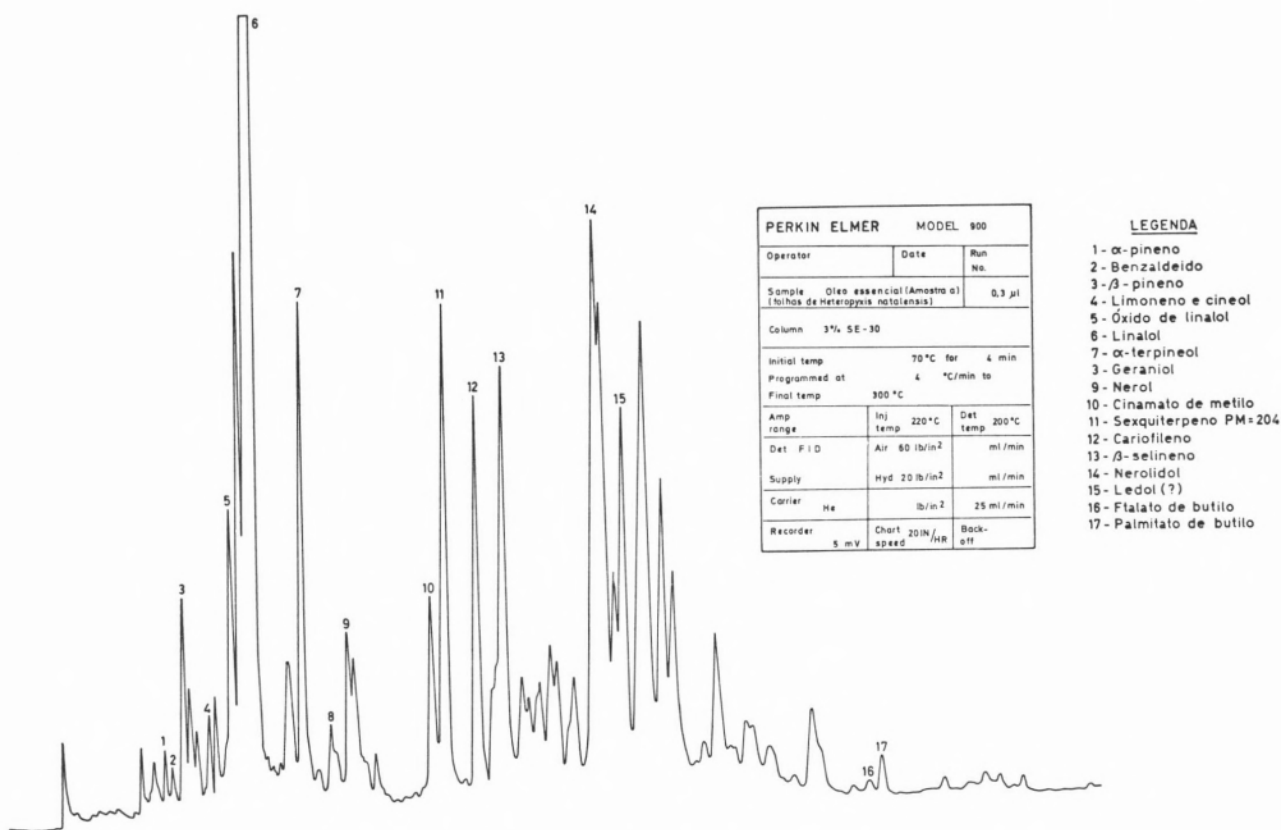


Fig. 7 — Cromatografia gás-líquido (amostra a)

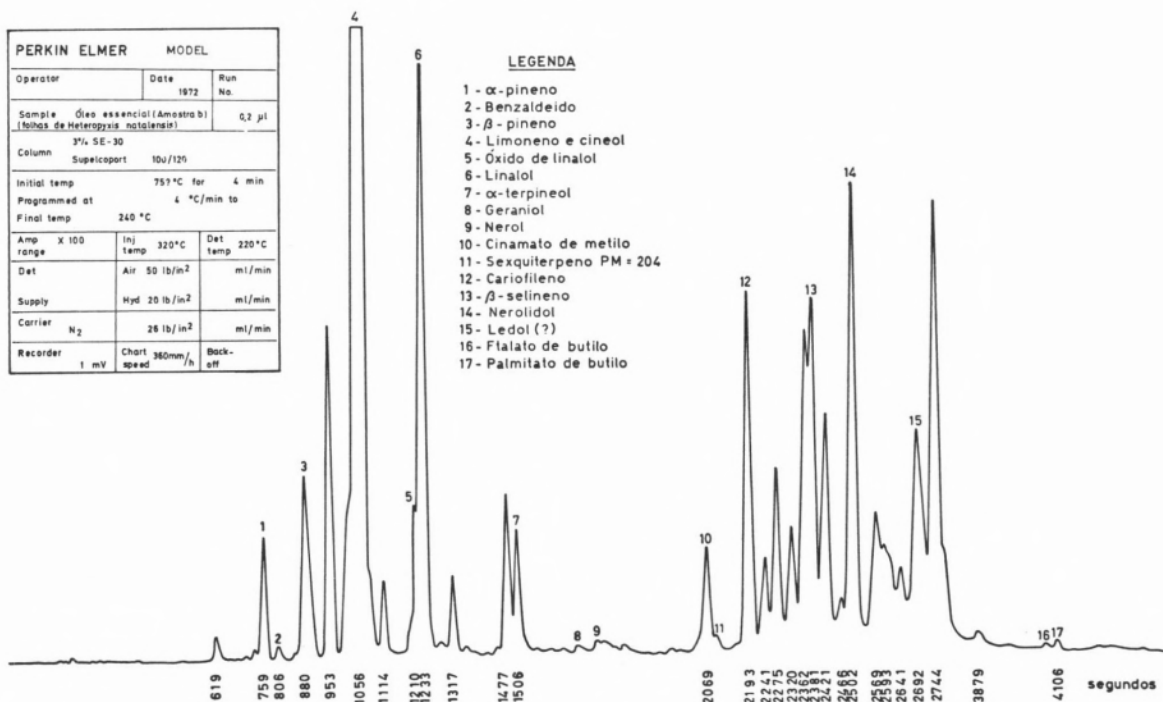


Fig. 8 — Cromatografia gás-líquido (amostra b)

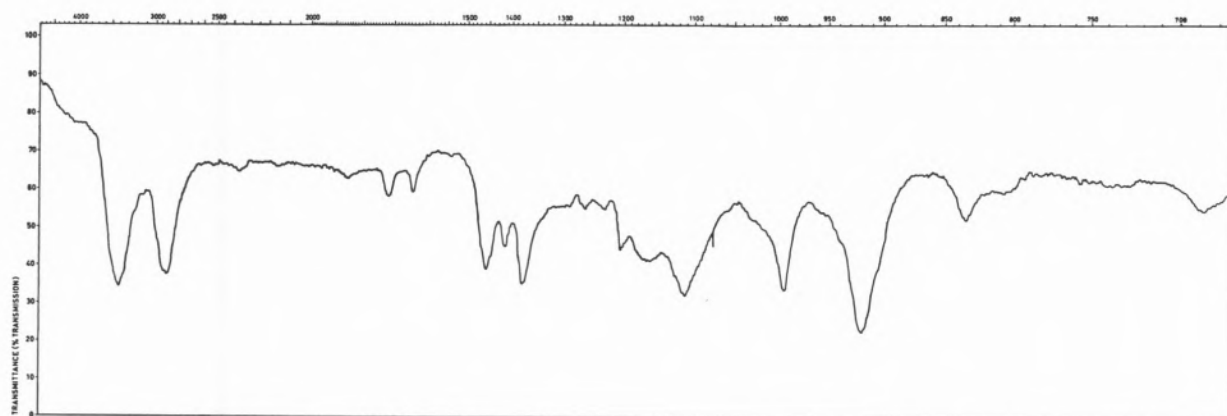


Fig. 9 — Espectro I. V. (linalol)

termos conseguido obter amostras destes produtos para os ensaios.

Os espectros de massa permitiram-nos a identificação dos compostos atrás citados, bem como de todos os outros, com duas excepções: o cineol por a coluna de SE 30 não o separar eficazmente do limoneno, e o ledol em cujo espectro se verificam algumas anomalias, o que nos levou a pôr reservas na sua identificação. Por espectrometria de massa também concluímos que os picos compreendidos entre os números 11 e 14, exclusivé, (figs. 7 e 8), correspondem a sesquiterpenos de peso molecular 204, embora só nos fosse possível confirmar o cariofileno e identificar o β -selineno.

Recorremos à espectrometria de infra-vermelho no caso do linalol e cariofileno.

Embora, sob o ponto de vista qualitativo os compostos identificados sejam os mesmos nas duas amostras, há que destacar diferenças apreciáveis no aspecto quantitativo. Assim a maior diferença corresponde à abundância do limoneno que é de 11 % na amostra *b* e somente de 1 % na amostra *a*; segue-se o linalol com 20 % na amostra *a* e 4,4 % na amostra *b*; e finalmente o cineol apresenta um valor de 0,9 % na amostra *a* e 4,4 % na amostra *b*; as variações são pouco significativas nos restantes compostos identificados. Há a assinalar a elevada percentagem de linalol na amostra *a* que atinge o valor de 20 %.

As variações encontradas nas propriedades físicas e composições quantitativas das duas amostras da planta só poderão estar relacionadas com o facto

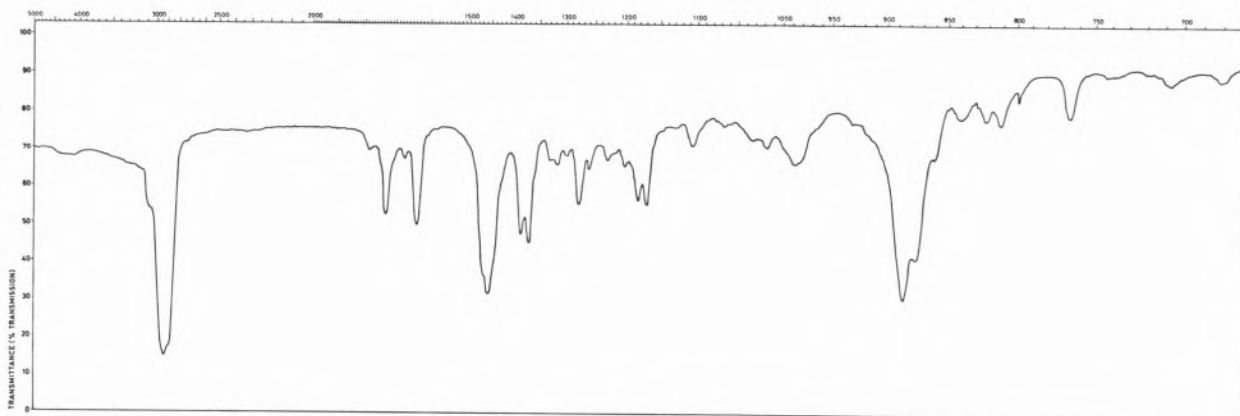


Fig. 10 — Espectro I. V. (cariofileno)

de elas terem sido recolhidas em épocas e locais diferentes.

Para confirmação desta hipótese vamos continuar o estudo quantitativo do óleo essencial de *Heteropyxis natalensis*, obtido a partir das folhas, fazendo variar a época da colheita ao longo do ano, bem como estudar a composição do óleo obtido a partir das flores.

