

*Revista  
Portuguesa  
de  
Química*

Editada pela  
SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA  
E FÍSICA

VOL. I

JUNHO 1958

N.º 2

# Revista Portuguesa de Química

Editada pela  
**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: **J. Oliveira Cabral**

VOL. I

JUNHO DE 1958

N.º 2

## Índice:

CHROMATOGRAPHIE INORGANIQUE SUR PAPIER — ÉTUDE DE LA VARIATION DE $R_F$ AVEC LA CONCENTRATION DE ClH EN MÉLANGES (1:1) N-BUTANOL + ClH — <i>R. A. Guedes de Carvalho</i> ... .. .	77
DOSEAMENTO ESPECTROGRÁFICO DE ALGUNS LANTANÍDEOS — <i>L. de Almeida, M. I. de Barros e M. R. S. Grade</i> ... .. .	101
UNE MÉTHODE DE DISTRIBUTION SUR PAPIER POUR L'ANALYSE DE COLORANTS ALIMENTAIRES — <i>I. Netto</i> ... .. .	121
CONTRIBUIÇÃO PARA A RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DA DETERMINAÇÃO DO TEOR EFECTIVO DE SUBSTÂNCIA DÉRMICA EM CURTIDOS DE CURTIMENTA VEGETAL EM QUE SÃO UTILIZADOS CURTIENTES AZOTADOS — <i>J. P. Rolão</i> ... .. .	131
SEPARAÇÃO DE TECNÉCIO DE RÉNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA EM PAPEL — <i>R. A. Guedes de Carvalho</i> ... .. .	137
ALGUNS MÉTODOS NOVOS DE DOSEAMENTO DA CLOPROPROMAZINA EM PREPARADOS FARMACÉUTICOS — <i>M. Lopes e A. M. Leal</i> ... .. .	203
A INDÚSTRIA DE CURTUMES — EVOLUÇÃO E ASPECTOS QUÍMICOS — <i>António Peres Correia Amado</i> ... .. .	209
CRÍTICA DE LIVROS ... .. .	227

**CHROMATOGRAPHIE INORGANIQUE SUR PAPIER — ÉTUDE  
DE LA VARIATION DE  $R_F$  AVEC LA CONCENTRATION  
DE ClH EN MÉLANGES (1:1) N-BUTANOL + ClH**

GUEDES de CARVALHO, R. A.

*Institut du Radium - Paris*

Paris - France

M. Lederer a réalisé avec la collaboration de l'auteur, un travail [1] sur la détermination des valeurs de  $R_F$  de Be, Ge, Ga et In, en utilisant des mélanges (1:1) de n-butanol+ClH, et en faisant varier la concentration de ClH. On a ainsi établi la concentration optima de ClH pour la séparation de ces 4 éléments.

A la suite des résultats encourageants obtenus, et du fait que le seul mélange n-butanol+ClH IN a été systématiquement expérimenté par M. Lederer [2], nous avons pris la résolution d'effectuer le présent travail pendant notre séjour à l'Institut du Radium, à Paris.

Les valeurs obtenues ont été utilisées pour tracer les courbes de variation de  $R_F$  avec la concentration de ClH. L'observation de ces courbes nous permet de tirer d'intéressantes conclusions comme nous le verrons en temps opportun.

*Partie expérimentale générale*

*Procédé utilisé* — Chromatographie ascendante.

*Papier* — Whatman nr. 1 pour chromatographie.

*Éluants* — Mélanges (1:1) de n-butanol avec ClH 1, 2, 4, 6, 8, 10 et 12 N. Seuls les trois premiers mélanges ont deux phases (phase alcoolique et phase aqueuse).

Les autres forment une seule phase.

*Solutions* — Pour chaque ion nous avons préparé des solutions sensiblement molaires, en utilisant ClH N comme solvant à partir, autant que possible, des chlorures ou des hydroxydes.

*Execution des essais* — Pour chaque série d'essais nous avons préparé les sept mélanges d'éluants qui étaient conservés dans des flacons de 6 litres fermés pendant la nuit pour permettre à l'équilibre de s'établir.

Par ailleurs on a tracé sur les feuilles de papier à 3 cm du bord inférieur de la feuille des cercles de 5 mm de diamètre, éloignés de 3 cm les uns des autres. On a placé à l'aide d'un capillaire au centre de chaque cercle les gouttes des solutions à essayer de telle façon, qu'elles occupent après expansion la surface du cercle.

Après séchage à l'air (60 minutes), les feuilles sont roulées de façon à former des cylindres, lesquels sont alors introduits dans les flacons et ceux-ci fermés de nouveau. Après 15 heures on enlève les feuilles, on marque les fronts des liquides et on laisse sécher à l'air. Les feuilles sont alors découpées en bandes, et on révèle les taches avec les réactifs appropriés. Dans le cas des isotopes radioactifs la révélation est faite à l'aide d'un compteur Geiger, en parcourant toute la bande, centimètre par centimètre, et en mesurant l'activité de chaque section. En traçant le radiochromatogramme on détermine facilement la position de l'élément chromatographié.

Chaque série d'essais était constituée par 7 feuilles de papier avec tous les éléments d'un groupe du tableau périodique. Chaque feuille est traitée avec un éluant, tous les traitements étant simultanés pour éviter des différences dues à des variations de température.

Presque tous les éléments ont été chromatographiés au moins deux fois, en plusieurs jours. Les valeurs de  $R_F$  présentées sont ainsi les moyennes d'au moins, deux mesures.

*Valeurs de  $R_F$*  — Les valeurs de  $R_F$  ont été calculées en considérant comme hauteur d'ascension la distance de la ligne droite initiale au centre de la tache révélée. On indique aussi les valeurs de  $R_F$  référents aux bords supérieur et inférieur de la tache, bien que ces chiffres n'aient pas une très grande valeur, puisqu'ils dépendent de la concentration de la solution et de la surface de la tache initiale. Cependant dans notre cas, comme les conditions initiales sont semblables, la valeur relative de ces chiffres a un intérêt, car elle nous permet de vérifier si les taches sont longues ou courtes.

#### *Révélation*

- (1) Pulvérisation avec solution de periodate de fer [3].
- (2) Compteur Geiger.
- (3) Pulvérisation avec solution concentrée de cobaltinitrite de sodium.
- (4) Immersion en solution alcoolique-ammoniacale de 8-hydroxiquinoléine.

- (5) Pulvérisation avec solution ammoniacale de rhodizonate de sodium.
- (6) Pulvérisation avec solution aqueuse de tannin.
- (7) Immersion en solution alcoolique d'alizarine S et exposition aux vapeurs d'ammoniaque.
- (8) Pulvérisation avec thiocyanate d'ammonium et de chlorure stanneux.
- (9) Pulvérisation avec ammoniaque.
- (10) Pulvérisation avec thiourée.
- (11) Pulvérisation avec solution de chlorure stanneux.
- (12) Pulvérisation avec solution aqueuse de  $\text{SH}_2$ .
- (13) Pulvérisation avec solution de sulphure d'ammonium.
- (14) Pulvérisation avec solution alcoolique de curcuma.
- (15) Pulvérisation avec solution d'iodure de potassium.
- (16) Pulvérisation avec solution alcoolique de phénylfluorone.
- (17) Pulvérisation avec réactif de Nessler.
- (18) Pulvérisation avec solution de nitromolybdate d'ammonium et benzidine et exposition aux vapeurs d'ammoniaque.
- (19) Pulvérisation avec solution chloroformique de dithizone.
- (20) Compteur de particules  $\alpha$ .
- (21) Immersion en solution de nitrate d'argent et exposition à la lumière solaire.
- (22) Tache colorée révélant sa position.
- (23) Pulvérisation avec solution de ferrocyanure de potassium.

*Éléments non essayés* — Nous n'avons par essayé les gaz (H, He, O, Ne, A, Kr, Xe, Rn), les éléments radioactifs impossible pour nous de les obtenir (At, Fr et les transuraniens), les éléments que nous n'avons pas réussi à révéler sur le papier (F, Os), et le carbone.

#### *Observations sur les résultats*

- A<sub>1</sub> — Avec aucun des éluants essayés il n'a pas été possible de séparer Na de K.
- A<sub>2</sub> — La séparation de Cs-Rb paraît être possible avec ClH, 12 N, puisqu'il y a une différence de 0.08 entre les valeurs de  $R_F$ . Toutefois nous n'avons pas essayé la séparation.
- A<sub>3</sub> — Seulement avec le potassium on observe quelques taches allongées qui s'accroissent dans les solutions 10 et 12 N, probablement en raison d'une diminution de la solubilité de ClK dans ClH.
- A<sub>4</sub> — Il est curieux de noter qu'il y a une inversion à partir de K, c'est-à-dire, les valeurs de  $R_F$  vont en diminuant du Li jusqu'au K,

## GROUPE I

ions	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.

## A - Li, Na, K, Rb, Cs (Fig. 1)

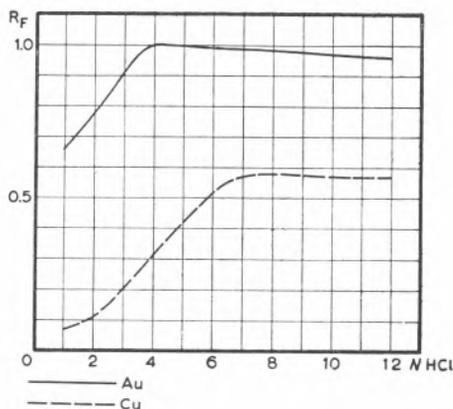
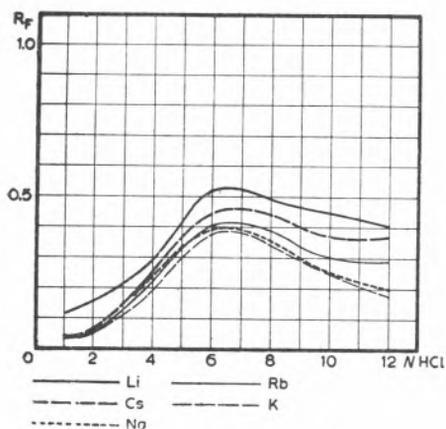
Li+ ... ..	0.12 ± 0.04	0.16 ± 0.06	0.29 ± 0.08	0.52 ± 0.08	0.49 ± 0.07	0.45 ± 0.07	0.41 ± 0.06	(1)
Na+ } ( <sup>22</sup> Na) }	0.04	0.06	0.25	0.39	0.35	0.25	0.20	(2)
K+ ... ..	0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.19 ± 0.06	0.38 ± 0.05	0.34 ± 0.05	0.25 ± 0.07	0.18 ± 0.03	(3)
Rb+ ... ..	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.22 ± 0.05	0.41 ± 0.04	0.39 ± 0.04	0.30 ± 0.04	0.29 ± 0.03	(3)
Cs+ ... ..	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.25 ± 0.04	0.45 ± 0.05	0.44 ± 0.04	0.37 ± 0.04	0.37 ± 0.04	(3)

## B - Cu, Ag, Au (Fig. 2)

Cu <sup>+2</sup> ... ..	0.07 ± 0.03	0.11 ± 0.04	0.31 ± 0.05	0.52 ± 0.05	0.58 ± 0.05	0.57 ± 0.04	0.57 ± 0.04	(4)
Ag+ ... ..	—	—	—	—	—	—	—	(13)
Au <sup>+3</sup> ... ..	0.66 ± 0.02	0.78 ± 0.03	1.00 ± 0.02	0.99 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.97 ± 0.02	0.96 ± 0.02	(11)

mais après cela ils montent pour Rb et plus encore pour Cs. S'il y avait une régularité comme dans le groupe II-A, nous pourrions supposer que l'augmentation du rayon ionique déterminerait l'abaissement des  $R_F$ . Toutefois cette explication, qui convient très bien pour le groupe II-A, ne peut pas s'appliquer ici. Nous n'avons pas pour le moment d'hypothèse satisfaisante.