Será este o tema do aditamento ao presente trabalho que publicaremos em breve.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Doutor Abílio Fernandes o interesse que mostrou por este trabalho e ao Prof. Doutor José Ernesto de Mesquita Rodrigues todo o trabalho de colheita e envio de material.

Agradecemos à Varian International AG (Zurique) os espectros de massa que graciosamente nos forneceu.

BIBLIOGRAFIA

1. Fernandes, A., *Mitt Bot. Staatssaml. Muchen*, **10**, 207 (1971).
2. Hegnauer, R., «Chemotaxonomie der Pflanzen», Birkhauser Verlag, Basel, 1966, p. 249.
3. Stern e Brizicky — *Bull. Torrey Bot. Club*, **85**, 111 (1958).
4. Weberling, F., *Bot. Jahrb.*, **82**, 119 (1963).
5. Bellanato, J. e Hidalgo, A., «Infrared Analysis of Essential Oils», Heyden & Son Ltd., London, 1971.
6. Thomas, A. F. e Wilhalm, B., *Helv. Chim. Acta*, **47**, 475 (1964).
7. Hicl, H. C., Reed, R. I. e Lopes, M. T. R., *J. Chem. Soc.* 93 (1968).
8. Willhalm, B., Thomas, A. F. e Stoll, M., *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1573 (1964).
9. Von Sydow, E., *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1099 (1964).
10. Andersson, J. e Von Sydow, E., *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1105 (1964).
11. Von Sydow, E., *Acta Chem. Scand.*, **19**, 2083 (1965).
12. Von Sydow, E., *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2504 (1963).
13. Ryhage, R. e Von Sydow, E., *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2025 (1963).
14. «Mass Spectral Data Sheets», Mass Spectrometry Data Centre, A. W. R. E., Aldermaston Berks.

ABSTRACT

Grinded dry leaves of *Heteropyxis natalensis* Harv. coming from Mozambique (sample a from Namaacha, gathered in January, sample b from Boane, in June) were submitted to steam distillation (yielding 0,24 %). The analytical study of this oil was done by gas phase chromatography. By this method and also by I. R. and mass spectroscopy the following substances were identified: α -pinene, benzaldehyde, β -pinene, limonene, cineole, linalol oxide, linalol, terpineol, geraniol, nerol, methyl cinnamate, sesquiterpene MW = 204, caryophyllene, β -selinene, nerolidol, ledol (?), butylphthalate and methyl palmitate. In sample a we should mention the high percentage of linalol (20 %); in sample b there is a marked increase in the yield of cineol (0,9 to 4,4 %) and decrease of the percentage of linalol (20 to 4,4 %).

BEATRIZ REIS MACHADO

MARIA JOSÉ DIAS CARNEIRO

Departamento de Tecnologia de Indústrias Alimentares
Laboratório Central
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa-6



O ÁCIDO TRICLORO-ACÉTICO NO ESTUDO DAS PROTEÍNAS DO LEITE E DERIVADOS

Compararam-se as percentagens de azoto solúvel e o índice de tirosina nos extractos tricloro-acéticos a 4 por cento e a 12 por cento, obtidos com coalhadas, queijos frescos e curados, de proveniência laboratorial e artesanal (Serra e Serpa). As colheitas de amostra para análise realizaram-se 1 h após a coagulação do leite, 1 h após a salga (queijos experimentais), decorridos 3 a 5 dias (queijos regionais) e 1 a 7 meses de cura. Evidenciou-se também a fracção resultante do excedente obtido com a concentração a 4 por cento e discutiu-se o seu significado.

1 — INTRODUÇÃO

Procurámos evidenciar com este trabalho, a dificuldade de uniformização de técnicas em química aplicada quando se trata do estudo de produtos biológicos, pois neste domínio, torna-se até vantajoso o confronto de variados processos que ponham em foco, propriedades de caracterização. O emprego de tecnologias diferentes reverte em dificuldade no campo analítico.

É frequente no estudo dos prótidos, o estabelecimento dum gradiente de precipitação ou de solubilização em relação a diferentes concentrações dos agentes experimentados. O diagrama obtido com os produtos alimentares, pode variar quando se introduz ou modifica qualquer processo de conservação.

Por outro lado e pelos motivos anteriormente apontados, acontece que a bibliografia apresenta uma evolução e alterações importantes são introduzidas nos métodos de análise. É portanto necessário para concretização de ideias que levem à interpretação realista dos resultados obtidos, a reunião de muitas experiências já executadas em produtos semelhantes aos que pretendemos analisar.

Essa reunião também frequentemente é dificultada pela falta de elementos nas fontes bibliográficas consultadas e de material disponível na altura dos ensaios, pelo que os técnicos podem seguir uma metodologia nem sempre a mais adequada.

Tivemos oportunidade de efectuar, tanto em coalhadas preparadas com leite de vaca e de ovelha, como em queijos experimentais ensaiados nos laboratórios do I. N. I. I. e queijos de ovelha manufacturados em queijarias localizadas na região da Serra da Estrela e em Serpa, a reacção com duas concentrações de ácido tricloroacético, sendo nosso objectivo determinar quantitativamente, a fracção de azoto solubilizado nos dois casos, bem como o índice de tirosina.

A medida da acção proteolítica da renina ao longo do tempo, em amostras de caseína de vaca, tem sido confirmada pela determinação da percentagem de azoto solubilizado em ácido tricloroacético (TCA), denominado em linguagem corrente, azoto não proteico (NNP). Este método permitiu a construção de curvas, medindo o NNP $f(t)$.

A solubilização em TCA a 12 por cento de con-

centração final, representa a acção primária específica que segundo alguns autores, pode não ser considerada uma proteólise no sentido estrito do termo (1). Em TCA a 2 por cento, nas mesmas circunstâncias, reflecte ainda a sobreposição da proteólise generalizada, não específica.

O desprendimento de azoto na reacção primária procede-se por forma característica: a velocidade é máxima no início, antes de aparecer um coágulo visível, depois diminui e ao fim de 60 minutos, mantém-se praticamente nula; é atingida então aproximadamente, a proporção de 1,5 por cento em relação ao azoto da caseína. Na concentração de TCA a 2 por cento, a velocidade embora máxima no início, vai decrescendo e não se anula, dependendo da quantidade de enzima empregado; a inclinação da curva acentua-se com uma maior quantidade de renina (2).

A pepsina dá uma curva semelhante, porém para outros sucedâneos, a reacção proteolítica geral manifesta-se fortemente e a reacção primária é pouco visível ou inaparente.

Após um longo período de ensaios com vários ácidos orgânicos (acético, láctico, tricloroacético, fosfotúngstico) ou minerais (clorídrico, sulfúrico) e com alguns sais (tungstato de sódio, acetato de uranilo), foi escolhido o ácido tricloroacético na concentração de 12 por cento, como precipitante da caseína. A análise do efeito provocado pelos ácidos, na constituição de caseínas de vaca, de ovelha, de cabra e na humana, levou à observação do destacamento duma fracção glicopeptídica tanto com o ácido clorídrico como posteriormente, com os ácidos acético e tricloroacético. Foi concluído também que, embora a proporção de azoto solúvel no TCA a 12 por cento, fosse inferior à dos outros ácidos, não se pode considerar desprezível na apreciação dos resultados da acção do coalho (3).

Assim, o NNP tricloroacético representa em média, 15 por cento do NNP determinado a pH 4,6 com o ácido acético nas caseínas de vaca e 28 por cento nas outras caseínas estudadas, havendo portanto uma fracção importante de substâncias solúveis no ácido acético que precipitam pelo ácido tricloroacético. A percentagem de solubilização é, para o ácido acético em ambos os casos inferior a 1 por cento, tanto na caseína inteira de vaca como nas de ovelha e de cabra, sendo porém da

ordem dos 6 por cento na caseína K de vaca e na caseína inteira humana.

O emprego da concentração a 12 por cento para o TCA, justifica-se também pela solubilização menor a esta concentração. Para a concentração de 2 por cento, a solubilização foi maior e no caso da caseína K de vaca foi atingido o valor de 2,5 por cento (3).

A desnaturação pelo TCA não modifica porém, a reactividade da caseína com o coalho (4). Quanto à intensidade da sua acção sobre as diversas fracções, a mais sensível é a K.

Igualmente foi verificado que o extracto em TCA era mais rico em açúcares neutros, osamina e ácido siálico que o extracto em ácido acético e que as substâncias solúveis libertadas, têm uma composição diferente. Não se trata de simples solubilidade real da proteína nos reagentes ácidos: o 1.º, contém um péptido ácido e não dialisável, semelhante ao caseíno-péptido libertado pela renina, porém com um teor em glícidos fraco; o 2.º, um péptido básico dialisável, com uma composição próxima da caseína K pela sua constituição em ácidos aminados e ainda 2,5 por cento dos glícidos da caseína, proporção fraca em relação à obtida com o coalho (75 por cento) (3).

A acção do TCA, pode ser mais ou menos intensa consoante as condições experimentais, podendo atingir até, valores superiores aos resultantes da acção do coalho; porém, nos estudos empreendidos, ALAIS e JOLLÈS (3), determinaram que a fracção de NNP libertada da caseína K, não atinge um valor superior a 2 por cento do caseíno-glicopéptido (CGP), libertado pela renina. Este representa 80 por cento das substâncias totais solúveis na água (5, 6).

O CGP, não era completamente solúvel no TCA a 12 por cento, verificando-se que a precipitação era de 40 por cento e que existia tanto no sobrenadante como no precipitado. A composição das duas partes era diferente, nos teores em fósforo e em glícidos. É admitida a hipótese de que o ácido tricloroacético provoque uma mistura de várias formas moleculares mais ou menos ricas em glícidos, portanto mais ou menos solúveis no TCA (6).

Os CGP de ovelha e de cabra assemelham-se muito aos de vaca, com uma composição em ácidos aminados próxima, mas não idêntica à da

caseína; dos dezoito presentes nesta, apenas parte deles aparece e os ácidos aminados aromáticos estão ausentes.

Embora não dialisáveis, os CGP têm um carácter ácido à semelhança da caseína K, que lhe é conferido possivelmente pelos resíduos de ácido fosfórico e vários resíduos de ácido siálico. A sua grande solubilidade pode em parte ser explicada pela presença de proporção elevada, de grupos hidroxiliófilos; os hidroxiaminoácidos (serina, treonina), constituem parte importante do todo peptídico, mais de um quarto no de vaca e de cabra e mais de um quinto nos de ovelha. A constituição em ácidos aminados, é igualmente diferente, da verificada para a caseína K.

A constituição do todo não peptídico revelou menos fósforo e mais glícidos no CGP de vaca que nos de ovelha e de cabra. A concentração em glícidos, muito superior à caseína donde provieram, também lhes confere um grau de solubilização maior. Os teores de ácido siálico na caseína inteira de vaca, de ovelha e de cabra são respectivamente, 0,36; 0,09; 0,13, enquanto que nos CGP respectivos são, 7,8; 1,0; 2,8, expressos em gramas por 100 gramas de matéria seca.

Segundo ALAIS e JOLLÈS (1 e 6), a caseína K de ovelha (não ainda sob forma electroforéticamente pura), originou uma quantidade elevada de NNP, 13 por cento, ao passo que a de vaca nas mesmas condições, originou 9 por cento.

A proporção de ácido siálico eliminado da caseína e encontrado no NNP por acção da renina, também varia com os autores (7 e 8), (75 a 100 por cento), que são no entanto unânimes, em esclarecer que essa eliminação acompanha a acção primária. Nos sucedâneos, como proteases extraídas de bolores ou mesmo na cinerase, o desprendimento não é tão intenso (7).