- B<sub>1</sub> - Les taches de Cu sont approximativement circulaires tandis que celles de Au sont aplaties, du fait qu'elles sont toujours sur le front du liquide.
- B<sub>2</sub> - L'argent peut se séparer aisément des autres deux éléments, puisqu'il précipite sous forme de ClAg qui reste au point d'application.



### Observations sur les résultats

- A<sub>1</sub> - Le *magnésium* se sépare du Ca à partir de ClH 6 N, tandis que des autres il se sépare déjà à partir de 4 N.
- A<sub>2</sub> - C'est à 4 N que le *calcium* se sépare le mieux de Sr et Ba.
- A<sub>3</sub> - Le *strontium* jusqu'à 4 N présente les mêmes valeurs du Ba, mais à 6 N il est déjà complètement séparé et à 8 N il a sa meilleure séparation de cet élément ( $\Delta R_F = 0.16$ ).
- A<sub>4</sub> - Le *baryum* commence, à partir de 8 N, à former une grande comète qui s'étend jusqu'à l'origine. Cela est dû à la faible solubilité du Cl<sub>2</sub>Ba en ClH concentré.
- A<sub>5</sub> - Le *radium* présente des valeurs de  $R_F$  très semblables à celles du Ba, en notant uniquement à 4 et 8 N de petites différences.

Comme ces petites différences pourraient être utilisées pour une

GROUPE II

ions	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-------

A - Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (Fig. 3)

Be <sup>+2</sup> ... ..	0.12 ± 0.04	0.18 ± 0.04	0.44 ± 0.04	0.59 ± 0.04	0.59 ± 0.04	0.52 ± 0.04	0.42 ± 0.04	(4)
Mg <sup>+2</sup> ... ..	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.23 ± 0.04	0.43 ± 0.04	0.40 ± 0.04	0.35 ± 0.04	0.29 ± 0.04	(4)
Ca <sup>+2</sup> ... ..	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.18 ± 0.03	0.34 ± 0.04	0.33 ± 0.03	0.23 ± 0.04	0.18 ± 0.03	(4)
Sr <sup>+2</sup> ... ..	0 ± 0.01	0.01 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.30 ± 0.04	0.25 ± 0.04	0.16 ± 0.04	0.10 ± 0.03	(5)
Ba <sup>+2</sup> ... ..	0 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.17 ± 0.07	0.09 ± 0.09	0.05 ± 0.05	0.02 ± 0.03	(5)
Ra <sup>+2</sup> } (AcX) }	—	—	0.11	0.14	0.08	0.05	0.02	(2)

E - Zn, Cd, Hg (Fig. 4)

Zn <sup>+2</sup> ... ..	0.60 ± 0.03	0.71 ± 0.02	0.98 ± 0.02	1.00 ± 0.02	0.89 ± 0.03	0.84 ± 0.05	0.75 ± 0.05	(4)
Cd <sup>+2</sup> ... ..	0.52 ± 0.04	0.67 ± 0.02	0.97 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.91 ± 0.03	0.80 ± 0.04	(13)
Hg <sup>+2</sup> ... ..	0.79 ± 0.04	0.84 ± 0.03	1.00 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.90 ± 0.03	0.83 ± 0.04	(13)
					(queue jusqu'à 0.89)			

séparation possible de Ra et Ba en milieu chlorhydrique (ce qui aurait un grand intérêt pratique), nous avons répété les déterminations de  $R_F$  avec un échantillon contenant un peu de  $Cl_2Ba$  (employé comme entraîneur dans l'obtention de AcX). Nous indiquerons ensuite les valeurs obtenues et dans lesquelles nous voyons une diminution due probablement à un entraînement du Ra par le précipité de baryum.

ClH	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N
$R_F$	0	0	0.08	0.10	0.01	0.01	0

Il est possible qu'en utilisant un procédé de chromatographie descendante dans la zone 4 à 8 N, on obtienne une séparation satisfaisante.

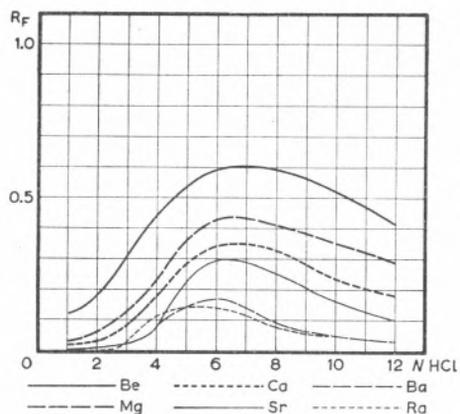


FIG. 3. Groupe II-A

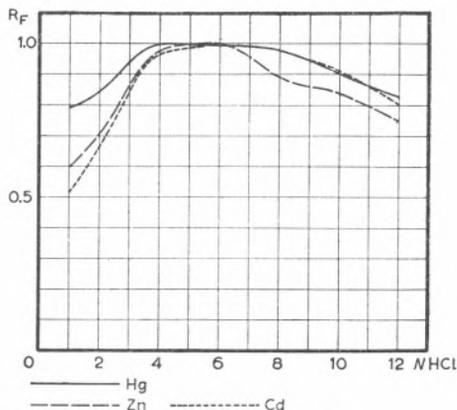


FIG. 4. Groupe II-B

A<sub>6</sub> – La séparation de tous les éléments de cette colonne (excepté le Ra) peut être faite depuis 8 N jusqu'à 12 N. Nous avons fait un essai avec un mélange des 5 éléments, en utilisant le solvant avec ClH 12 N, et nous avons obtenu un beau chromatogramme avec les cinq taches totalement séparées.

B<sub>1</sub> – La séparation de Zn de Cd est difficile à effectuer par chromatographie ascendante. Les deux meilleures zones sont 1 N et 8-10 N.

B<sub>2</sub> – La séparation de mercure des deux autres éléments peut s'effectuer facilement dans la zone 1 N, et encore convenablement à 2 N.

GRUPE III

ions	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-------

A - Sc, Y, La, Ac (Fig. 5)

Sc <sup>+3</sup> ... ..	0.02 ± 0.02	0.04 ± 0.03	0.18 ± 0.04	0.40 ± 0.04	0.35 ± 0.04	0.31 ± 0.04	0.30 ± 0.05	(4)
Y <sup>+3</sup> ... ..	0.01 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.17 ± 0.03	0.37 ± 0.03	0.31 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.20 ± 0.03	(4)
La <sup>+3</sup> ... ..	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.15 ± 0.03	0.32 ± 0.02	0.26 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.17 ± 0.03	(4)
Ac <sup>+3</sup> } ( <sup>228</sup> Ac) }	0.01	0.04	0.17	0.33	0.27	0.21	0.17	(2)

B - B, Al, Ga, In, Tl (Fig. 6)

BO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup> ... ..	0.57 ± 0.05	0.62 ± 0.05	0.76 ± 0.06	0.76 ± 0.06	0.75 ± 0.05	0.67 ± 0.05	0.60 ± 0.06	(14)
Al <sup>+3</sup> ... ..	0.01 ± 0.03	0.04 ± 0.03	0.21 ± 0.05	0.41 ± 0.07	0.38 ± 0.07	0.34 ± 0.06	0.27 ± 0.06	(7)
Ga <sup>+3</sup> ... ..	0.21 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.76 ± 0.02	0.99 ± 0.02	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.02	0.91 ± 0.04	(7)
In <sup>+3</sup> ... ..	0.24 ± 0.08	0.28 ± 0.08	0.45 ± 0.07	0.57 ± 0.08	0.55 ± 0.07	0.49 ± 0.06	0.45 ± 0.07	(7)
Tl <sup>+3</sup> ... ..	0.80 ± 0.06	0.94 ± 0.04	0.99 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.98 ± 0.02	0.96 ± 0.02	0.95 ± 0.02	(15)

OBSERVATION

Comme le B ne donne pas des cations, nous avons essayé une solution de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> et une autre de BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. Les solutions étaient saturées de ces composés en ClH 1 N. Les valeurs présentées sont les moyennes des valeurs obtenues pour chaque solution lesquelles, d'ailleurs, ne sont pas très différentes.

ions	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-------

Lanthanides - La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (Fig. 7 et 8)

La <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.15	0.32	0.26	0.20	0.17	(4)
Ce <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.17	0.33	0.27	0.22	0.17	(4)
Pr <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.17	0.29	0.28	0.20	0.15	(2)
Nd <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.17	0.31	0.28	0.20	0.16	(4)
Pm <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.18	0.35	0.27	0.19	0.15	(4)
Sm <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.17	0.31	0.26	0.21	0.16	(4)
Eu <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.15	0.30	0.27	0.23	0.18	(4)
Gd <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.03	0.19	0.34	0.30	0.24	0.19	(4)
Tb <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.03	0.19	0.36	0.34	0.24	0.20	(4)
Dy <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.20	0.37	0.34	0.25	0.20	(4)
Ho <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.19	0.35	0.34	0.25	0.20	(4)
Er <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.19	0.36	0.35	0.27	0.19	(4)
Tm <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.01	0.18	0.37	0.34	0.26	0.18	(4)
Yb <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.20	0.36	0.32	0.23	0.16	(4)
Lu <sup>+3</sup> ... ..	0.01	0.02	0.19	0.37	0.31	0.23	0.16	(4)

OBSERVATION

Les chiffres présentés sont la moyenne de deux ou trois déterminations pour chaque élément, à l'exception du Pm, avec lequel nous avons fait une seule détermination pour chaque solution.

*Observations sur les résultats*

- A<sub>1</sub> – Le scandium peut être séparé de tous les autres depuis 6 N, mais particulièrement bien dans la zone 10 à 12 N.
- A<sub>2</sub> – Nous ne croyons pas possible la séparation complète de Ac de Y et La. Il faudrait, pour découvrir quelque possibilité, mieux étudier la zone 12 N, où la différence des R<sub>F</sub> est la plus grande.
- E<sub>1</sub> – La séparation des borates de tous les autres éléments du groupe est possible dans toutes les zones sauf à 4 N où la courbe de Ga se croise avec la courbe des borates.

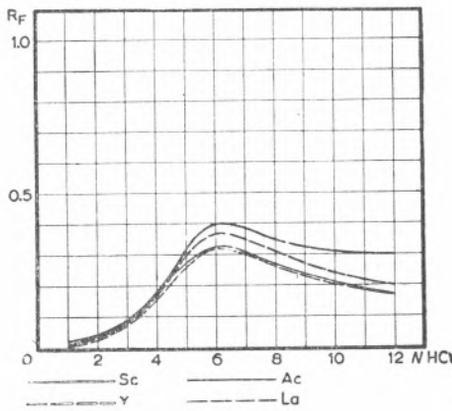


FIG. 5. Groupe III-A

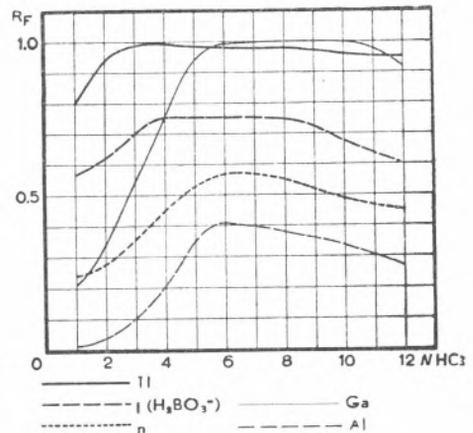


FIG. 6. Groupe III-B

- B<sub>2</sub> – Les valeurs de R<sub>F</sub> de Ga montent brusquement et il y a seulement une zone dans laquelle la séparation de tous les éléments est possible — à 3 N. D'ailleurs cette zone avait déjà été choisie dans un travail antérieur [1] pour effectuer la séparation de Ga, In et Be.
- B<sub>3</sub> – L'*indium* contrairement au Ga donne des taches allongées dans toutes les zones. Il est possible d'effectuer la séparation de cet élément de tous les autres à partir de 3 N.
- B<sub>4</sub> – Le *thallium* commence par présenter des taches très allongées à 1 et 2 N, mais à partir de 4 N la tache devient ronde et aplatie. Les zones de séparation du Tl de tous les autres éléments du groupe sont de 1 à 4 N. Au delà de cette zone il a coïncidence avec les taches de gallium.