O ácido siálico aparece sob a forma de ácido N-acetilneuramínico (NANA); nos CGP provenientes das caseínas de ovelha e de cabra, além deste, foi observado o ácido N-glicolneuramínico. No caso da ovelha, o segundo é predominante, no de cabra as proporções dos dois parecem iguais.

O CGP da caseína de vaca pode enfileirar-se no grupo dos «mucoídes» em virtude do teor elevado em galactosamina e glícidos totais. Nos «mucoídes» o ácido siálico ocupa a posição terminal e está

ligado a um açúcar neutro ou a um açúcar aminado o qual por sua vez, está ligado à cadeia peptídica que forma a estrutura de base. Controla certas propriedades físico-químicas e bioquímicas das mucoproteínas. É um factor de rigidez pela forte carga negativa do grupo carboxílico (pK 2,6).

Nos trabalhos de ALBONICO e col. (8 e 9), também se retiram dados interessantes relativos aos produtos formados por acção de diversos enzimas sobre a caseína de vaca. Bloqueando a actividade pelo TCA na concentração final de 12 por cento, decorridos 45 minutos e sob condições padronizadas foram separados, o precipitado (paracaseína) e o sobrenadante (glicopéptidos). Após purificação e liofilização, verificou-se que o resíduo proveniente da quimase era ligeiramente mais elevado que o da cinerase e nitidamente superior ao da pepsina.

A paracaseína obtida por acção da quimase é mais rica em azoto do que as obtidas com pepsina e cinerase, cujos teores se assemelham. O teor em fósforo baixa um pouco do resíduo da quimase, para o da pepsina e por sua vez, para o da cinerase. Quanto aos glícidos (hexoses, ácido siálico, hexosaminas, glícidos totais), a perda é mais intensa para a quimase, seguindo-se a pepsina e por fim a cinerase. Por exemplo, no caso do ácido siálico a perda foi respectivamente: 75 por cento, 56 por cento e 13 por cento. Estudos electroforéticos revelaram também uma cisão da caseína β em dois componentes e da caseína α_s , em dois no caso da cinerase e três no caso da quimase e pepsina, não sofrendo no entanto variações a percentagem total em caseína β e caseína α_s .

A análise do sobrenadante revelou que o rendimento em glicopéptidos é nitidamente inferior para a cinerase, o teor em azoto é semelhante para a quimase, pepsina e cinerase e o teor em fósforo aumenta do primeiro para o segundo enzima e deste para o terceiro, encontrando-se também os resultados referidos à matéria seca. O glicopéptido correspondente à cinerase é o que contém menor percentagem de glícidos, pois apresenta teores inferiores de hexoses, ácido siálico e hexosaminas. O traçado electroforético revelou pelo menos cinco componentes, para a quimase e pepsina e quatro para a cinerase, sendo o menos móvel o único que contém açúcares, especialmente rico no caso da cinerase.

Relativamente à composição em ácidos aminados,

ALBONICO e col. (8), verificaram nos CGP sementeiras acentuadas com o caseína-glicopéptido obtido por ALAIS e JOLLÈS. As paracaseínas obtidas com a quimase e cinerase apresentam também diferenças de pouco relevo.

Os electroforegramas revelaram também, a existência dum péptido próprio do enzima no caso da cinerase e no caso de proteases extraídas de fungos. Na cinerase o glicopéptido era notavelmente rico em açúcares.

Parece-nos evidente que as diferenças apresentadas para a composição química, nos diferentes tipos de solubilização no TCA durante a fase inicial de coagulação e no intervalo de tempo seguinte, irão conduzir igualmente, a caminhos diferentes de maturação e aspectos interessantes a destacar no caso dos queijos.

Vários autores têm salientado que é importante a velocidade de desdobramento dos açúcares na paracaseína e a velocidade de libertação do ácido siálico veio dar novas possibilidades de estudo.

Segundo JOSHI e GANGULI (10), é necessária uma concentração final de TCA a 15 por cento para se dar precipitação completa da fracção de proteose-peptona do leite, sendo já conhecida desde 1937 pelos trabalhos de ROWLAND, a sua solubilização no ácido tricloroacético a 4 por cento (11).

Também GANGULI e col. (12), constatam que a acção da renina no leite parece enriquecer a fracção de proteose-peptona, evidenciada no filtrado isento de caseína, por aumento do material insolúvel no TCA a 15 por cento. Admite a existência de um produto intermediário semelhante à proteose, precursor da clivagem a glicopéptido, a partir da caseína K.

COSIMO PALLAVICINI e VIRGILIO BOLCATO (13), isolaram fosfoglicoproteínas de queijos Parmesão e Pecorino e atribuem-nas a um primeiro passo na proteólise. Estas fracções precipitam para uma concentração em TCA a 6 por cento, sendo igualmente insolúveis na concentração de 12 por cento.

MACKINLAY e col. (14), concluíram que a solubilidade dos péptidos resultantes da acção da renina, no TCA, é função da sua riqueza em glícidos, de tal modo que os péptidos ricos em glícidos, são solúveis tanto no TCA a 2 por cento, como no TCA a 12 por cento, enquanto que os que não contém glícidos são solúveis numa concentração de 2 por cento, mas não o são a 12 por cento.

WHEELOCK (15), num estudo referente à acção da renina sobre o leite completo, sugere uma velocidade mais baixa para o desprendimento dos glicopéptidos contendo ácido siálico, baseado justamente nas diferenças de solubilidade apontadas.

A determinação precisa da tirosina livre nos materiais biológicos à escala quantitativa é um problema complexo, necessita da separação prévia dos componentes interferentes ou da introdução dum processo específico para a tirosina. Nem a cromatografia em papel nem os ensaios microbiológicos satisfazem inteiramente devido à falta de sensibilidade do primeiro método e quanto ao último, está sujeito a muitos erros por interferências de péptidos.

O índice de tirosina tem sido empregado para medida da proteólise, promovida pelas bactérias no leite (16) e também em queijo (17 e 18).

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — MATERIAL DE ENSAIO

Amostras provenientes dos estudos de investigação em queijos de ovelha e coalho vegetal do Departamento de Tecnologia de Indústrias Alimentares: coalhadas obtidas a partir de leite de vaca e de ovelha, feitas com coalho animal e coalho vegetal obtido com cardo (*Cynara cardunculus*), queijos resultantes da maturação das mesmas coalhadas e queijos de ovelha manufacturados em queijarias localizadas na região da Serra da Estrela e em Serpa, frescos e curados com períodos de cura de um a sete meses.

2.2 — PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS, REAGENTES E TÉCNICAS

Foram semelhantes aos de VIEIRA DE SÁ e col. (18). O extracto em TCA a 12 por cento, foi preparado a partir duma solução de TCA a 60 por cento, prosseguindo com a técnica indicada para a determinação do azoto não proteico (18). Na electroforese foram empregados os extractos obtidos anteriormente, após neutralização a pH 6,0. Utilizou-se o tampão de veronal-veronal sódico, de pH 8,6; $\mu = 0,1$, voltagem = 110 V, tempo de desenvolvimento = 18 h.

2.3 — APARELHOS

Nas leituras espectrofotométricas empregou-se um espectrofotómetro «UNICAM» S. P. 600.

Nas electroforeses, empregou-se uma unidade alimentadora e uma tina PLEUGER.

3 — RESULTADOS

Os resultados obtidos nos ensaios de NNP e índice de tirosina estão patentes nos quadros 1 a 4, bem como os valores de azoto amino-amoniacoal (NAA), em que não se verificou variação com diferença de concentração em TCA.

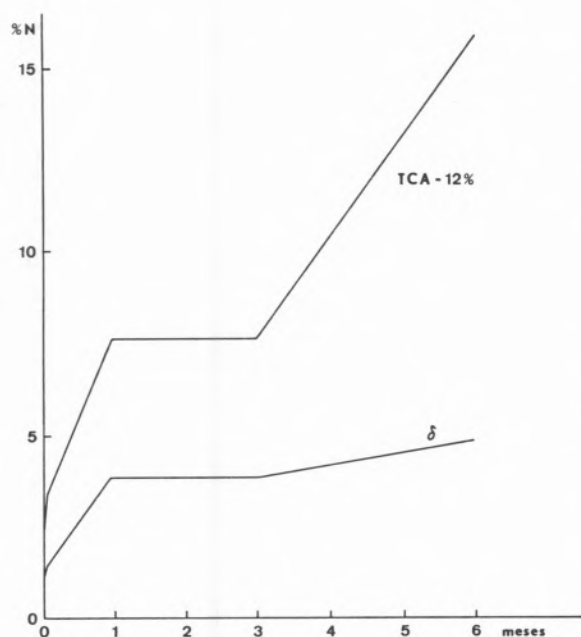


Fig. 1
Evolução do NNP-NAA e da fracção δ .

A evolução da fracção correspondente ao NNP em TCA a 12 por cento, depois de lhe ser retirado o valor do teor em azoto amino-amoniacoal, foi evidenciada em gráfico. Do mesmo modo, se procedeu para com o índice de tirosina (figs. 1 e 2). Paralelamente apresenta-se, a evolução da fracção δ , diferença obtida com as concentrações de 4 por cento e 12 por cento.

Uma vez que se pretendeu analisar um problema geral, aglomerou-se o conjunto de resultados de

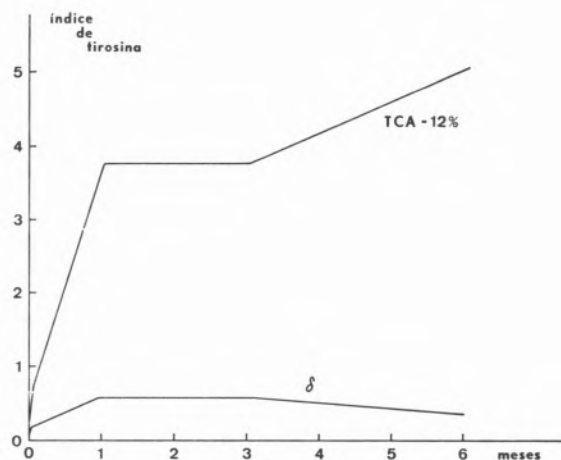


Fig. 2
Evolução do índice de tirosina e da fracção δ .

modo a serem apreendidos, no todo heterogéneo, os factos mais salientes. Sem preocupação de discriminação ou classificação das amostras, consoante a origem do leite ensaiado ou enzimas empregados, focaram-se as diferenças obtidas, uma hora depois da coagulação do leite, quadro 1; após 48 h e salga (queijos experimentais) ou cerca de 5 dias (queijos regionais), quadro 2.

Nos quadros 3 e 4, representam-se respectivamente os queijos com 1 a 3 meses de cura e os com 6 a 7 meses. A evolução individual nas coalhadas, com o tempo de cura, só se poderá

Quadro 1

Coalhadas

| Ref. ^a | NNP | | | Índice de Tirosina | | | NAA |
|-------------------|-----|------|----------|--------------------|------|----------|-----|
| | 4 % | 12 % | δ | 4 % | 12 % | δ | |
| 1 A | 3,7 | 1,1 | 2,6 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| 2 A | 2,0 | 1,7 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,3 |
| 3 A | 2,3 | 1,4 | 0,9 | 0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,1 |
| 4 A | 2,8 | 1,9 | 0,9 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,5 |
| 5 A | 1,8 | 1,3 | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,3 |
| 6 A | 2,6 | 1,9 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,0 | 0,5 |
| 7 A | 3,4 | 2,4 | 1,0 | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,1 |
| 8 A | 3,7 | 2,6 | 1,1 | 0,6 | 0,5 | 0,1 | 0,4 |
| Máximo | 3,7 | 2,6 | 2,6 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | 0,5 |
| Médio | 2,8 | 1,8 | 1,0 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,3 |
| Mínimo | 1,8 | 1,1 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,1 |

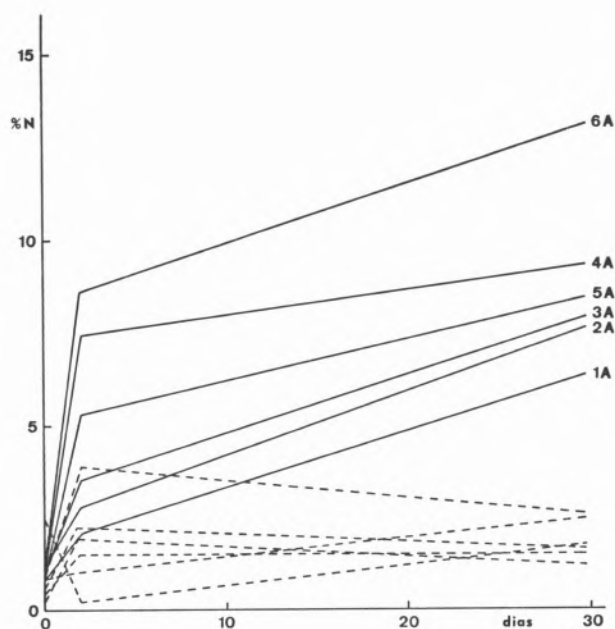


Fig. 3
Evolução do NNP-NAA (TCA—12%) (—) e da fração δ (---) em queijos experimentais.

Quadro 2

Queijos frescos

| Ref. ^a | NNP | | | Índice de Tirosina | | | NAA |
|-------------------|------|------|----------|--------------------|------|----------|-----|
| | 4 % | 12 % | δ | 4 % | 12 % | δ | |
| 1 A | 2,6 | 2,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,2 |
| 2 A | 5,4 | 3,4 | 2,0 | 1,7 | 0,8 | 0,9 | 0,6 |
| 3 A | 5,2 | 4,1 | 1,1 | 1,2 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| 4 A | 12,5 | 8,5 | 4,0 | 2,6 | 2,0 | 0,6 | 1,1 |
| 5 A | 7,5 | 5,9 | 1,6 | 1,0 | 1,0 | 0,0 | 0,6 |
| 6 A | 12,0 | 9,7 | 2,3 | 2,1 | 2,0 | 0,1 | 1,1 |
| 7 A | 5,7 | 3,5 | 2,2 | 0,8 | 0,7 | 0,1 | 0,3 |
| 8 A | 4,5 | 3,2 | 1,3 | 0,9 | 0,8 | 0,1 | 0,3 |
| 9 B | 2,6 | 1,6 | 1,0 | 0,4 | 0,4 | 0,0 | 0,2 |
| 10 B | 3,6 | 2,5 | 1,1 | 0,6 | 0,6 | 0,0 | 0,4 |
| 11 B | 4,0 | 3,7 | 0,3 | 0,8 | 0,8 | 0,0 | 0,7 |
| 12 B | 3,9 | 2,9 | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,1 | 1,0 |
| 13 B | 4,3 | 2,8 | 1,5 | 0,6 | 0,6 | 0,0 | 0,6 |
| 14 B | 3,7 | 2,8 | 0,9 | 0,8 | 0,6 | 0,2 | 0,9 |
| 15 B | 4,5 | 3,2 | 1,3 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 0,6 |
| 16 B | 2,5 | 2,7 | -0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,4 |
| Máximo | 12,5 | 9,7 | 4,0 | 2,6 | 2,0 | 0,9 | 1,1 |
| Médio | 5,3 | 3,9 | 1,4 | 1,0 | 0,8 | 0,2 | 0,6 |
| Mínimo | 2,5 | 1,6 | -0,2 | 0,4 | 0,1 | 0,0 | 0,2 |

Quadro 3

Queijos com cura de 1 a 3 meses

| Ref. ^a | NNP | | | Índice de Tirosina | | | NAA |
|-------------------|------|------|----------|--------------------|------|----------|-----|
| | 4 % | 12 % | δ | 4 % | 12 % | δ | |
| 1 A | 9,7 | 7,9 | 1,8 | 1,5 | 1,5 | 0,0 | 1,6 |
| 2 A | 11,1 | 9,9 | 1,2 | 4,6 | 4,3 | 0,3 | 2,3 |
| 3 A | 11,9 | 9,4 | 2,5 | 3,5 | 3,4 | 0,1 | 1,5 |
| 4 A | 13,9 | 11,3 | 2,6 | 4,5 | 4,4 | 0,1 | 2,0 |
| 5 A | 11,9 | 10,4 | 1,5 | 3,7 | 3,5 | 0,2 | 2,0 |
| 6 A | 17,4 | 15,7 | 1,7 | 5,3 | 5,2 | 0,1 | 2,6 |
| 7 A | 15,1 | 11,7 | 3,4 | 4,4 | 3,5 | 0,9 | 2,6 |
| 8 A | 20,5 | 11,5 | 9,0 | 4,1 | 2,5 | 1,6 | 2,6 |
| 9 C | 11,7 | 10,7 | 1,0 | 3,9 | 2,4 | 1,5 | 1,9 |
| 10 C | 17,4 | 11,5 | 5,9 | 4,5 | 4,0 | 0,5 | 2,6 |
| 11 C | 14,5 | 7,4 | 7,1 | 2,2 | 2,1 | 0,1 | 2,6 |
| 12 C | 17,4 | 15,0 | 2,4 | 3,2 | 3,0 | 0,2 | 3,5 |
| 13 C | 16,6 | 11,3 | 5,3 | 3,5 | 3,2 | 0,3 | 3,5 |
| 14 C | 12,0 | 4,6 | 7,4 | 2,5 | 2,2 | 0,3 | 2,1 |
| 15 C | 13,4 | 8,4 | 5,0 | 4,2 | 3,3 | 0,9 | 2,4 |
| 16 C | 15,6 | 11,1 | 4,5 | 5,3 | 4,6 | 0,7 | 2,8 |
| 17 | 15,2 | 12,0 | 3,2 | 5,0 | 4,8 | 0,2 | 3,1 |
| 18 | 15,8 | 10,6 | 5,2 | 3,8 | 3,4 | 0,4 | 3,5 |
| 19 | 17,1 | 11,3 | 5,8 | 5,0 | 4,0 | 1,0 | 3,2 |
| 20 | 17,2 | 10,5 | 6,7 | 4,8 | 4,5 | 0,3 | 3,2 |
| 21 | 19,4 | 11,7 | 7,7 | 7,3 | 6,9 | 0,4 | 4,7 |
| 22 | 14,8 | 10,3 | 4,5 | 3,9 | 3,0 | 0,9 | 3,2 |
| 23 | 16,3 | 12,4 | 3,9 | 4,9 | 4,5 | 0,4 | 4,9 |
| 24 | 18,2 | 14,0 | 4,2 | 7,5 | 3,9 | 3,6 | 4,2 |
| 25 | 21,8 | 16,9 | 4,9 | 8,5 | 7,9 | 0,6 | 6,9 |
| 26 | 18,8 | 13,9 | 4,9 | 6,5 | 4,7 | 1,8 | 4,2 |
| 27 | 19,8 | 14,7 | 5,1 | 6,4 | 5,1 | 1,3 | 4,6 |
| 28 | 20,9 | 16,6 | 4,3 | 7,4 | 6,5 | 0,9 | 5,2 |
| 29 | 15,0 | 12,6 | 2,4 | 5,7 | 5,6 | 0,1 | 3,8 |
| 30 | 11,9 | 8,4 | 3,5 | 4,7 | 4,6 | 0,1 | 2,5 |
| 31 | 18,8 | 12,5 | 6,3 | 6,8 | 6,0 | 0,8 | 3,6 |
| 32 | 16,0 | 12,5 | 3,5 | 6,6 | 6,4 | 0,2 | 5,3 |
| 33 | 9,6 | 5,9 | 3,7 | 2,4 | 2,2 | 0,2 | 1,7 |
| 34 | 8,4 | 4,9 | 3,5 | 2,3 | 1,8 | 0,5 | 1,0 |
| 35 | 12,5 | 9,3 | 3,2 | 5,8 | 5,2 | 0,6 | 4,1 |
| 36 | 14,8 | 11,2 | 3,6 | 5,7 | 4,9 | 0,8 | 2,7 |
| 37 | 11,8 | 8,3 | 3,5 | 1,8 | 1,2 | 0,6 | 1,5 |
| 38 | 11,3 | 8,5 | 2,8 | 1,3 | 1,2 | 0,1 | 1,4 |
| 39 | 13,8 | 8,9 | 4,9 | 3,1 | 2,0 | 1,1 | 2,6 |
| 40 | 13,4 | 9,4 | 4,0 | 2,9 | 2,2 | 0,7 | 2,7 |
| 41 | 13,3 | 11,2 | 2,1 | 2,5 | 1,7 | 0,8 | 2,4 |
| 42 | 10,9 | 7,9 | 3,0 | 2,9 | 2,1 | 0,8 | 2,1 |
| 43 | 14,9 | 10,1 | 4,8 | 3,1 | 2,5 | 0,6 | 3,9 |
| Máximo | 21,8 | 16,9 | 9,0 | 8,5 | 7,9 | 1,8 | 6,9 |
| Médio | 14,9 | 10,8 | 3,9 | 4,4 | 3,8 | 0,6 | 3,0 |
| Mínimo | 8,4 | 4,6 | 1,2 | 1,3 | 1,2 | 0,0 | 1,0 |

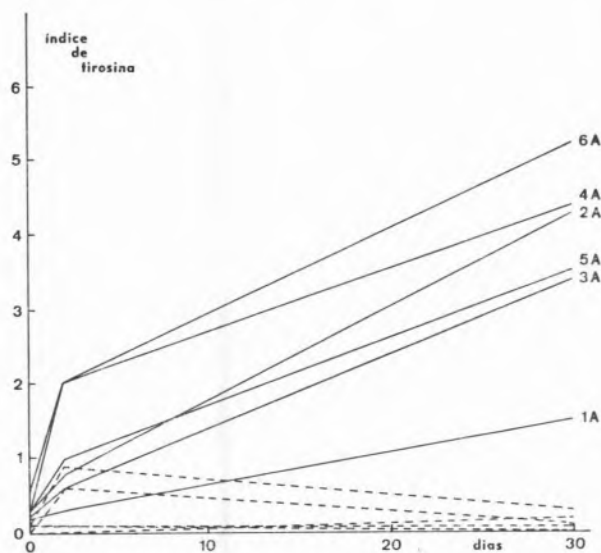


Fig. 4

Evolução do índice de tirosina (—) e da fracção δ (----) em queijos experimentais.

observar nos quadros 2 e 3 e nas figs. 3 e 4, para as amostras numeradas de 1 A a 6 A, que se referem a queijos experimentais obtidos com as coalhadas analisadas anteriormente. Aos 6-7 meses de cura apenas se consideraram queijos regionais.

Os resultados estão expressos em percentagem de solubilização, reportada ao azoto total dos produtos.