*Observations sur les résultats*

- 1 - Dans la Fig. 7 nous présentons la zone comprise entre les maxima et minima obtenus pour chaque élément. Dans la Fig. 8 on indique pour chaque éluant étudié les  $R_f$  obtenus avec toutes les lanthanides (plus le La), en traçant les courbes respectives de variation.
- 2 - La configuration de toutes les courbes est semblable, avec une accentuation des maxima et minima jusqu'à 8 N, suivie d'un adoucissement jusqu'à 12 N.
- 3 - Les courbes se présentent en général avec deux maxima (les zones centrales des terres rares légères et des terres rares lourdes) et trois minima (un dans le La, autre dans la zone Pm-Eu et un autre dans le Lu).
- 4 - Bien qu'on ne puisse pas l'affirmer d'une manière définitive, il semble que les maxima et minima se déplacent légèrement vers la gauche à mesure qu'augmente la concentration de l'acide.
- 5 - Avec butanol CIH 8 N la séparation du groupe La-Eu du groupe Tb-Tm, doit être possible.
- 6 - Nous avons l'intention d'exploiter les possibilités de séparation par chromatographie descendante avec les mélanges 8 et 10 N, puisque les résultats obtenus sont intéressants.
- 7 - Il convient de noter la ressemblance entre la configuration générale de ces courbes et la courbe des volumes atomiques, laquelle semble être l'inverse de la première, c'est-à-dire, les minima de la courbe des  $R_f$  coïncident, approximativement, avec les maxima des volumes atomiques (La, Eu, Yb).

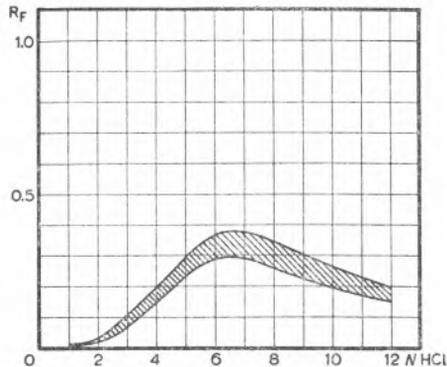


FIG. 7. Lanthanides

*Observations sur les résultats*

- A<sub>1</sub> - On ne note presque pas de différence dans le comportement de Ti (III) et de Ti (IV). Il semble seulement qu'avec les solutions plus acides, il y ait une légère augmentation des  $R_f$  de Ti (IV) par rapport aux  $R_f$  de Ti (III).
- A<sub>2</sub> - Il est possible d'obtenir une séparation complète de Ti des autres éléments du groupe à partir de 4 N, la meilleure séparation étant obtenue à 12 N.

A<sub>3</sub> - Le zirconium présente en général des taches allongées dues probablement à une faible solubilité ou hydrolyse du  $\text{Cl}_2\text{OZr}$ .

A<sub>4</sub> - Le hafnium a un comportement identique à celui du Zr.

Il nous semble possible de séparer Hf de Zr en employant comme éluant du butanol +  $\text{ClH}$  10 N, avec une petite quantité de  $\text{ClH}$ , et en employant une technique descendante.

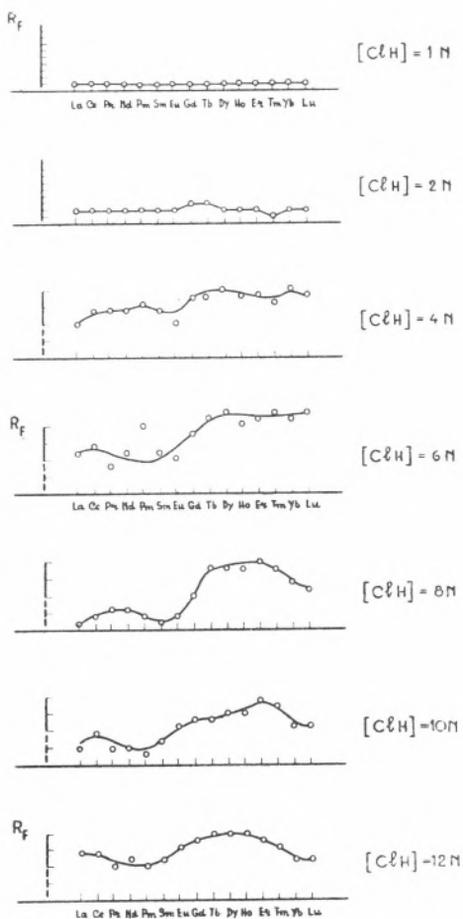


FIG. 8. Lanthanides

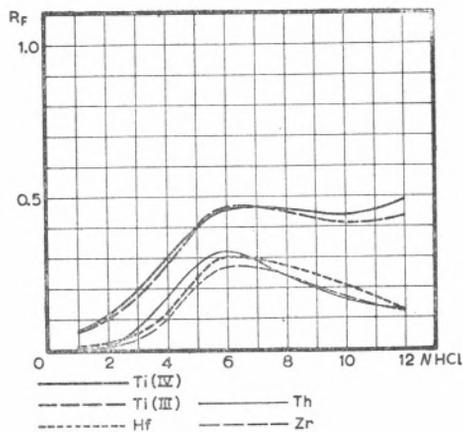


FIG. 9. Groupe IV-A

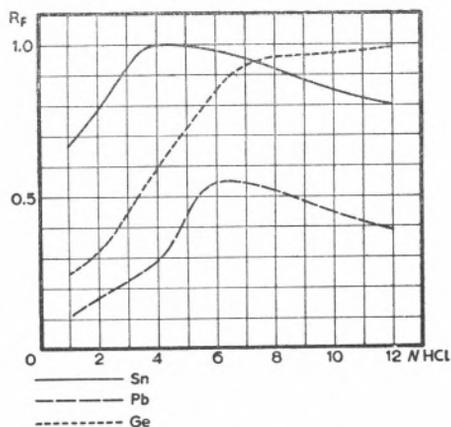


FIG. 10. Groupe IV-B

A<sub>5</sub> - Le thorium qui a une courbe absolument identique à celles des terres rares, se superpose en beaucoup de points à celles du Zr et du Hf. Nous ne croyons pas possible la séparation de cet élément des deux précédents.

GROUPE IV

ions \ [ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
A - Ti, Zr, Hf, Th (Fig. 9)								
Ti <sup>+3</sup> ... ..	0.06 ± 0.03	0.10 ± 0.02	0.28 ± 0.04	0.47 ± 0.03	0.45 ± 0.04	0.41 ± 0.04	0.44 ± 0.07	(6)
Ti <sup>+4</sup> ... ..	0.06 ± 0.03	0.11 ± 0.03	0.30 ± 0.04	0.46 ± 0.04	0.46 ± 0.04	0.44 ± 0.04	0.49 ± 0.05	(6)
ZrO <sup>+2</sup> ... ..	0 ± 0.02	0.01 ± 0.03	0.10 ± 0.04	0.27 ± 0.07	0.24 ± 0.05	0.17 ± 0.05	0.12 ± 0.07	(7)
Hf <sup>+4</sup> ... ..	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.03	0.12 ± 0.04	0.30 ± 0.06	0.27 ± 0.05	0.21 ± 0.04	0.12 ± 0.05	(7)
Th <sup>+4</sup> ... ..	0 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.13 ± 0.02	(4)
B - Ge, Sn, Pb (Fig. 10)								
Ge <sup>+4</sup> ... ..	0.25 ± 0.05	0.32 ± 0.05	0.60 ± 0.07	0.85 ± 0.03	0.96 ± 0.04	0.97 ± 0.03	0.99 ± 0.02	(16)
Sn <sup>+2</sup> et Sn <sup>+4</sup> ... ..	0.67 ± 0.02	0.79 ± 0.02	1.00 ± 0.01	0.98 ± 0.03	0.92 ± 0.04	0.85 ± 0.03	0.80 ± 0.03	(4)
Pb <sup>+2</sup> ... ..	0.11 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.39 ± 0.03	0.55 ± 0.02	0.52 ± 0.03	0.45 ± 0.04	0.39 ± 0.04	(13)

- B<sub>1</sub> - Les taches de germanium sont très élargies dans les zones de 1 à 6 N. Après cette zone les taches sont sur le front du solvant. La séparation de Ge-Sn peut être effectuée dans toutes les zones sauf entre 6 et 10 N. Elle est particulièrement bonne entre 1 et 4 N. La séparation Ge-Pb peut se faire dans toutes les zones étudiées.
- B<sub>2</sub> - Le *plomb* présente des taches qui s'allongent à mesure qu'on emploie des solutions plus concentrées en acide, ce qui est peut-être dû à une grande insolubilité dans ces zones. Le changement brusque qu'on note dans la courbe entre 4 et 6 N, doit être dû, probablement, à la formation d'un complexe plus chloré (ClPb<sup>+</sup>, ou même Cl<sub>2</sub>Pb, ou Cl<sub>3</sub>Pb<sup>-</sup>, ...) lequel présente un R<sub>F</sub> plus grand.

#### *Observations sur les résultats*

- A<sub>1</sub> - Les taches obtenues avec le vanadium sont toutes très allongées, cependant la longueur de la tache diminue au fur et à mesure que l'acidité croît. En utilisant des solutions diluées de V, on peut noter parfaitement que, avec les acides 1 et 2 N, il y a trois taches successives, lesquelles n'étant pas totalement séparées les unes des autres, donnent l'aspect d'une tache unique et allongée.
- A<sub>2</sub> - Avec les solutions 1 et 2 N la tache du Nb présentait une légère tendance à se mouvoir, tandis qu'avec les acides plus concentrés on ne notait aucun déplacement. Cela doit être dû à une plus grande insolubilité dans l'acide concentré.
- A<sub>3</sub> - Le protactinium se déplace très peu, et laisse toujours une comète, la plus grande partie de l'élément restant sur la tache originelle.
- B<sub>1</sub> - L'*ammonium* peut se séparer très bien de tous les autres ions du groupe. Sa courbe est si semblable à celles des alcalins (elle est presque superposable à celle du lithium), qu'on ne peut pas le séparer de ces éléments.
- B<sub>2</sub> - Pour les *phosphates* les résultats présentés sont la moyenne des trois solutions essayées, lesquelles d'ailleurs donnaient des valeurs pratiquement égales (avec un maximum de différence entre eux 0.02 de R<sub>F</sub> ). Les taches qui au début sont un peu allongées, deviennent de plus en plus régulières. Il n'est pas possible de séparer ces ions des autres ions du même groupe à l'exception du Bi qui peut se séparer à partir de 4 N.
- B<sub>3</sub> - L'*arsenic (III)* se déplace moins que l'arsenic (V). Les taches qui au début sont allongées deviennent de plus en plus aplaties.