4 — DISCUSSÃO

Dum modo geral, a concentração a 12 por cento originou valores inferiores aos obtidos com a concentração a 4 por cento. No caso das coalhadas, as diferenças atingiram um valor máximo de cerca de 3 por cento para o azoto não proteico e não chegam a 0,5 por cento no caso do índice de tirosina. Para os queijos frescos verificou-se um máximo de 4 por cento no primeiro caso e de 1 por cento no segundo. Decorridos um a três meses, a diferença máxima foi de 9,0 por cento para o azoto não proteico e de cerca de 2 por cento para o índice de tirosina. Aos 6-7 meses, os máximos atingidos com os mesmos ensaios, foram respectivamente 10 por cento e 2 por cento, aproximadamente.

Encontrámos portanto variações com o tempo de cura intensificando-se com a salga (figs. 1 a 4).

No período após a salga, até ser atingido um mês de maturação, o conjunto de amostras contribuiu do mesmo modo para uma subida nos valores médios, tanto para o NNP como para o índice de tirosina. Já o mesmo não podemos dizer para a fracção δ quando acompanhada individualmente a evolução, até aos 30 dias, em amostras relativas a queijos experimentais. Os índices de maturação, na maioria dos casos, estacionam ou apresentam tendência para diminuição. Aos 6-7 meses intensificaram-se novamente os valores médios na concentração a 12 por cento, principalmente no caso do NNP; paralelamente, observou-se um retardamento na evolução da fracção δ , reflectindo o índice de tirosina, por vezes e com alguma insistência, uma tendência para maior solubilização na concentração a 12 por cento.

Qualquer interpretação que queiramos dar aos fenómenos ocorridos, não passará de uma especulação; no entanto não podemos deixar de ter presente a hipótese baseada nos trabalhos de MACKINLAY e col. (14) e nos de GANGULI (12), de que em conjunto, a evolução da fracção de péptidos sem glícidos somada à da fracções do tipo proteose-peptona solúvel, teriam uma expansão quantitativa diferente da obtida para os glicopéptidos.

Quadro 4

Queijos com cura de 6 a 7 meses

| Ref. ^a | NNP | | | Índice de Tirosina | | | NAA |
|-------------------|------|------|----------|--------------------|------|----------|------|
| | 4 % | 12 % | δ | 4 % | 12 % | δ | |
| 1 | 24,4 | 26,1 | -1,7 | 4,6 | 4,9 | -0,3 | 7,3 |
| 2 | 35,1 | 33,3 | 1,8 | 7,3 | 7,6 | -0,3 | 12,0 |
| 3 | 34,1 | 24,4 | 9,7 | 6,4 | 6,6 | -0,2 | 9,1 |
| 4 | 38,2 | 28,5 | 9,7 | 5,8 | 5,3 | 0,5 | 9,7 |
| 5 | 39,9 | 33,8 | 6,1 | 10,7 | 8,6 | 2,1 | 10,0 |
| 6 | 32,9 | 30,5 | 2,4 | 6,3 | 6,0 | 0,3 | 9,4 |
| 7 ⁺ | 26,3 | 23,7 | 2,6 | 4,8 | 5,2 | -0,4 | 5,9 |
| 8 ⁺ | 18,1 | 14,3 | 3,8 | 2,3 | 3,4 | -1,1 | 3,5 |
| 9 | 19,1 | 14,1 | 5,0 | 4,4 | 3,4 | 1,0 | 4,2 |
| 10 | 23,7 | 13,5 | 10,2 | 5,5 | 4,2 | 1,3 | 4,9 |
| 11 | 20,3 | 16,2 | 4,1 | 3,1 | 2,5 | 0,6 | 4,8 |
| 12 | 23,8 | 18,2 | 5,6 | 4,8 | 3,4 | 1,4 | 5,4 |
| Máximo | 39,9 | 33,8 | 10,2 | 10,7 | 8,6 | 2,1 | 12,0 |
| Médio | 28,0 | 23,1 | 4,9 | 5,5 | 5,1 | 0,4 | 7,2 |
| Mínimo | 18,1 | 13,5 | -1,7 | 2,3 | 2,5 | -0,4 | 3,5 |

Nas electroforeses realizadas com dois queijos tipo Serra aos 6-7 meses de cura (amostras assinaladas), foram também obtidos aspectos qualitativos diferentes. Numa das amostras (n.º 7), localizaram-se duas manchas sensíveis ao negro de amido e migrando anodicamente, para ambas as concentrações. Na outra (n.º 8), que apresentava características comerciais deficientes, detectaram-se também duas manchas localizadas na mesma zona para a concentração de TCA a 4 por cento, ao passo que se deu o desaparecimento da mancha com carácter mais acentuadamente electronegativo, no caso da concentração em TCA a 12 por cento.

No quadro n.º 1 observa-se ainda que as amostras n.º 7 e n.º 8, que foram preparadas com leite de ovelha, apresentavam valores superiores aos obtidos nas mesmas condições com o leite de vaca, na concentração de TCA a 12 por cento, o que está de acordo com os trabalhos de ALAIS e JOLLÈS (1 e 6), referidos anteriormente. Os valores mais elevados obtidos com as amostras n.ºs 2, 4 e 6, preparadas com coalho vegetal, podem significar também, maior retenção de glicopéptidos na coalhada o que está de acordo com o referido na bibliografia consultada.

5 — CONCLUSÕES

Os valores obtidos com a concentração de TCA a 4 por cento foram superiores na generalidade, aos obtidos nas mesmas condições, com a concentração de TCA a 12 por cento. Verificou-se este facto tanto para o azoto total solúvel (NNP), como para o índice de tirosina (IT).

No primeiro caso, até um mês de cura, as diferenças obtidas não excederam 5 por cento, expressas em g de azoto por 100 g de azoto total do produto. Posteriormente, aos 6-7 meses foi atingido um limite de 10 por cento.

Admite-se a hipótese de que se processe um desprendimento de glicopéptidos e de péptidos a velocidades diferentes. Por electroforese isolaram-se fracções sensíveis ao negro de amido, aos 6-7 meses de cura.

BIBLIOGRAFIA

1. Alais, C. e Jollès, P., *Lait*, **44**, 138 e 259 (1964).
2. Alais, C., «Science du Lait. Principes des Techniques Laitières», 2.ª ed., Sep, Paris, 1965.
3. Alais, C. e Jollès, P., *Ann. Biol. Animale, Biochim. Biophys.*, **4**, 79 (1964).
4. Brunner, J. R. e Thompson, M. P., *J. Dairy Sci.*, **44**, 1224 (1961).
5. Queroix, J. B. e Alais, C., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **46**, 963 (1964).
6. Alais, C. e col., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **46**, 973 (1964).
7. Puhan, V. Z., *Milchwissenschaft*, **23**, 331 (1968).
8. Albonico, L. e col., *Ind. Agrarie*, **4**, 289 (1966).
9. Albonico, L. e col., *Latte*, **37**, 21 (1963).
10. Joshi, V. K. e Ganguli, N. C., *Indian J. Dairy Sci.*, **21**, 15 (1968).
11. Garnier, J., *Lait*, **48**, 519 (1965).
12. Ganguli, N. C. e col., *Milchwissenschaft*, **23**, 334 (1968).
13. Pallavicini, C. e Bolcato, V., *Milchwissenschaft*, **21**, 143 (1966).
14. Mackinlay, A. G. e Wake, R. G., Citado em *J. Dairy Res.*, **36**, 183 (1969).
15. Wheelock, J. V. e Knight, D. J., *J. Dairy Res.*, **36**, 183 (1969).
16. Hull, M. E., *J. Dairy Sci.*, **30**, 881 (1947).
17. Anders, R. F. e Jago, G. R., *J. Dairy Res.*, **31**, 81 (1964).
18. Sá, F. V. e col., «Maturação em Queijo de Ovelha-Serra e Serpa», Instituto Nacional de Investigação Industrial, Lisboa, 1970.

ABSTRACT

The N soluble rates and tyrosine value (Folin) in 4% and 12% trichloroacetic (TCA) extracts, obtained from curdle-milk and cheeses, in early stages of ripening and after some months of cure, were compared. The samples taken from experimental and farm cheeses (Serra and Serpa) for analysis, were made at moulding; 1 hour after salting (experimental cheeses), some days after salting (farm cheeses) and after 1 to 7 months of ripening. The fraction obtained by subtracting the increase in the concentration of N soluble in 12% TCA from the corresponding increase in the concentration of N soluble in 4% TCA after the action of rennet or Cynara cardunculus enzyme and salting, was also considered and its signification discussed.

ACTUALIDADES

PRÉMIO NOBEL 1973

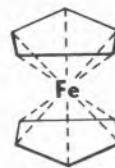
Já é tradição nestas actualidades fazer a análise dos trabalhos dos cientistas a quem foi atribuído o último Prémio Nobel. Se é verdade que nem toda a gente concorda com o critério da Comissão Sueca, não é menos verdade que se trata sempre de estudos de importância decisiva para o progresso da Ciência.

O Prémio Nobel de Química de 1973 coube a Ernest Otto Fischer, da Universidade Técnica de Munich e a Geoffrey Wilkinson, do Imperial College, de Londres que já acolheu muitos cientistas portugueses. O Prémio Nobel alemão nasceu em 1918 e foi discípulo do Professor Walter Hieber. Apresentou já em 1952 um trabalho sobre carbonilos metálicos, desenvolvendo este ramo com o estudo mundialmente conhecido dos metalocenos (moléculas «sandwich»). Wilkinson (1921), após estágios vários nos Estados Unidos, trabalhou em 1951 em Harvard, com Woodward, onde, pela primeira vez, se ocupou do problema estrutural do ferroceno.

Compostos organometálicos como os magnesianos de Grignard, os de zinco, mercúrio, chumbo e lítio (Wittig) não são novidades para nós, e muitos conhecem os trabalhos de Ziegler e Natta sobre o alquil-alumínio, e outros catalisadores da polimerização, compostos estes muito instáveis, por serem altamente reactivos.

No entanto, complexos de coordenação em que átomos de carbono estão ligados ao metal, mediante ligações múltiplas por sistemas de electrões π , mostram, muitas vezes, grande estabilidade. Já em 1827 W. C. Zeise preparou um complexo π , uma metalo-olefina entre etileno e platina, sem encontrar grande eco. Apenas nos anos 50 deste século, Wilkinson e Fischer retomaram este ramo

em bases preparativas e teóricas preparando complexos de metais de transição com olefinas, cuja estrutura foi determinada graças à espectrografia no infravermelho e de difracção de raios X e, por outro lado, graças à formulação dum conceito adequado de ligação química que devemos a J. Chatt. Os dois cientistas reconheceram, pois, independentemente um do outro, a estrutura de duplo cone do ferroceno ou seja do bis-(ciclopentadienil)-ferro, modelo de todos os chamados complexos «sandwich», nos quais se observam átomos metálicos centrais entre nuvens π -electrónicas em planos paralelos de hidrocarbonetos. Rapidamente



(1959) se conseguiu estabilizar, pela formação de complexos π com metais de transição, várias moléculas «quentes» orgânicas, instáveis em forma livre. Obtiveram-se assim o ferro ciclobutadieno-tricarbonilo e o complexo des-hidro-benzeno-Ni, mas sobretudo Fischer conseguiu (1964) a complexação do carbeno altamente reactivo, com o crómio.

Já foram acima mencionados os catalisadores metalo-orgânicos de Ziegler e Natta, capítulo actual a que pertencem os da hidrogenação do carvão, segundo o processo de Fischer-Tropsch, em presença de complexos de tório e cobalto. Wilkinson descobriu o catalisador-complexo contendo ródio que permite, em condições suaves, a hidrogenação selectiva de olefinas e acetilenos e esclareceu o mecanismo de transferência do hidrogénio que decorre, no centro metálico, cem vezes por segundo.

Em bioquímica, não pode deixar de mencionar-se o complexo da vitamina B₁₂ (cobalamina).

Finalmente deve chamar-se a atenção do leitor para os complexos organo-metálicos estudados na escola de Victor Gil (Coimbra) assim como para os do nosso laboratório em que se preparam complexos desta natureza que aumentam de modo espectacular, o poder rotatório de oxiácidos fracamente activos quando «ligados» a certos metais.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

RELATÓRIO DO PRESIDENTE DA COMISSÃO «AD HOC» DE TOXICOLOGIA DA IUPAC

Este relatório apresenta as conclusões da Comissão «Ad Hoc» quanto ao âmbito proposto para a sua actividade, programa de actuação e condições para admissão. Resumimos em seguida algumas das conclusões fundamentais:

Propõe-se que a Comissão de Toxicologia seja um ramo da Secção de Química Clínica da IUPAC, dedicando-se aos aspectos relacionados com o diagnóstico e profilaxia das intoxicações causadas pelos cinco mais importantes agentes: ambiental, ocupacional, forense, farmacêutico e biológico.

Dedicar-se-ia fundamentalmente aos métodos químicos para detecção e quantificação dos agentes tóxicos nos corpos fluidos, tecidos e excreções humanas; estimativa dos efeitos biológicos e agentes tóxicos por meio de medições dos enzimas e metabolitos nos corpos fluidos humanos; intervalos de referência para diagnósticos; valores críticos.

Considerando que a obtenção de resultados úteis depende de uma acção intensiva, e as limitações em dimensão e orçamento da Comissão, propõe-se que as suas actividades se dediquem a um assunto de cada vez, com prioridade para os seguintes:

Normalização da espectrometria de absorção atómica, sem chama, dos vestígios de metais em corpos fluidos e tecidos, para diagnóstico e profilaxia de intoxicações com metais;

Relatório sobre espectrometria de absorção atómica, sem chama, dos metais nos corpos fluidos e tecidos.

Sugere-se uma cooperação estreita com a Secção de Qualidade do Ar nas áreas de interesse comum.

Quanto ao tipo de associados, conclui-se que a Comissão deve ser constituída por cientistas eminentes, especialistas nos assuntos a tratar e individualidades idóneas com experiência de trabalho em comissões, que orientem acções para atingir os fins pretendidos e garantam as responsabilidades da Comissão.

Propõe-se que a Comissão seja constituída por 4 membros titulares e 4 membros associados.

RELATÓRIO DO PRESIDENTE DA SECÇÃO DE QUÍMICA CLÍNICA DA IUPAC

Foi apresentado numa reunião em 27 de Agosto de 1973 o relatório do Presidente da Secção de Química Clínica da IUPAC, abrangendo o período desde a conferência de Washington, em 1971, até àquela data.

São tratados, em especial, os seguintes assuntos:

- Posição da elaboração dos estatutos e sua publicação até 1975;
- Problema da falta de fundos que limita consideravelmente as actividades da Secção;
- Aprovação do relatório sobre Toxicologia Clínica na reunião de Setembro de 1972, em Estrasburgo e subsequentes acções;
- Estabelecimento de uma Comissão de Toxicologia Clínica, cuja actuação está dependente do necessário financiamento;
- Patrocínio, em conjunto com a IUPAC, para o Congresso de Toronto;
- Colaboração ao nível de Direcção, desde 1967, entre a Secção e o IFCC;
- Resultados da participação na Comissão IUPAC-IUB para Nomenclatura Bioquímica;
- Resultados da colaboração com a IUB;
- Desenvolvimento da actividade da Secção no âmbito da Química Clínica;
- Eleições para membros das várias Comissões especializadas;
- Relatórios das Comissões especializadas.

Em conclusão, o Presidente cessante fez votos para o melhor êxito nas actividades da Secção nos próximos 8 meses, até à ocasião do 1.º Congresso Europeu de Química Clínica.

SOLUBILITY DATA PROJECT

A IUPAC formou uma sub-comissão da XXVII Conferência dedicada a Dados sobre Solubilidade, que trabalhará em colaboração com a CODATA (Committee on Data for Science and Technology), o ICSU (International Council of Scientific Unions) e o GMELIN-INSTITUT do Max-Planck-Gesellschaft zur Forderung der Wissenschaften. A sua actividade será dedicada à compilação, tabulação, análise crítica e publicação de dados sobre solubilidade em

todos os sistemas físicos e destinados a químicos, cientistas e engenheiros em todos os ramos da ciência, medicina e tecnologia.

Para mais informações dirigir-se a:

Prof. A. S. Kertes

Institute of Chemistry, The Hebrew University
Jerusalem — Israel

FEDERAÇÃO DAS SOCIEDADES EUROPEIAS DE QUÍMICA

CALENDÁRIO DAS REUNIÕES, CONGRESSOS E OUTRAS MANIFESTAÇÕES DE CARÁCTER CIENTÍFICO

11th International Symposium on Radioactive Isotopes in Clinical Medicine and Research

Bad Gastein (Áustria), 8 a 11 de Janeiro de 1974

Organizador: 2nd Medical University Clinic, Wien

Informações: Prof. Dr. R. Höfer

Nuklearmedizinische Abt., 2. Med. Univ.
Klinik, Garnisongasse 13, A-1090 Wien

Some New Developments in Transition Metal Chemistry

Londres, 12 de Fevereiro de 1974

Organizador: The Chemical Society — Dalton Division

Informações: The Chemical Society, Dr. John F. Gibson,
Burlington House
London W1V 0BN — Inglaterra

2nd International Exhibition and Congress on the Technology of Conventional and Nuclear Power Stations

Essen (Alemanha), 12 a 17 de Fevereiro de 1974

Organizador: Techn. Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e. V.

Informações: VGB Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e. V.
43 Essen, Klinkenstrasse 29-31

Photochemistry and Magnetism

Londres, 7 de Março de 1974

Organizador: The Chemical Society — Faraday Division

Informações: The Chemical Society, Dr. John F. Gibson,
Burlington House, London W1V 0BN,
Inglaterra

International Conference on Fast Reactor Power Stations

Londres, 11 a 14 de Março de 1974

Organizador: British Nuclear Energy Society
International Working Group on Fast Reactors

Informações: Mrs. J. Grahame, British Nuclear Energy Society, c/o Institution of Civil Engineers
1-7 Great George St. Westminster
London SW1P 3AA — Inglaterra

Symposium on Isotope Techniques in Groundwater Hydrology

Viena, 11 a 15 de Março de 1974

Organizador: International Atomic Energy Agency

Informações: IAEA, P. O. Box 590, A-1011, Viena, Áustria

Management Studies for Chemists

Urwick Orr Management Centre, Slough, Bucks, 11 a 15 de Março de 1974

Organizador: The Chemical Society

Informações: The Chemical Society, Education Officer
MD Robinson PhD, Aric, Burlington House
London W1V 0BN — Inglaterra

Discussion Meeting of the German Bunsen Society for Physical Chemistry

Königstein/Ts. (Alemanha), 20 a 22 de Março de 1974

Organizador: Prof. Dr. H. Stegemeyer

Informações: Stranski-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin
Strasse des 17. Juni 135
1 Berlin 12 — Alemanha

4th International Conference on Crystal Growth

Tóquio, 24 a 29 de Março de 1974

Organizador: ICCG — 4 Organizing Committee

Informações: Science Council of Japan
7-22-34, Roppongi, Minato-ku
Tokyo, 106 — Japão

2nd International Conference on Solid Surfaces

Kyoto, 25 a 29 de Março de 1974

Organizador: Vacuum Society of Japan, sob o patrocínio da International Union for Vacuum Science, Technique and Applications

Informações: Prof. T. Toya

Chairman of the Steering Committee, 2nd ICSS, Research Institute for Catalysis
Hokkaido University
Sapporo 60 — Japão

6th International Vacuum Congress

Kyoto, 25 a 29 de Março de 1974

Organizador: The Vacuum Society of Japan, sob o patrocínio da International Union for Vacuum Science, Technique and Applications

Informações: Prof. G. Tominaga
General Secretary, 6th IVC
Department of Applied Physics, University of Tokyo, Tokyo 113, Japão

Production and Consumption of Plasticizers, Antioxydants, Catalysts, Flame Retardants, Polymerisation Agents, Stabilizers, Dyes for Resins, Plastics and Rubbers in 1974-1979

Bruxelas, 28 a 29 de Março de 1974

Organizador: i. b./c. c. Administration

Informações: Nieuwelaan 65, B-1820 Strombeek, Bélgica

167th National Meeting of the American Chemical Society

Los Angeles, 31 de Março a 5 de Abril de 1974

Organizador: Mr. A. T. Winstead, American Chemical Society

Informações: 1155-16th St. N. W., Washington, D. C. (U. S. A.)

Annual Chemical Congress

Londres, 1 a 5 de Abril de 1974

Organizador: The Chemical Society and the Royal Institute of Chemistry

Informações: The Chemical Society, Dr. J. F. Gibson, Burlington House, London W1V OBN, Inglaterra

Chemie-Dozententagung

Stuttgart (Alemanha), 1 a 5 de Abril de 1974

Organizador: Chemiedozenten der Universität Stuttgart mit Gesellschaft Deutscher Chemiker

Informações: Sekretariat «Chemiedozententagung»
Organisch-Chemisches Institut der Universität, 7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55, Alemanha

Europäisches Symposium

«Computeranwendung bei der Prozessentwicklung»

Erlangen (Alemanha), 2 e 3 de Abril de 1974

Organizador: Deutscher Arbeitskreis für die Anwendung elektronischer Rechengerte in der Chemischen

Informações: Technik in der DECHEMA

6 Frankfurt/Main, Theodor-Heuss-Allee 25,
Postfach 97 01 46

Symposium on Multi-Phase Flow Systems

Universidade de Strathclyde, Glasgow, 2 a 4 de Abril de 1974

Organizador: The Institution of Chemical Engineers
e Multi-Phase Flow SystemsInformações: 16, Belgrave Square
London SW1 X 8 PT, Inglaterra

2nd European Meeting on Cybernetics and Systems Research

Viena, 18 e 19 de Abril de 1974

Organizador: Austrian Society for Cybernetic Studies

Informações: Prof. F. de P. Hanika
Osterr. Studiengesellschaft für Kybernetik
Schottengasse 3
A-1010, Viena 1 — Áustria

Conferência Internacional sobre os Estados Excitados de Moléculas Biológicas

Lisboa, 18 a 24 de Abril de 1974

Organizador: Fundação Calouste Gulbenkian e
The European Photochemical AssociationInformações: Organising Secretary: UMIST
P. O. Box 88, Manchester M60 1 QD, Inglaterra

New Aspects of Heterocyclic Chemistry

Londres, 2 de Maio de 1974

Organizador: The Chemical Society — Perkin Division

Informações: The Chemical Society, Dr. John F. Gibson
Burlington House
London W1V OBN — Inglaterra

'Van't Hoff Centenary Commemoration'

Leiden (Holanda), 3 de Maio de 1974

Organizador: International Union of Pure and Applied Chemistry

Informações: Secretary of the Organizing Committee:
Dr. H. J. C. Jacobs, Gorlaeus Lab.
P. O. Box 75
Leyden — Holanda

Seminar on Radiological Safety Evaluation of Population Doses and Application of Radiological Safety Standards to Man and the Environment