GRUPE V

ions	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-------

A - V, Nb, Ta, Pa (Fig. 11)

VO <sup>+2</sup> ... ..	0.11 ± 0.08	0.14 ± 0.09	0.26 ± 0.10	0.48 ± 0.09	0.43 ± 0.09	0.36 ± 0.09	0.31 ± 0.07	(4)
Nb <sup>+5</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	—	(6)
Ta <sup>+5</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	—	(4)
Pa <sup>+5</sup> ( <sup>233</sup> Pa) ... ..	—	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	(2)

B - N, P, As, Sb, Bi (Fig. 12)

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ... ..	0.08 ± 0.04	0.11 ± 0.04	0.28 ± 0.05	0.52 ± 0.05	0.51 ± 0.06	0.42 ± 0.05	0.38 ± 0.06	(17)
PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup> ... ..	0.55 ± 0.05	0.66 ± 0.04	0.91 ± 0.04	0.93 ± 0.04	0.90 ± 0.05	0.78 ± 0.04	0.77 ± 0.04	(18)
As <sup>+3</sup> ... ..	0.52 ± 0.06	0.57 ± 0.06	0.83 ± 0.05	0.96 ± 0.04	0.92 ± 0.03	0.84 ± 0.03	0.77 ± 0.04	(19)
As <sup>+5</sup> ... ..	0.62 ± 0.04	0.71 ± 0.05	0.92 ± 0.03	0.97 ± 0.03	0.92 ± 0.03	0.86 ± 0.03	0.77 ± 0.04	(19)
Sb <sup>+3</sup> ... ..	0.65 ± 0.03	0.76 ± 0.02	0.99 ± 0.01	0.95 ± 0.02	0.84 ± 0.02	0.77 ± 0.03	0.73 ± 0.04	(19)
	(queue jusqu'à 0.54)	(queue jusqu'à 0.67)						
Bi <sup>+3</sup> ... ..	0.56 ± 0.04	0.61 ± 0.05	0.73 ± 0.07	0.79 ± 0.04	0.68 ± 0.05	0.58 ± 0.05	0.49 ± 0.05	(13)

OBSERVATIONS

- Pour le Nb et Ta nous sommes partis des oxydes, lesquels ont été fondus en creuset de quartz avec S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>K<sub>2</sub>. Après dissolution de la masse fondue en SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> concentré, la solution a été diluée et immédiatement après précipitée par l'ammoniaque. Le précipité a été filtré, lavé et digéré avec ClH concentré. Après dilution on filtre et le filtrat est concentré par évaporation.
- En partie parce qu'il y a décomposition des nitrates par ClH, en partie parce qu'il est difficile de les détecter sur le papier, nous n'avons pas réussi à faire l'étude de ces anions. Cependant, nous avons étudié le cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

B<sub>4</sub> - Les taches de Sb marchent avec le front aqueux, laissant une longue queue jusqu'à 2 N, ce qui est dû, probablement, à l'hydrolyse du sel en milieu faiblement acide.

B<sub>5</sub> - Le *bismuth* a une courbe assez différente de celles des autres éléments du groupe, pour qu'il soit possible de le séparer dans les zones entre 6 et 10 N, et en particulier dans cette dernière.

#### Observations sur les résultats

A<sub>1</sub> - Le chrome qui présente une courbe très semblable à celle du V du groupe précédent, peut se séparer facilement des éléments de ce groupe à partir de 6 N, une fois que l'uranium est à la valence 6.

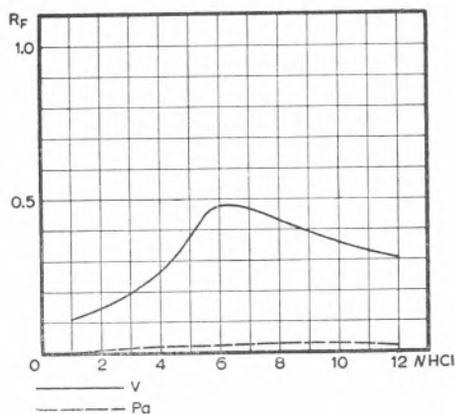


FIG. 11. Groupe V-A

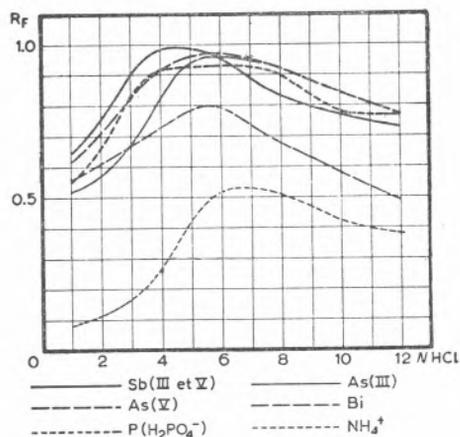


FIG. 12. Groupe V-B

A<sub>2</sub> - Avec le molybdène on observe un grand allongement avec les solutions 1 et 2 N, ce que nous supposons être dû à la formation de complexes plus chlorés de Mo.

A<sub>3</sub> - Quant à l'uranium, on voit qu'une séparation complète de U (VI) de U (IV), est possible quelle que soit la solution utilisée.

Il est intéressant de noter que la courbe de U (VI) est totalement modifiée à partir de 6 N, relativement à la forme habituelle des autres courbes, ce qui suppose la formation d'un autre complexe à cette acidité.

Il convient aussi de noter que la courbe de U (IV) est absolument identique à celles de Th et des terres rares.

B<sub>1</sub> - Le *sélénite* a une zone optimum de séparation de tellure à 1 N, bien qu'on puisse aussi les séparer aisément dans les zones 2,6 et 8 N.

GRUPE VI

ions	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-------

A - Cr, Mo, W, U (Fig. 13)

Cr <sup>+3</sup> ... ..	0.05 ± 0.04	0.09 ± 0.04	0.22 ± 0.05	0.44 ± 0.04	0.37 ± 0.04	0.30 ± 0.05	0.22 ± 0.05	(22)
Mo <sup>+6</sup> ... ..	0.31 ± 0.10	0.45 ± 0.10	0.79 ± 0.08	0.91 ± 0.05	0.91 ± 0.04	0.84 ± 0.05	0.75 ± 0.06	(8)
W <sup>+6</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	—	(8)
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup> ... ..	0.14 ± 0.04	0.20 ± 0.04	0.37 ± 0.05	0.50 ± 0.06	0.51 ± 0.06	0.56 ± 0.06	0.58 ± 0.06	(23)
UO <sup>+2</sup> ... ..	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.16 ± 0.03	0.31 ± 0.04	0.24 ± 0.04	0.19 ± 0.03	0.17 ± 0.03	(23)

B - S, Se, Te, Po (Fig. 14)

SO <sub>4</sub> H <sup>-</sup> ... ..	0.31	0.44	0.62	0.80	0.87	0.78	0.70	(*)
SeO <sub>3</sub> H <sup>-</sup> ... ..	0.59 ± 0.04	0.66 ± 0.04	0.81 ± 0.04	0.82 ± 0.05	0.82 ± 0.03	0.97 ± 0.03	0.96 ± 0.04	(11)
TeO <sub>3</sub> H <sup>-</sup> ... ..	0.15 ± 0.05	0.32 ± 0.05	0.84 ± 0.03	0.96 ± 0.04	0.95 ± 0.05	0.90 ± 0.03	0.91 ± 0.04	(11)
Po <sup>+4</sup> ( <sup>210</sup> Po) ... ..	0.63	0.79	0.99	0.96	0.95	0.87	0.86	(20)

(\*) Chaque chromatogramme a été coupé en morceaux de 1 cm de largeur, lesquels ont été digérés séparément dans l'eau, les solutions étant précipitées par Cl<sub>2</sub>Ba. On peut ainsi décélérer la place où se trouve la tache de SO<sub>4</sub>H<sup>-</sup>.

On doit noter la forme curieuse présentée par la courbe de Se à partir de 8 N, laquelle doit être due à la formation d'une nouvelle espèce ionique au delà de cette concentration d'acide.

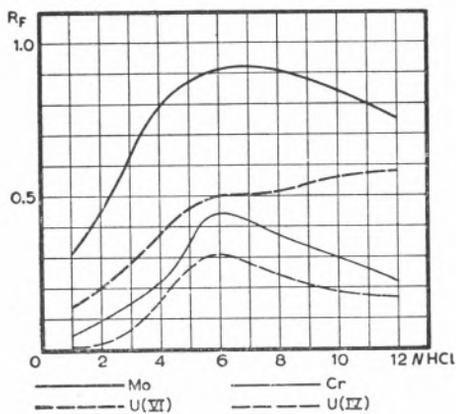


FIG. 13. Groupe VI-A

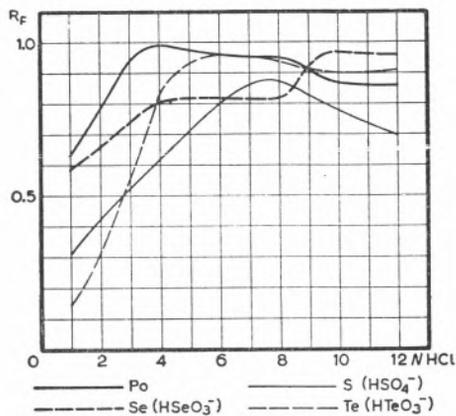


FIG. 14. Groupe VI-B

B<sub>2</sub> – Seul la *tellurite* dans les zones 1 et 2 N peut être séparé complètement de tous les autres ions du groupe. Dans ces zones les taches sont allongées «vers l'avant».

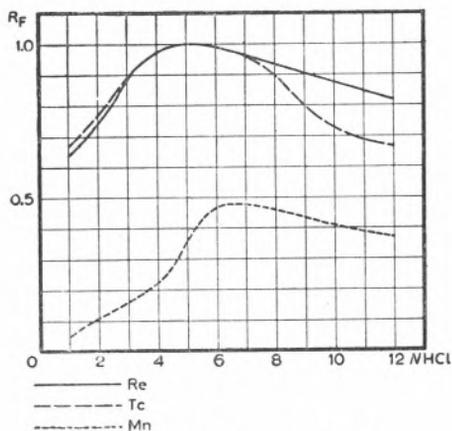


FIG. 15. Groupe VII-A

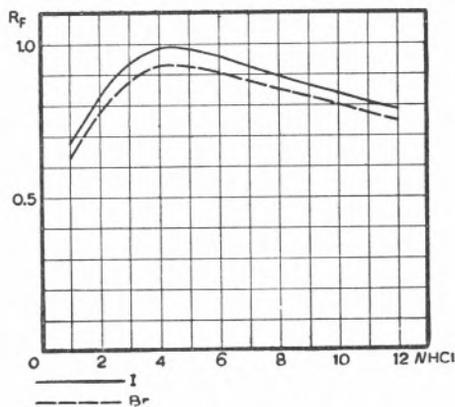


FIG. 16. Groupe VII-B

Il est probable que l'espèce ionique finale soit du même type de celle du Se.

B<sub>3</sub> – Le *polonium* marche sensiblement avec le front aqueux. La seule zone où une séparation totale des autres éléments du groupe est possible est celle qui est comprise entre 2 et 3 N.

GRUPE VII

ion	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
-----	-------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-------

A - Mn, Tc, Re (Fig. 15)

Mn <sup>+2</sup> ... ..	0.05 ± 0.03	0.11 ± 0.03	0.22 ± 0.07	0.47 ± 0.07	0.46 ± 0.07	0.41 ± 0.06	0.37 ± 0.07	(4)
TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( <sup>99</sup> Tc) ... ..	0.67	0.77	0.98	0.99	0.90	0.73	0.67	(2)
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( <sup>186</sup> Re) ... ..	0.64 ± 0.02	0.74 ± 0.03	0.98 ± 0.02	0.99 ± 0.02	0.93 ± 0.05	0.88 ± 0.05	0.82 ± 0.05	(2) (8)

B - Br, I (Fig 16)

Br <sup>-</sup> ... ..	0.63 ± 0.02	0.78 ± 0.02	0.93 ± 0.04	0.91 ± 0.04	0.85 ± 0.04	0.81 ± 0.04	0.75 ± 0.05	(21)
I <sup>-</sup> ... ..	0.68 ± 0.04	0.83 ± 0.05	0.99 ± 0.01	0.96 ± 0.02	0.89 ± 0.02	0.84 ± 0.02	0.79 ± 0.03	(22)

B<sub>4</sub> – À 2 N une séparation complète de tous les éléments du groupe peut être effectuée.

*Observations sur les résultats*

A<sub>1</sub> – La chromatographie du Tc ne semble avoir été étudiée que par M. Lederer qui a utilisé comme solvant du butanol + ClH 1 N. La courbe que nous venons de tracer nous permet de vérifier que le Tc se comporte comme Re jusqu'à 6 N, puis s'en écarte progressivement pour présenter à 12 N une différence de 0.12 dans les valeurs de  $R_F$ , ce qui permet une belle séparation des deux éléments.

Ce résultat est intéressant, étant donné que les méthodes de séparation des deux éléments ne sont pas très nombreuses.