Portoroz (Jugoslávia), 20 a 24 de Maio de 1974
 Organizador: International Atomic Energy Agency
 Informações: IAEA, P. O. Box 590, A-1011, Viena, Áustria

3rd Symposium on Ion-Exchange

Balatonszékplak (Hungria), 28 a 31 de Maio de 1974
 Organizador: Hungarian Chemical Society
 Informações: Hungarian Chemical Society
 Organizing Committee — 3rd Symp. on
 Ion Exchange, P. O. Box 240, H-1368
 Budapest — Hungria

IV Congreso Europeo Sobre Plasticos y Cauchos

Paris, 4 a 7 de Junho de 1974
 Organizador: Asociacion Nacional de Ingenieros Industriales
 Seccion Technica de Quimica
 Sociedad de Quimica Industrial
 Informações: Mr. Jean Le Bras — AFICEP
 42, Rue Scheffer, F-Paris 16, França

IUPAC—9th International Symposium on Chemistry of Natural Products

Otava, Canadá, 24 a 28 de Junho de 1974
 Organizador: M. K. Ward, Executive Secretary
 9th Internat. IUPAC-Symposium on the
 Informações: Chemistry of Natural Products
 c/o National Research Council of Canada
 Ottawa, Canada K1A 0R

10th International Exposition of Chemistry, Chemical Engineering and Laboratory Equipment

Bruxelas, 27 de Junho a 3 de Julho de 1974
 Organizador: SOFRESPO
 80, Avenue du 18 Juin 1940
 Informações: F-92500 Rueil-Malmaison

V1th Symposium on Organic Sulphur Chemistry

University College of North Wales, Bangor, Wales, 1 a 5 de Julho de 1974
 Patrocinado por: The Sulphur Institute under the auspices

of the Perkin Division of the Chemical Society of Great Britain

Informações: Secretariat: School of Physical and Molecular Sciences
 University College of North Wales
 Bangor, LL57 2UW, Inglaterra

Review Symposia: 'NMR Spectroscopy' — 'Vibrational Spectroscopy'

University of East Anglia, 8 a 12 de Julho de 1974
 Organizador: The Chemical Society
 Informações: The Chemical Society — Education Officer
 Burlington House, London W1V 0BN
 Inglaterra

4th International Conference on Thermal Analysis

Budapeste, 8 a 13 de Julho de 1974
 Organizador: International Confederation for Thermal Analysis e Analytical Section of the Hungarian Chemical Society
 Informações: Dr. F. Paulik
 c/o Hungarian Chemical Society
 Anker köz 1, H-1061 Budapest
 Hungria

9th Meeting of the Federation of European Biochemical Societies

Budapeste, 25 a 30 de Agosto de 1974
 Organizador: The Hungarian Biochemical Society
 Informações: Secretary of the 9th FEBS Meeting
 P. O. Box 7
 H-1502 Budapest — Hungria

Binding Processes Involving Biopolymers

Wye College, Kent, 2 a 6 de Setembro de 1974
 Organizador: The Chemical Society
 Informações: The Chemical Society, Education Officer
 MD Robinson PhD, ARIC, Burlington House
 London W1V 0BN — Inglaterra

ISEC 74 — International Solvent Extraction Conference 1974

Lyon, 8 a 14 de Setembro de 1974
 Organizador: The Society of Chemical Industry
 Société de Chimie Industrielle
 The Institution of Chemical Engineers

The European Federation of Chemical Engineering

Informações: Secretary Dr. A. Naylor
British Nuclear Fuels Limited
Windscale and Calder Works
Seascale, Cumberland CA20 1 PG, Inglaterra

IUPAC — 2nd Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds

Praga, 10 a 14 de Setembro de 1974

Organizador: The Czechoslovak National Committee for Chemistry
The Czechoslovak Chemical Society
e The Prague Institute of Chemical Technology
Informações: Secretary of the Symposium: Dept. of Inorganic Chemistry, Prague Institut of Chem. Technology
Suchbatarova 5
166 28 Praga — Dejvice — Checoslováquia

International Colloquium

'Degredation and Stabilization of Polymers'

11 a 13 de Setembro de 1974, em local a designar

Organizador: Société Chimique de Belgique
Informações: Prof. G. Geuskens
Faculté des Sciences, Free University of Brussels
50, Av. Roosevelt, B-1050 Brussel
Bélgica

5th European Symposium on Fluorine Chemistry

Aviemore (Escócia), 16 a 20 de Setembro de 1974

Organizador: The Chemical Society
Informações: The Chemical Society, Dr. John F. Gibson
Burlington House
London W1V 0BN, Inglaterra

9th World Energy Conference 1974

Detroit, Michigan, 22 a 27 de Setembro de 1974

Organizador e
Informações: Organizing Committee for the 9th Meeting
World Energy Conference
1132 Washington Boulevard
Detroit, Michigan 48226, Estados Unidos da América

IUPAC — 2nd International Symposium on the Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds

Lindau (Alemanha), 23 a 27 de Setembro de 1974

Organizador: Gesellschaft Deutscher Chemiker
Informações: 6 Frankfurt/Main 8, Postfach 119075

10th Symposium International de Chromatographie

Barcelona, 30 de Setembro a 4 de Outubro de 1974

Organizador: G. A. M. S., Chromatography Discussion Group, Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica (Grupo de Cromatografia y Técnicas Afines) e d'Expoquimia
Informações: Prof. Dr. G. Emschwiler
Groupement pour L'Avancement des Méthodes Physiques D'Analyse (GAMS)
8-10 Rue du Delta, Paris F — IX, França

Management Studies for Chemists

Urwick Orr Management Centre, Slough, Bucks, 14 a 18 de Outubro de 1974

Organizador: The Chemical Society
Informações: The Chemical Society, Education Officer
MD Robinson PhD, Aric
Burlington House
London W1V 0BN, Inglaterra

Symposium on Thermodynamics for Nuclear Materials

Viena, 21 a 25 de Outubro de 1974

Organizador: International Atomic Energy Agency
Informações: IAEA, P. O. Box 590, A-1011, Viena, Áustria

The Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena

Londres, 11 e 12 de Dezembro de 1974

Organizador: The Chemical Society, Faraday Division
Informações: Prof. P. Gray
Dept. of Physical Chemistry — The University
Leeds LS 2 9 JT, Inglaterra

26th Conference of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

Madrid, Junho de 1975

Organizador e
Informações: Dr. M. Williams, Executive Secretary

IUPAC, Bank Court Chambers
2-3 Pound Way, Cowley Centre
Oxford OX 3YF
Inglaterra

XXVth International Congress of Pure and Applied Chemistry

Jerusalém, 6 a 11 de Julho de 1975

Organizador: The Israel Chemical Society
sob os auspícios de:
The Israel Academy of Sciences and Humanities
The National Council for Research and
Development
The Hebrew University of Jerusalem
Informações: Organising-Committee
25th Congress of IUPAC
P. O. Box 16271
Tel Aviv — Israel

18th Colloquium Spectroscopicum Internationale (C. S. I.)

Grenoble, 8 a 12 de Setembro de 1975

Organizador: G. A. M. S.
Groupement pour L'Avancement des Méthodes
Physiques D'Analyse
Informações: Prof. Dr. G. Emschwiller
G. A. M. S.
8-10, Rue du Delta
F-Paris — IX, França

FEDERAÇÃO EUROPEIA DA CORROSÃO

GRUPO DE TRABALHO «MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ENSAIO DA CORROSÃO — FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO»

Este Grupo de Trabalho foi formado por recomendação da Assembleia Geral da Federação Europeia de Corrosão, em Paris, a 24 de Setembro de 1973.

É presidido pelo Dr. R. Grauer, da Schweizerische Aluminium AG, CH-8212 Neuhausen am Rheinflall e secretariado pelo Senhor G. Biva, Administrador-delegado da sucursal belga da Sociéte de Chimie Industrielle, 49 Square Marie Louise, B-1040, Bruxelas.

Os responsáveis já prepararam um plano de trabalhos preliminar, tendo solicitado à Sociedade Portuguesa de Química e Física que apresentasse um comentário ao mesmo e que indicasse os nomes de um ou dois delegados do nosso país para fazerem parte deste Grupo de Trabalho.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

FEIRAS ORGANIZADAS EM BASILEIA PARA 1974

Como resultado de uma nova orientação, as entidades organizadoras de feiras em Basileia e Zurique realizaram a primeira feira de 1974 em cooperação: SWISSBAU + HILSA (29 de Janeiro a 3 de Fevereiro de 1974).

A SWISSBAU dedicou-se à construção, enquanto que a HILSA tratou de técnicas de aquecimento, climatização e sanitárias.

Seguir-se-á a 58.ª Feira das Indústrias Suíça (30 de Março a 8 de Abril de 1974), que engloba também a Feira Europeia de Relojoaria e Adereços. Espera-se um total de 2500 expositores, orientados para os bens de consumo, dispostos numa área de 170 000 m², e estima-se que o número de visitantes atinja 450 000.

Dois meses mais tarde que o habitual, será realizada a 15.ª Feira Suíça de Arte e Antiguidades (9 a 19 de Maio de 1974). A realização nesta data deverá permitir uma maior afluência de visitantes que apreciarão artigos até ao século XIX.

O 3.º Salão Internacional da Embalagem SWISSPACK (14 a 18 de Maio de 1974) deverá orientar-se não só para os mercados próprios e vizinhos mas também para os internacionais, o que lhe dará certamente uma maior projecção.

Considerada pelos especialistas como o maior acontecimento filatélico do ano de 1974, a INTERNABA 74 (7 a 16 de Junho de 1974), atrairá fortemente o interesse de colecionadores e negociantes.

O 6.º Salão Internacional de Protecção ao meio ambiente vital, água, águas residuais, ar, resíduos, ruído — PRO AQUA-PRO VITA (11 a 15 de Junho de 1974), deverá apresentar assuntos do maior interesse para as populações, incluindo o importante assunto actual da possibilidade de produção de energia sem perturbar o equilíbrio global.

Consagrado exclusivamente às obras de arte do século XX, será realizado o 5.º Salão Internacional de Arte ART 5'74 (19 a 24 de Junho de 1974).

Dois outras feiras especializadas, a 4.ª Exposição Interdo Fio Metálico «Wire Exhibition» (25 a 29 de Junho de 1974) e o 8.º Salão Internacional especializado de ferragens, ferramentas e artigos domésticos — INTERFEREX 74 (1 a 3 de Setembro de 1974) serão dedicados, respectivamente, aos compradores interessados na fabricação e preparação de fio metálico e aos comerciantes especializados.

A ILMAC 74 (10 a 14 de Setembro de 1974), conhecida internacionalmente por ser dedicada a técnicas de laboratório e medidas, engenharia química e automatização em química, será acompanhada do Congresso Suíço de Química.

Uma das mais antigas feiras especializadas a realizar é a HOLZ (27 de Setembro a 5 de Outubro de 1974), que será dedicada às máquinas e equipamentos para trabalhar a madeira.

Considerada como uma grande feira regional, a Feira Comercial de Outono (26 de Outubro a 10 de Novembro de 1974) tem sido realizada, desde há cinco séculos nesta cidade.

A fechar o calendário de feiras, vem a 3.^a Feira Suíça de Móveis (em Novembro), dedicada exclusivamente ao comércio respectivo.

Assim, toda esta lista de feiras dos mais variados tipos, junta-se ao principal acontecimento do ano que é a Feira das Indústrias Suíça da Primavera, para sublinhar a importância crescente da Basileia como cidade de feiras no centro da Europa.