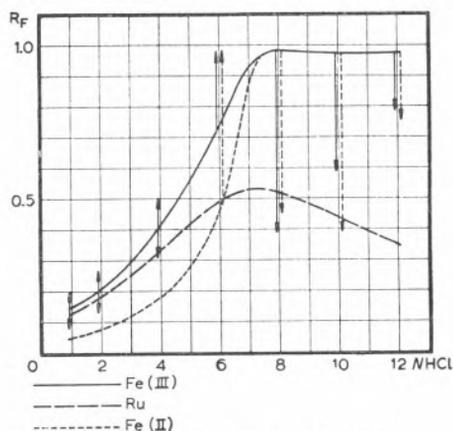


FIG. 17. Groupe VIII-A

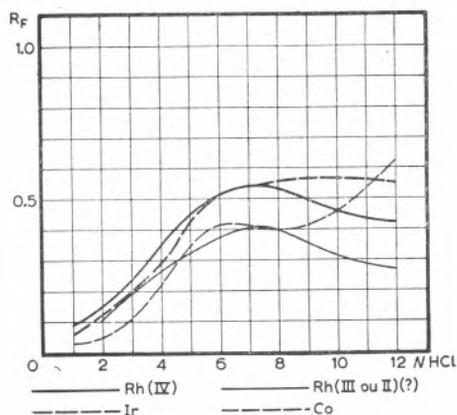


FIG. 18. Groupe VIII-B

A<sub>2</sub> – La courbe obtenue pour le *rhénium* se montre très semblable à celle du molybdène, avec toutefois des valeurs de  $R_F$  toujours supérieures. Dans la zone 1-4 N nous pouvons obtenir des séparations complètes, ce qui peut avoir un très grand intérêt pratique dans le dosage de Re dans les molybdénites.

B<sub>1</sub> – Une séparation partielle des deux éléments sera peut-être possible de 4 à 6 N.

*Observations sur les résultats*

A<sub>1</sub> – Le Fe (II) se comporte différemment du Fe (III) jusqu'à 8 N, présentant à partir de là la même courbe. Peut être cela est-il dû à l'oxydation de Fe (II) en milieu fortement chlorhydrique.

GROUPE VIII

Ions	[ClH]	1 N	2 N	4 N	6 N	8 N	10 N	12 N	Révé.
	<b>A – Fe, Ru (Fig. 17)</b>								
Fe <sup>+2</sup> ... ..		0.05 ± 0.05	0.07 ± 0.05	0.18 ± 0.08	0.45 ± 0.07 0.98 ± 0.02	0.46 ± 0.09 0.98 ± 0.02	0.97 ± 0.03 (queue jusqu'à 0.40)	0.97 ± 0.03 (queue jusqu'à 0.76)	(4)
Fe <sup>+3</sup> ... ..		0.09 ± 0.04 0.20 ± 0.03	0.14 ± 0.03 0.27 ± 0.06	0.31 ± 0.04 0.51 ± 0.10	0.49 ± 0.05 0.98 ± 0.02	0.39 ± 0.06 0.98 ± 0.02	0.97 ± 0.03 (queue jusqu'à 0.59)	0.97 ± 0.03 (queue jusqu'à 0.79)	(4)
Ru <sup>+4</sup> ... ..		0.13 ± 0.03 et queue	0.18 ± 0.03 et queue	0.33 ± 0.03	0.49 ± 0.03	0.52 ± 0.03	0.44 ± 0.03	0.35 ± 0.03	(10)
<b>B – Co, Rh, Ir (Fig. 18)</b>									
Co <sup>+2</sup> ... ..		0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.04	0.22 ± 0.05	0.42 ± 0.07	0.40 ± 0.07	0.46 ± 0.07	0.63 ± 0.11	(4)
Rh <sup>+4</sup> ... ..		0.09 ± 0.03 (queue jusqu'à 0)	0.15 ± 0.03 0.11 ± 0.03	0.35 ± 0.04 0.27 ± 0.03	0.52 ± 0.04 0.38 ± 0.04	0.53 ± 0.03 0.40 ± 0.02	0.46 ± 0.03 0.31 ± 0.03	0.42 ± 0.03 0.27 ± 0.02	(11)
Ir <sup>+4</sup> ... ..		0.06 ± 0.02	0.12 ± 0.03	0.39 ± 0.04	0.51 ± 0.04	0.56 ± 0.04	0.57 ± 0.04	0.55 ± 0.04	(12)
<b>C – Ni, Pd, Pt, (Fig. 19)</b>									
Ni <sup>+2</sup> ... ..		0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.22 ± 0.05	0.41 ± 0.07	0.37 ± 0.07	0.28 ± 0.06	0.24 ± 0.05	(4)
Pd <sup>+4</sup> ... ..		0.47 ± 0.04	0.62 ± 0.04	0.80 ± 0.03	0.79 ± 0.04	0.73 ± 0.04	0.62 ± 0.03	0.54 ± 0.05	(11)
Pt <sup>+4</sup> ... ..		0.62 ± 0.04	0.73 ± 0.04	0.92 ± 0.03	0.90 ± 0.05	0.87 ± 0.05	0.75 ± 0.06	0.71 ± 0.08 (queue jusqu'à 0.51)	(11)

OBSERVATION

Dans tous les cas où il y a deux taches on a noté toujours une tache de liaison plus claire et plus étroite. Les valeurs soulignées sont celles des taches bien marquées.

A<sub>2</sub> – Le Fe (III) a des valeurs de  $R_F$  supérieures à celles de Fe (II) jusqu'à 8 N, ce qui est probablement dû à une plus grande solubilité du sel ferrique.

L'obtention de taches doubles est peut être due à l'existence simultanée de deux sortes d'ions du fer.

A<sub>3</sub> – Le Ru présente des comètes avec les solutions 1 et 2 N, ce qui ne se vérifie pas aisément avec les autres solutions.

B<sub>1</sub> – Le Rh présente deux, et même trois taches, en solutions diluées. Avec la solution 1 N on note une tache bien marquée et une queue jusqu'à O. Avec les solutions 2 et 4 N les trois taches sont bien marquées.

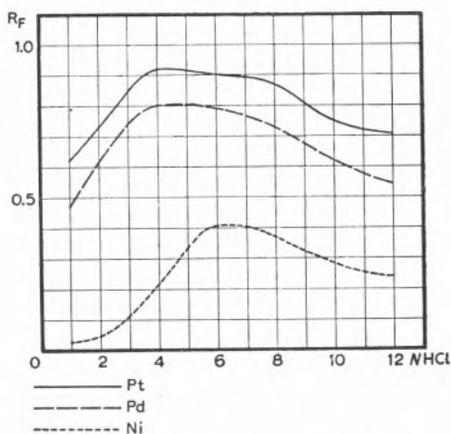


FIG. 19. Groupe VIII-C

Avec les solutions 6 à 12 N on observe seulement deux taches bien séparées l'une d'autre.

Dans tous les cas, la première tache, c'est-à-dire, celle de plus grand  $R_F$ , est la plus foncée, tandis que la troisième, quand elle existe, est toujours la plus faible.

B<sub>2</sub> – En comparant les courbes du rhodium et du ruthénium, on conclut que la séparation de ces deux éléments

est impossible dans les conditions de nos expériences.

B<sub>3</sub> – L'iridium peut être séparé du rhodium, et aussi du ruthénium, seulement dans les zones 9 à 12 N.

C<sub>1</sub> – Le nickel présente des taches identiques par la forme et les  $R_F$ , à celles du cobalt. Mais, contrairement au Co, les taches deviennent moins longues à mesure que l'acidité croît. Cependant dans la zone 10-12 N le  $R_F$  du Co croît brusquement, ce qui permet une belle séparation des deux éléments dans cette région.

C<sub>2</sub> – Le palladium présente des taches régulières dans toutes les zones, une bonne séparation du platine étant toujours possible, sauf dans la zone 12 N où le Pt donne une queue très étendue.

Cet élément peut se séparer du Rh et Ru dans toutes les zones étudiées. La séparation du Ir convient seulement dans la zone 1 à 8 N.

C<sub>3</sub> - Les taches de platine s'allongent avec l'acidité de la solution de telle façon qu'à 12 N la queue s'étend par 0.20 de R<sub>F</sub>.

La séparation du Rh et Ru est possible dans toutes les zones. La séparation de Ir convient dans la zone 1 à 10 N.

### CONCLUSIONS

Nous avons tracé sur chaque graphique les courbes de tous les éléments de chaque groupe du tableau périodique, dont nous avons déterminé *simultanément* les valeurs de R<sub>F</sub>. L'examen de ces courbes nous a permis de déterminer les meilleures conditions de séparation des éléments du même groupe, et d'obtenir des séparations qui avaient été impossibles avec les éluants étudiés jusqu'à aujourd'hui.

Les conclusions sur le U(IV) et sur les terres rares sont à signaler.

L'examen simultané des courbes peut nous donner des indications sur les séparations possibles entre éléments de groupes différents, mais nous devons nous rappeler toujours qu'il faut au moins une différence de 0.10 entre les valeurs des R<sub>F</sub>, pour que la séparation soit raisonnable. Si la différence est plus petite il peut arriver qu'on puisse parvenir à une séparation, mais il faudra essayer divers mélanges des éléments à séparer et tenter parfois la chromatographie descendante.

Nous avons signalé quelques séparations intéressantes entre éléments de groupes différents mais qui ont un grand intérêt analytique, tels que: nickel du cobalt, molybdène du rhénium, éléments de la famille du platine, etc. On pourrait en envisager beaucoup d'autres comme: Be-Al, Th-U, Sn-Sb, etc.

Nous avons signalé aussi beaucoup d'anomalies qu'on observe dans les courbes et quelques hypothèses sont faites pour tenter une explication. Toutefois seule une étude plus approfondie pourra éclaircir ces questions.

Beaucoup de séparations pas très nettes, mais qui deviendront peut-être possibles avec de légères variations de conditions ou de techniques, ont été indiquées.

### REMERCIEMENT

Nous rendons hommage à la mémoire de feu Mme I. Joliot Curie qui a permis la réalisation de ce travail dans l'Institut qu'elle a dirigé. Nous remercions M. G. Bouissières pour les facilités et conseils qu'il nous a donnés, et M. M. Lederer pour ses inestimables suggestions et critiques sans lesquelles ce travail n'aurait pas été réalisé.

## RÉSUMÉ

On détermine les valeurs de  $R_f$  de 79 éléments en utilisant la chromatographie ascendante sur papier et comme éluants des mélanges 1:1 de n-butanol et d'acide chlorhydrique 1, 2, 4, 6, 8, 10 et 12 N (les mélanges 1, 2 et 4 N donnent deux phases).

On trace les courbes de variation du  $R_f$  de chaque élément avec la concentration de l'acide.

On fait une critique des conditions plus favorables pour séparer les éléments d'un même groupe, et, parfois, de groupes différents.

On essaie d'expliquer certaines anomalies constatées.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Carvalho, R. G. et Lederer, H. — *Anal. Chim. Acta*, 13, 437 (1955).
- [2] Lederer, M. — *Anal. Chim. Acta*, 4, 629 (1950).
- [3] Feigl, F. — *Spot Tests* (vol. 1), Elsevier Amsterdam, 217 (1954).
- [4] Lederer, M. — *Anal. Chim. Acta*, 12, 146 (1955).

## DOSEAMENTO ESPECTROGRÁFICO DE ALGUNS LANTANÍDEOS

ALMEIDA, L. de, BARROS, M. I. de, e GRADE, M. R. S.

*Faculdade de Ciências de Lisboa e Fábrica de Material de Guerra  
de Braço de Prata  
Lisboa - Portugal*

Neste trabalho apresentamos uma série de resultados do doseamento espectrográfico de alguns lantanídeos (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Er) contidos num minério português. O processo adoptado consistiu em obter espectros de emissão na região do ultra-violeta com arco em corrente contínua. Como «spectroscopic buffer» ensaiou-se o carbonato de sódio, puro e seco, e óxido de mercúrio. O exame dos espectrogramas levou-nos a optar por este último. Em todos os ensaios usamos o ferro como «internal standard». Pelas medidas fotométricas das respectivas riscas espectrais foram traçados numerosos gráficos a partir dos quais se deduziram, por interpolação, as concentrações dos referidos lantanídeos no bloco total das terras raras do minério.

As terras raras denominadas hoje lantanídeos constituem um grupo de quinze elementos na gama dos números atómicos 57 a 71, e situados na terceira coluna do quadro de Mendelejeff.

Estas espécies químicas apresentam uma semelhança extraordinária nas suas propriedades químicas, facto este explicável por uma estreita analogia nas suas estruturas electrónicas. Por isso a sua detecção, separação e doseamento são ainda nos nossos dias, sérios problemas a enfrentar.

Alguns daqueles elementos podem ser reconhecidos pela sua cor, vantagem que os elementos incolores não auferem. Neste caso é a espectrografia um meio rápido, que nos permite efectuar com segurança a sua análise qualitativa.

De posse de um minério português contendo terras raras, extraíveis em bloco, surgiu o interesse de as conhecer o que nos obrigou a

seguir aquela técnica e ainda a determinar, após purificações convenientes, as suas percentagens na amostra ou seja, a levar a efeito a sua análise quantitativa.

Os métodos comuns de análise são, pelas razões estruturais apontadas, de muito pouca valia nestes elementos. Os métodos mais geralmente usados têm sido baseados em medições de susceptibilidade magnética, espectros de absorpção, raios X, arco e faísca, polarografia, cromatografia e radioquímico.

Sómente o cério e o európio podem ser individualmente determinados com relativa exactidão por processos de oxi-redução.

A espectrofotometria não é aplicável a lantanídeos incolores e a sua sensibilidade é muito reduzida quando haja sobreposição das bandas de absorpção de vários elementos.

A escolha do processo físico-químico a usar em qualquer doseamento dos lantanídeos é assim fundamentada na maior ou menor sensibilidade que se deseja e ainda limitada, quando se disponha, como é geralmente o caso, de deminutas quantidades daqueles elementos.

Por estes motivos e por nos ter sido possível dispor de uma instalação espectrográfica resolvemos estudar o nosso minério qualitativa e quantitativamente quanto ao conteúdo em terras raras seguindo a técnica espectrográfica no ultra-violeta.

Está ainda esta técnica numa fase inicial devido à complexidade destes espectros [1], o que dá origem a sérias dificuldades no seu aproveitamento ao doseamento destes elementos.

Um dos mais antigos trabalhos é atribuído a Selwood [2] que levou a efeito somente determinações semi-quantitativas.

Bauer [3], Hopkin e outros [4] conduziram ensaios quantitativos mas o seu principal erro era devido à fraca reprodutibilidade do arco em corrente contínua entre dois electrodos de carvão. Como sabemos, o aumento do número de ensaios reduz o erro estatístico, mas como foi provado por vários autores [5,6], conseguem-se melhores condições de reprodução do arco C.D. quando se use um elemento como «spectroscopic buffer» e um outro como padrão interno «internal standard».

O elemento considerado «spectroscopic buffer» deve possuir a propriedade de transportar o material a analisar à zona de descarga estabilizando rapidamente o arco.

Na verdade, pelas experiências de Bauer [3] e Azcona [5] concluiu-se que se deviam misturar os óxidos das terras raras com outros óxidos metálicos, cuja volatibilidade, à temperatura do electrodo, fosse maior do que a dos óxidos lantanídicos, com o fim de aumentar a concentração em vapor na zona de descarga, eliminando assim as destilações fraccionadas e, portanto, as oscilações.

São já numerosos os óxidos até hoje usados para tal fim tais como os óxidos de zircónio [4], de sódio [7], de magnésio [5], etc.

O emprego em espectrografia dum padrão interno é baseado no conhecimento de que flutuações na fonte e no processo fotográfico afectam igualmente a linha espectral escolhida do elemento a determinar e a linha de um elemento padrão, de modo que a razão das intensidades de um par de linhas é uma função sòmente da concentração do elemento a determinar.

Este conceito nem sempre é válido, quando elementos estranhos influenciem a análise espectrográfica [13], contudo ela pode adoptar-se se estes elementos se mantiverem constantes em todas as amostras e em reduzidas quantidades.

Além disso, sabemos que, por vezes, a técnica do «internal standard» em arco C. D. não é ainda suficiente para compensar as variações de excitação.

As principais dificuldades que surgem são os efeitos de destilação fraccionada, um dos mais difíceis de compensar, variações de temperatura no arco, forma dos electrodos, instabilidade do arco etc.

Para eliminar os efeitos de destilação fraccionada é exigida uma extraordinária semelhança nas propriedades de vaporização do padrão interno e do elemento em estudo.

Os efeitos adversos motivados pelas variações de temperatura de excitação podem ser diminuídos, ou mesmo eliminados, seleccionando um par de linhas espectrais com características de excitação semelhantes.

Estes pontos de vista são discutidos nalguns trabalhos recentes sobre espectrografia quantitativa, atribuídos a Fassel [8], Smith e Wiggins [1], Mc Clelland [9], Feldman [10], Kryuger e Shvangiradze [11].

Com um estudo prévio das condições a adoptar para uma boa eficiência do arco C. D. podemos com mais confiança abordar o doseamento das terras raras, empregando chapas fotográficas de grande sensibilidade, isto é, que nos revelem mudanças de enegrecimento para muito diminutas diferenças de concentração.

Foi Gerlach [12] o primeiro a estabelecer o método de pares de linhas homólogos, o que foi confirmado por outros [13].

O método consiste em realizar a análise por comparação interna, relacionando o enegrecimento de duas linhas do mesmo espectrograma, uma do elemento fundamental e outra de um padrão.

Breckpot estabeleceu a seguinte expressão para um sistema binário

$$\log \frac{I_1}{I_2} = k_1 + k_2 \log \frac{N_1}{N_2} \quad (a)$$

em que  $I_1$  e  $I_2$  são as intensidades de duas linhas homólogas,  $k_1$  e  $k_2$  duas constantes dependentes das condições experimentais e  $\frac{N_1}{N_2}$  a relação do número de átomos em presença.

Como se sabe cada placa impressionada, fixada e seca sofre um enegrecimento que depende da energia luminosa que tenha actuado a massa sensível. Para um ponto qualquer da placa, o enegrecimento vem expresso pela igualdade

$$S = \log \frac{I_0}{I}$$

em que  $I_0$  é a intensidade luminosa que atravessa a placa numa zona não impressionada e  $I$  a intensidade do feixe luminoso depois de atravessar a zona impressionada da placa.

Associando esta última expressão com (a) para um par de linhas espectrais obteremos a expressão:

$$(S_1 - S_2) \times \frac{1}{\gamma} = k_1 + k_2 \log \frac{N_1}{N_2} \quad (b)$$

que simplificando-se

$$(S_1 - S_2) = \Delta S = B \log K \quad (c)$$

onde  $B$  inclui o valor de todas as constantes daquela expressão.

Mas, como nas medições de enegrecimento se recorre em geral a efeitos fotoeléctricos e neles se observa uma proporcionalidade entre o desvio galvanométrico e a intensidade luminosa do feixe que incide na zona sensível da célula, se deduz que

$$(S_1 - S_2) = \Delta S = \log \frac{d_1}{d_2}$$

equação esta, que nos permite obter o valor  $S$  em função da concentração por medições galvanométricas, quando ambas as linhas possuam comprimentos de onda suficientemente próximos.

Da expressão (c) se conclue que serão rectas os diagramas estabelecidos, tomando como eixos coordenados a diferença de enegrecimento e os logaritmos das concentrações, que podem vir expressas em g%.

Se repetirmos todas as operações, variando somente a concentração da amostra num dado elemento, obteremos diferentes valores de  $\Delta S$  que, ao manter-se a proporcionalidade entre a energia luminosa

e o enegrecimento definem uma recta no sistema de eixos coordenados: abcissas  $\log S$  e ordenadas  $\log K\%$ .

As quantidades de um elemento em amostras desconhecidas são obtidas facilmente por interpolação no gráfico mencionado.

No presente trabalho apresentamos os resultados obtidos no decurso de uma análise espectrográfica de um conjunto de terras raras existentes num minério português.

A fase química deste trabalho, isto é, a extracção do bloco das terras raras, foi executado no Laboratório de Radioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa, Centro de Estudos de Energia Nuclear e a fase espectrográfica completamente conduzida no Laboratório de Química da Fábrica de Material de Guerra de Braço de Prata.

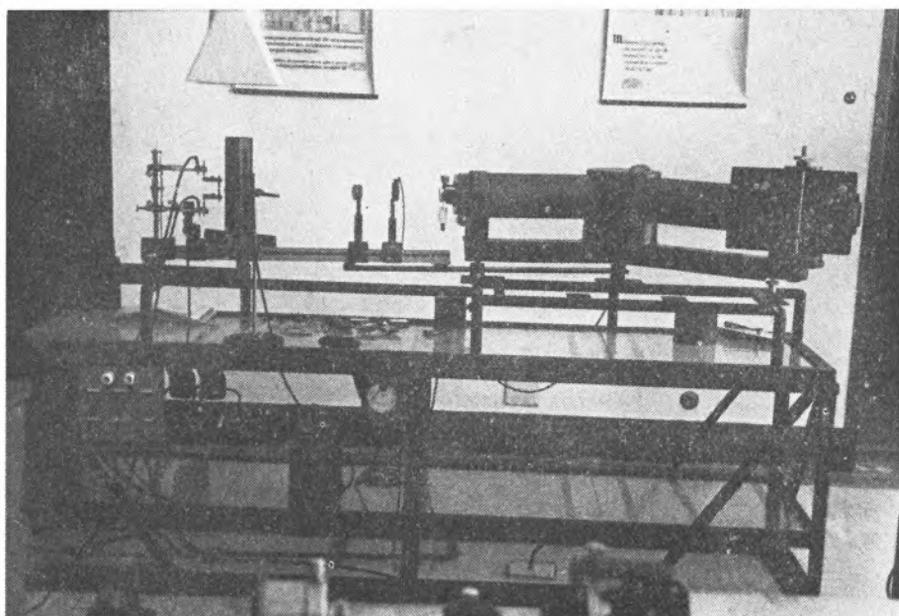


FIG. 1

#### PARTE EXPERIMENTAL

*Material.* — O espectrografo usado foi o «Espectrografo de Quartzo Zeiss Qu 24» modelo de 1939 (Fig. 1).

Na observação dos espectrogramas e medição da densidade de enegrecimento das riscas usámos respectivamente o «Projector de Espectros Zeiss 61190» modelo de 1939, (Fig. 2), e o Fotómetro Zeiss 61831» (Fig. 3).

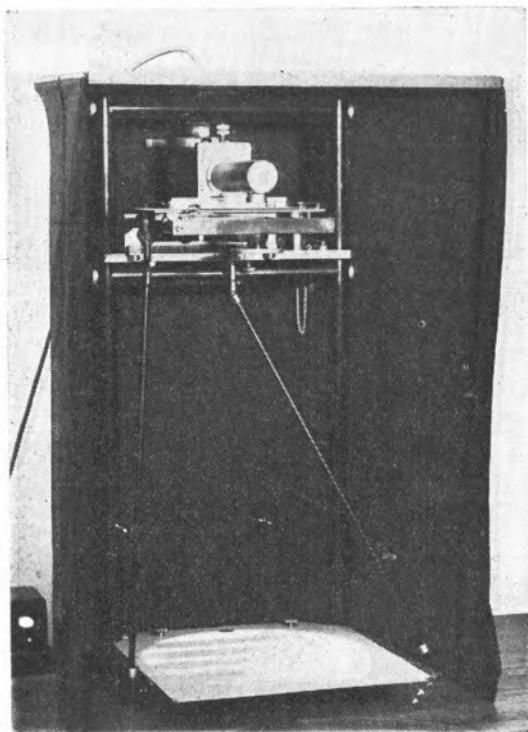


FIG. 2

Na obtenção dos espectrogramas utilizámos chapas fotográficas «Guilleminot Spectroguil».

Com o fim de prepararmos padrões espectrográficos foi empregada uma balança «Sartorius» com a sensibilidade de décimos de miligrama.

Todos os reagentes usados eram de proviniência Merck, pró-análise.