INTERNATIONAL MEETING ON BORON CHEMISTRY

Bodington Hall, Universidade de Leeds, 25 a 29 de Março de 1974

Esta reunião é patrocinada pela IUPAC, Chemical Society de Londres e Dalton and Industrial Divisions.

Tópicos: Boron Hydrides
Metallo-Carboranes and Boranes
Carboranes
Organoboron Compounds
Boron and Metal Borides
Technical Applications of Boron Compounds

As comunicações sobre estes assuntos serão publicadas na revista da IUPAC «Pure and Applied Chemistry».

Informações: Dr. B. S. Thomas
School of Chemistry
University of Leeds
Leeds LS2 91T
Inglaterra

CONFERÊNCIA SOBRE A CONSERVAÇÃO DOS MATERIAIS

Harwell, 26 e 27 de Março de 1974

O British National Committee on Materials e The Institution of Chemical Engineers estão a organizar uma conferência de dois dias sobre este tema.

O propósito desta conferência é salientar a necessidade de tomar medidas para uma mais racional utilização dos materiais, tendo em conta uma eventual futura falta de recursos naturais para o aumento crescente do seu consumo.

A conservação dos materiais terá um papel importante neste campo, pelo que serão estudadas as possibilidades de alargamento dos recursos naturais básicos, a reciclagem de resíduos, economia de utilização, aumento de duração por uma melhor concepção e substituição por materiais de outras origens.

Para mais informações contactar com:
C. J. A. Preuveneers, Education Centre
Building 455, AERE, Harwell, Didcot, Berks, Inglaterra

ANNUAL CHEMICAL CONGRESS

Londres, 1 a 5 de Abril de 1974

Este foi o terceiro Congresso Anual de Química organizado em conjunto pela Chemical Society e Royal Institute of Chemistry, depois da sua integração juntamente com a Faraday Society e Society for Analytical Chemistry.

O tema central foi «A Química e a Qualidade da Vida». Foram proferidas as seguintes conferências principais:

- The Electron as a Chemical Entity
- Organic Chemistry with the Computer
- Staying Alive — and Healthy
- Some aspects of the Chemistry of Antibiotics
- Some Aspects of Analytical Spectroscopy

Também foram efectuadas palestras de divulgação para crianças das escolas, assim como um forum com pequenas lições, seguidas de perguntas pelos estudantes.

Dentro do âmbito do Congresso foram organizados vários simpósios sobre os seguintes assuntos:

- Some Recent Developments in the Analytical Chemistry of the Life Sciences;
- The Role of Metal Ions in Biological Systems;
- The Communication of Chemistry;
- Mechanisms of Elementary Reaction Processes of Biological Significance;
- Chemistry and the Needs of Society;
- Alicyclic Chemistry;
- The Chemistry of Antibiotics;
- Chemists and the European Economic Community.

Informações: Dr. John F. Gibson
The Chemical Society
Burlington House
London W1V 0BN

SIMPÓSIO EUROPEU «COMPUTER APPLICATION IN PROCESS DEVELOPMENT»

Erlangen, Alemanha, 2 a 3 de Abril de 1974

Foi distribuído agora o programa deste Simpósio sobre o emprego dos calculadores electrónicos no estabelecimento dos processos, que é a 138.^a manifestação da Federação Europeia de Engenharia Química.

O programa contém os resumos das comunicações que estão classificadas nas quatro seguintes secções:

1. Experiências com a ajuda dos ordenadores;
2. Planificação dos investimentos;
3. Modelos matemáticos dos processos químicos e simulações automáticas de instalações;
4. Optimização de instalações.

Cada secção será precedida de uma introdução que relatará o nível atingido pela técnica, e que inserirá as comunicações num plano de conjunto.

Está também previsto um programa de visitas com interesse para os participantes.

A organização está a cargo da DECHEMA, D 6 Frankfurt (M) 97 Postfach 97 01 46, Alemanha.

SIMPÓSIO SOBRE «MULTI-PHASE FLOW SYSTEMS»

Universidade de Strathclyde, Glasgow, 2 a 4 de Abril de 1974

Este Simpósio é organizado pela The Institution of Chemical Engineers e The Institution of Mechanical Engineers e será dedicado aos escoamentos de fases múltiplas, com e sem permuta de calor. Serão tratados igualmente os escoamentos calmos e turbulentos.

Pretende-se com esta manifestação reunir os especialistas neste assunto, proporcionando uma oportunidade para discussões e apresentação de trabalhos, e encorajar a apresentação de novas ideias.

Os trabalhos a apresentar serão enquadrados nos seguintes assuntos:

- Film Flows;
- Fluidised Beds;
- Metering and Drop Systems;
- Heat Transfer with Phase Change;
- Instability and Critical Heat Flux Problems;
- Equipment Operation and Design;
- Transient Phenomena;
- Transfer Processes in Two-Phase Systems;
- Boiler Systems;
- Complex Flows;
- Phase Separation Processes.

Informações: Dr. D. H. Rooney
Department of Thermodynamics
University of Strathclyde
Montrose Street, Glasgow Cl.

BIOCHEMISCHE ANALYTIK 74

Munique, 22 a 26 de Abril de 1974

A 4.ª Conferência sobre Bioquímica e Análise Instrumental realizar-se-á juntamente com o 1.º Congresso Europeu de Química Clínica de 22 a 26 de Abril de 1974, em Munique. Esta junção foi projectada para satisfazer o interesse mútuo dos bioquímicos e químicos clínicos nos novos desenvolvimentos da metodologia e equipamento.

Os assuntos principais serão tratados em Conferências Plenárias, Comunicações breves, Simpósios e Grupos de Discussão. Adicionalmente serão oferecidos cursos de Laboratório.

Haverá uma exposição «Analytica 74» no mesmo local e ao mesmo tempo que o Congresso, apresentando o progresso da bioquímica e as técnicas instrumentais.

Secretário-Geral:
Dr. Rosmarie Vogel
D-8000 Muenchen 2
Nussbaumstrasse 20
Munique — Alemanha

2.ª CONFERÊNCIA DA IUPAC SOBRE QUÍMICA-FÍSICA ORGÂNICA

Noordwijkerhout (Holanda), 29 de Abril a 2 de Maio de 1974

O Simpósio é patrocinado pela IUPAC e pela Royal Netherlands Chemical Society.

O programa científico evidenciará os importantes desenvolvimentos no estudo dos Mecanismos de Reacção e áreas relacionadas.

O programa permitirá a apresentação de comunicações, mas em número limitado e dizendo apenas respeito ao tema da Conferência.

Toda a correspondência sobre esta Conferência deverá ser endereçada a:

Professor Th. J. de Boer
Laboratory for Organic Chemistry
Nieuwe Achtergracht 129
Amsterdam, Holanda

1.º CONGRESSO MUNDIAL DA FILTRAÇÃO

Paris, 14 a 17 de Maio de 1974

Este Congresso é organizado pelas seguintes entidades:

- La Société de Chimie Industrielle (S. C. I.);
- L'Association Nationale de La Recherche Technique (A. N. R. T.);
- La Société Française de Filtration;
- Le Groupe Filtration de la Fédération Européenne du Génie Chimique (F. E. G. C.), com o concurso da
- Delegation générale à la Recherche Scientifique et Technique (D. G. R. S. T.).

Temas do Congresso:

- Eliminação dos produtos nocivos;
- Recuperação dos produtos úteis.

As comunicações só serão aceites se se referirem aos seguintes três domínios:

- Gases;
- Líquidos;
- Ultrafiltração e osmose.

Secretaria:
Société de Chimie Industrielle
80, Avenue du 18 Juin 1940
92500 Rueil-Malmaison — França

HYDROTRANSPORT 3

3.^a CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE
TRANSPORTE HIDRÁULICO DE SÓLIDOS EM TUBOS

Golden, Colorado, 15 a 17 de Maio de 1974

O objectivo desta série de conferências é facultar às entidades predominantes na indústria, departamentos governamentais e instituições académicas, um forum onde possam discutir os últimos progressos na tecnologia do transporte de sólidos em pipe-lines. Será especialmente discutido qual o processo de orientação a seguir para o estudo do transporte de sólidos em suspensão nos líquidos e das lamas minerais, por meio de pipe-lines.

Para mais informações dirigir-se a:
Organizing Secretary
HYDROTRANSPORT 3
BHRA Fluid Engineering, Cranfield
Bedford MK430AJ — Inglaterra

FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON LOSS PREVENTION AND SAFETY PROMOTION IN THE PROCESS INDUSTRIES

Hague (Holanda), 28 a 30 de Maio de 1974

Patrocinado pela Federação Europeia da Engenharia Química e organizado pelo Royal Institution of Engineers (KLV) e Royal Netherlands Chemical Society (KNCV), este Simpósio terá o seguinte programa:

- Aspectos gerais;
- Armazenagem, manuseamento e transporte de gases liquefeitos;
- Risco inerente de substâncias;
- Processos e instalações;
- Mesa redonda para discussão dos problemas práticos.

Informações: Loss Prevention 1974 c/o KLV
23 Prinsessgracht-
Hague — Holanda

5.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA MACROMOLECULAR

Interlaken (Suíça), 6 e 7 de Junho de 1974

Este Simpósio é organizado pela Associação Suíça dos Químicos.

Principal assunto: Química Preparativa Macromolecular, subdividida em cinco partes: Geral, Biosíntese, Fibras, Elastómeros, Plásticos.
Comunicações e Conferências a convite da Comissão Organizadora.

Informações: Secretary of the Swiss Chemists
Association, Höschgasse 53, CH-8008
Zurich — Suíça

INTERCHIMIE

EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS, SUAS LIGAÇÕES COMERCIAIS E EQUIPAMENTO

Paris, 6 a 12 de Junho de 1974

Esta Exposição realizar-se-á ao mesmo tempo que a «EUROPLASTIQUE 74-EUROCAOUTCHOUC», Exposição de Plásticos e Borrachas, no Parque de Exposições, Porte de Versailles, em Paris.

A «INTERCHIMIE» foi criada por uma associação inter-profissional que abrange as seguintes organizações: Syndicat Général des Constructeurs d'équipements pour les industries chimiques et pharmaceutiques (SYGECAM), Fédération des Industries mécaniques et transformatrices des Métaux, Union des industries chimiques, Société de Chimie Industrielle, Syndicat des Constructeurs de Pompes, Syndicat national de la chaudronnerie, de la tôlerie et de la tayauterie industrielle, Groupement intersyndical du Pétrole, du Gaz National et de la Pétróchimie (GEP), Comité Interprofessionnel des Fournisseurs de Laboratoires (CIFL), Chambre Syndicale des Sociétés d'Etudes et de Conseils (SYNTEC).

O programa da INTERCHIMIE abrange:

- O conjunto dos produtos químicos necessários às diferentes categorias da indústria;
- Os equipamentos, produtos e serviços destinados às indústrias químicas e paraquímicas, exceptuando o sector das matérias plásticas e das borrachas que é tratado na EUROPLASTIQUE 74-EUROCAOUTCHOUC e o sector de material de laboratório que será tratado no SALON DU LABORATOIRE.

A INTERCHIMIE é a única manifestação desta natureza autorizada em França pela administração e a única colocada sob a protecção das organizações francesas interessadas.

A Société de Chimie Industrielle realizará uma Conferência no mesmo período da Exposição. O seu programa está em preparação e, dentro em breve, será publicado.

Secretaria:
INTERCHIMIE, 7, Rue Copernic, 75116 Paris — França