Nos padrões empregámos sulfato de cério cristalizado com quatro moléculas de água e óxidos de lantâneo, samário, érbio, térbio e európio, espectrograficamente puros.

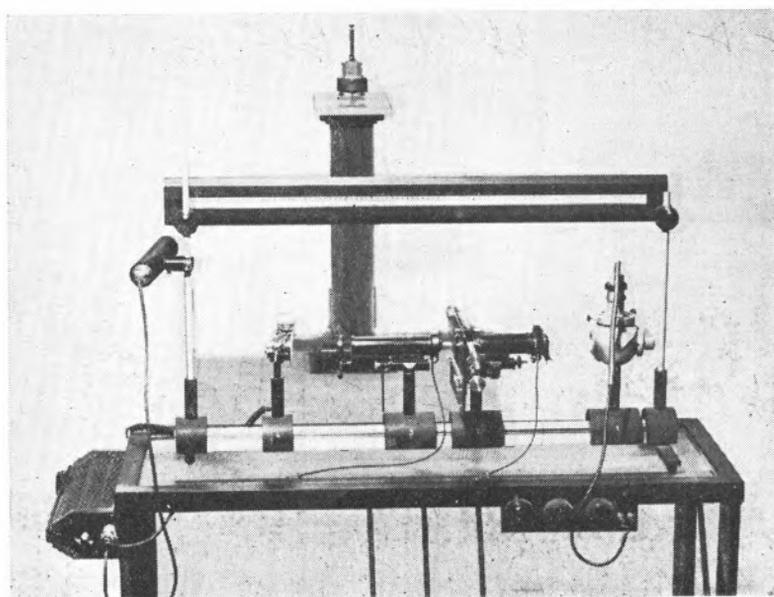
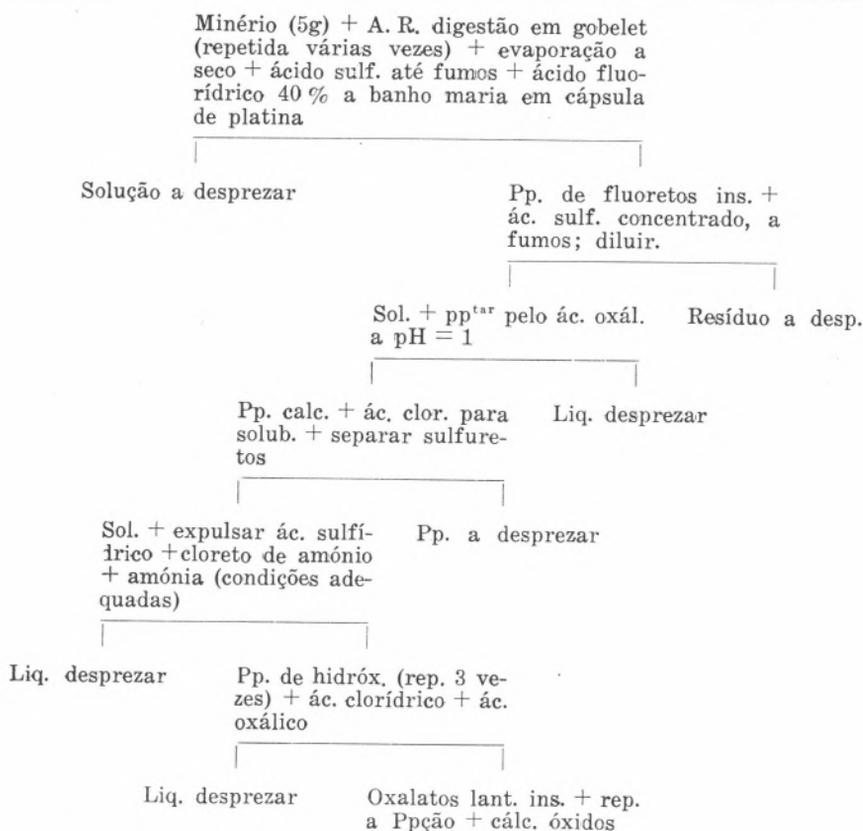


FIG. 3

*Extracção dos Lantanídeos.* — O material de que partimos era proveniente de Angola e consistia numa terra castanha escura bastante densa. Submetida à análise qualitativa, verificámos conter muitos elementos além das terras raras.

Estas últimas foram extraídas segundo o esquema que constitue a Tabela I.

TABELA I

*Tratamento para a extracção dos lantanídeos*

*Análise espectrográfica qualitativa.* — De posse das amostras de lantanídeos extraídas do minério misturámo-las com óxidos de ferro III na proporção de 3%, adoptando-se o ferro como «internal standard», elemento já preferido por outros autores [10].

Com 0,02 g desta mistura enchemos a cratera do electrodo positivo, estabelecendo-se o arco com um tempo mínimo de volatilização completa da substância: 5 minutos.

O cliché, espectrograma n.º 1, foi obtido dispondo os espectros pela ordem indicada na Tabela II.

TABELA II

Posição do chassi	Espectro	Tempo
3	Escala	30 s.
3	Carvão	5 min.
4	Amostra	5 min.
5	Ferro	1 min.
6	Escala	30 s.

As outras condições de trabalho estão contidas na Tabela III que se segue:

TABELA III

*Condições de trabalho*


---

Espécie de corrente — contínua
Tensão na linha — 220 V
Intensidade normal de corrente — 5 A
Resistência em série com o arco — 100 $\Omega$
Classe de electrodos — grafite muito pura (12 H. S. graphite rods F1100, 5,7 mm de diâmetro, Johnson Matthey - Londres)
Diâmetro dos electrodos — 5,7 mm
Distância da lente condensadora de quartzo à fenda — 63 cm
Distância dos electrodos à lente — 9,5 cm
Distância entre os electrodos — 3 mm
Fenda do colimador — 0,2 cm
Diafragma — 1/30
Sector — 25 %
Diafragma auxiliar — 0,5
Tempo de excitação até volatilização completa da substância — 4 a 6 min
Poder dispersivo do aparelho — 2.000 a 5.000 A

---

A chapa foi então revelada, fixada, lavada e seca. O revelador usado consistiu em duas soluções:

Solução A — metol — 4 g  
 hidroquinona — 10 g  
 metabissulfito de potássio — 30 g  
 brometo de potássio — 2 g  
 água destilada — 1 litro

Solução B — Carbonato de potássio — 100 g  
 Água destilada — 1 litro

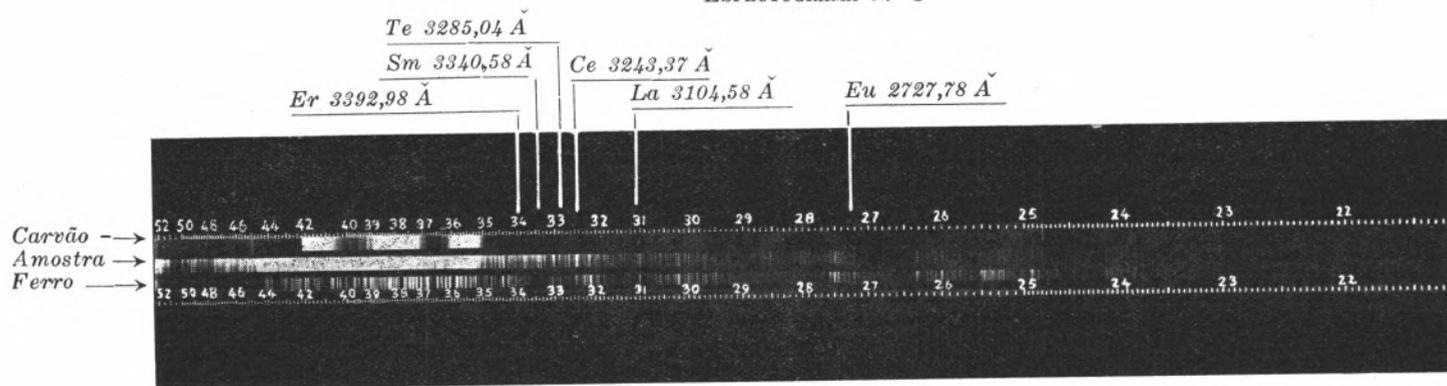
Misturámos estas duas soluções com água destilada na proporção de 1:1:2 e nela mergulhamos a chapa durante 4 minutos à temperatura de 20°C. A lavagem foi cuidadosa e por fim a chapa foi passada por água destilada para evitar manchas de sal e a secagem efectuou-se numa atmosfera isenta de poeiras, à temperatura ambiente.

O espectrograma n.º 1 foi observado no já referido projector de espectros o que nos permitiu obter uma grande ampliação do negativo. O exame cuidadoso dos comprimentos de onda das riscas e o auxílio de tabelas (15, 16, 17), permitiu-nos concluir da existência dos elementos que constam da tabela IV.

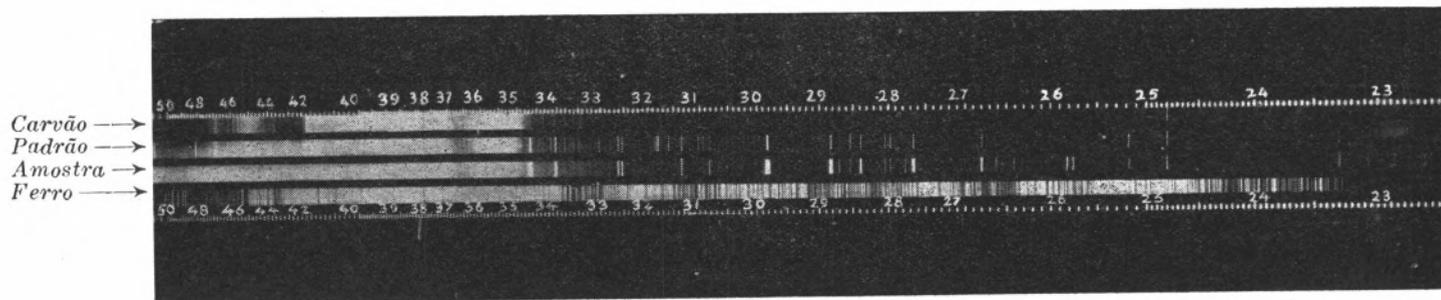
TABELA IV

N.º atómico	Elemento	$\lambda$ (Å)	N.º atómico	Elemento	$\lambda$ (Å)
57	Lantâneo	3104,58	63	Európio	2727,78
		3245,12			2813,95
		3265,65			2820,77
		3337,48			2906,67
		3344,58			3213,74
58	Cério	3201,71	65	Térbio	3199,56
		3218,94			3280,28
		3221,17			3285,04
		3227,12			3324,40
		3231,24			3349,42
		3236,74			3312,42
62	Samário	3243,37	68	Érbio	3372,75
		3211,75			3392,98
		3254,37			3199,91
		3310,65			3349,40
		3340,58			3371,45
		3365,86			2714,70
		3402,46			2802,10
73	Tântalo	90	Tório	2837,29	
				3000,50	

ESPECTROGRAMA N.º 1



ESPECTROGRAMA N.º 2



*Análise espectrográfica quantitativa.* — A fim de resolver quantitativamente o nosso problema tornou-se necessário preparar padrões das terras raras. Para isso pesamos quantidades diferentes de cada lantanídeo, e misturamo-lo com óxido de ferro em quantidade constante (3% em ferro), seguindo-se a diluição com o «spectroscopic buffer» de modo a obter uma percentagem conhecida no elemento lantanídico considerado.

Uma primeira série de experiências foram conduzidas com o lantânio usando como «spectroscopic buffer» o carbonato de sódio puro e seco. A observação dos espectrogramas obtidos revelou-nos sobreposição das riscas do sódio sobre alguma das melhores do lantânio e absorpção das restantes, como se vê no espectrograma n.º 2, o que nos levou a pôr de parte este diluente.

Resolvemos então usar o óxido de mercúrio já anteriormente experimentado pelo Prof. Azcona [5], em vez do carbonato de sódio.

Preparados os padrões de determinadas concentrações segundo uma escala de valores estabelecidos, pesamos 0,0200 g de cada um, bem como da amostra, os quais foram, em seguida, colocados cuidadosamente nas crateras dos electrodos positivos.

Devido à rápida volatilização do óxido de mercúrio verificava-se numa fase inicial do arco, a perda de uma parte da substância sólida, o que originava erros. Para evitar esse inconveniente, usamos a laca «Cement Tolmer's» em solução acetónica a 2%; duas gotas desta solução eram suficientes para fixar as amostras nas crateras, após secagem conveniente sob lampada de infra-vermelho.

*Lantânio.* — A determinação quantitativa do lantânio na nossa amostra foi levada a efeito preparando-se padrões de concentração crescente de 0,5 a 5% em lantânio. Depois de a chapa revelada nas condições já mencionadas na análise qualitativa foram obtidos ao fotómetro os valores de enegrecimento que se encontram na tabela V.

Com estes valores traçamos a curva de enegrecimento marcando, em ordenadas, a série de logaritmos da concentração do elemento em estudo e, em abcissas, os valores do enegrecimento ( $\log S$ ). O valor de  $\log S$  para a amostra dar-nos-á imediatamente a concentração do elemento.

Cada ponto marcado no gráfico corresponde à média de quatro determinações. Dele se deduz a percentagem do lantânio na amostra: 8,44%.

TABELA V  
Doseamento fotométrico do lantâneo  
lantâneo — 3344,50A°  
ferro — 3305,97A°

K % (lant. %)	log K	Valores fotométricos médios do lantâneo	Valores fotométricos médios do ferro	$S = \frac{\text{ferro}}{\text{lant.}}$	log S
0,5	-0,3010	34,0	11,0	0,324	-0,4995
1,0	0,0000	18,0	10,0	0,550	-0,2596
2,5	0,3978	11,0	11,0	1,000	0,0000
Amostra	0,9250	3,0	8,0	2,660	0,4248
4,0	0,6020	8,0	12,0	1,500	0,1760
5,0	0,6989	4,0	8,0	2,000	0,3010

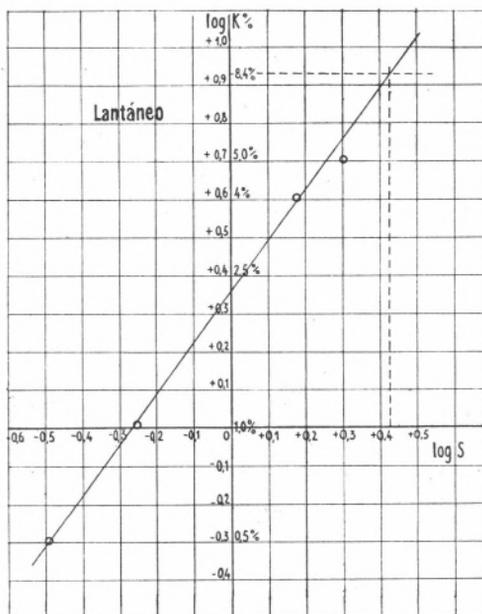


GRÁFICO 1

*Samário.* — Para o doseamento deste elemento também foram preparados padrões de 0,5 a 5% em samário, tendo-se adicionado o óxido de ferro e óxido de mercúrio já referidos. Os resultados obtidos constam da tabela VI.

TABELA VI

*Doseamento fotométrico do samário*

samário — 3216,83A°

ferro — 3217,38A°

K% (samário %)	log K%	Valores fotométricos médios do samário	Valores fotométricos médios do ferro	$S = \frac{\text{ferro}}{\text{samár.}}$	log S
0,5	-0,3010	33,0	18,0	0,545	-0,2636
1,0	0,0000	29,0	20,0	0,689	-0,1618
2,5	0,3979	11,0	12,0	0,090	0,0374
Amostra	0,2140	7,0	6,0	0,857	0,0670
4,0	0,6020	11,0	13,0	1,180	0,0718
5,0	0,6989	9,0	12,0	1,330	0,1236

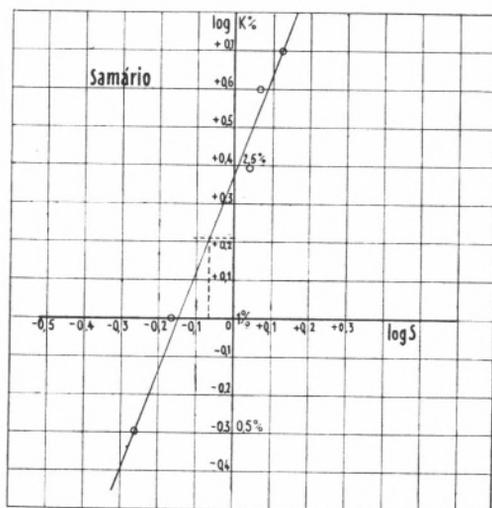


GRÁFICO 2

Com estes valores traçamos a curva de enegrecimento do qual se conclui ser de 1,64% a percentagem de samário na amostra.

*Európio.* — A fim de dosear o európio na nossa amostra foram preparados padrões com concentrações em európio de 0,5 a 5% e contendo os elementos já referidos como «spectroscopic buffer» e

«internal standard». O exame da tabela VII e do gráfico 3 mostram que a concentração real do európio na amostra está um tanto longe do nosso padrão mais diluído. Por este motivo fomos obrigados a

TABELA VII  
Doseamento fotométrico n.º 1 do európio  
európio — 2727,78A°  
ferro — 2719,42A°

K% (európio %)	log K %	Valores fotométricos médios do európio	Valores fotométricos médios do ferro	$S = \frac{\text{ferro}}{\text{európ.}}$	log S
0,5	-0,3010	165,0	143,0	0,866	-0,0650
1,0	0,0000	120,0	131,0	1,091	0,0378
2,5	0,3979	90,0	101,0	1,120	0,0492
Amostra	-1,3900	135,0	75,0	0,550	-0,2596
4,0	0,6020	75,0	92,0	1,220	0,0863
5,0	0,6989	98,0	115,0	1,180	0,0718

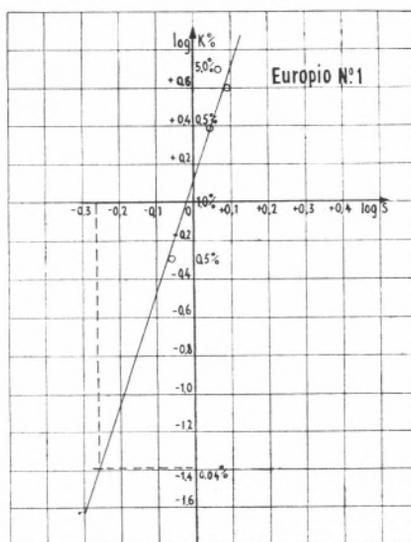


GRÁFICO 3

preparar padrões mais diluídos. Os resultados obtidos neste caso constam da tabela VIII e gráfico 4.

O valor da concentração em európio obtida de 0,245%.

TABELA VIII  
 Doseamento fotométrico n.º 2 do európio  
 európio — 2727,78A°  
 ferro — 2724,95A°

K% (európio %)	log K	Valores fotométricos médios do európio	Valores fotométricos médios do ferro	$S = \frac{\text{ferro}}{\text{európio}}$	log S
0,025	-1,6020	79,0	21,0	0,265	-0,5770
0,050	-1,3010	55,0	15,0	0,273	-0,4776
0,500	-0,3010	48,0	16,0	0,333	-0,4497
Amostra	-0,6100	29,0	10,0	0,345	-0,4634
1,000	0,0000	28,0	11,0	0,392	-0,4067
2,500	0,3979	20,0	12,0	0,600	-0,2218

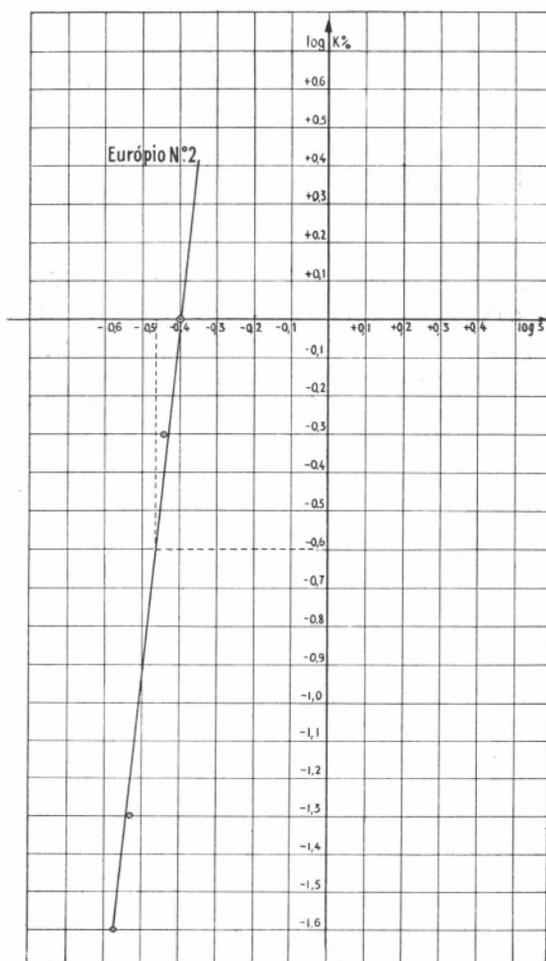


GRÁFICO 4

*Érbio.* — O doseamento deste elemento na nossa amostra foi efectuado em condições análogas às usadas anteriormente sendo medidas fotométricamente as riscas 3372,77A° do érbio e a 3387,41A° do ferro. Dos valores fotométricos e da respectiva curva obteve-se uma percentagem de 0,10% deste elemento.

*Térbio.* — A fim de dosearmos o térbio preparamos padrões de 0,5 a 5 % em térbio, adicionando-se também as outras substâncias já mencionadas. Os resultados obtidos vêm expressos na tabela IX e no gráfico 5.

TABELA IX  
Doseamento fotométrico n.º 1 do térbio  
térbio — 3199,56A°  
ferro — 3200,47A°

K% (térbio %)	log K	Valores fotométricos médios do térbio	Valores fotométricos médios do ferro	$S = \frac{\text{ferro}}{\text{térbio}}$	log S
0,5	-0.3010	118,5	70,0	0,590	-0,2290
1,0	0,0000	98,0	68,0	0,693	-0,1593
2,5	0,3979	65,0	58,0	0,892	-0,0497
Amostra	1,3080	17,0	30,0	1,760	0,2455
4,0	0,6020	63,0	65,0	1,031	0,0128
5,0	0,6989	44,0	55,0	1,195	0,0773

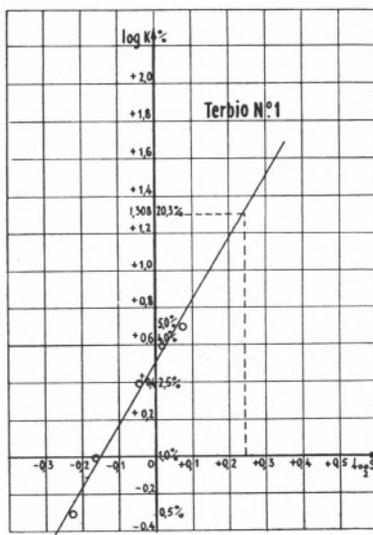


GRÁFICO 5

Por este último concluímos ser a percentagem do térbio na amostra nitidamente afastada do padrão de maior concentração. Fomos levados então a usar a amostra mais diluída, em virtude de não possuir maior quantidade de térbio espectrograficamente puro, para preparar padrões mais concentrados. Novo espectrograma foi obtido nestas condições e da tabela X e gráfico 6 se conclue que a verdadeira percentagem do térbio na amostra é de 25,24%.

TABELA X

Doseamento fotométrico n.º 2 do térbio

térbio — 3280,28A°

ferro — 3282,26A°

K% (térbio %)	log K	Valores fotométricos médios do térbio	Valores fotométricos médios do ferro	$S = \frac{\text{ferro}}{\text{térbio}}$	log S
0,5	-0,3010	101,0	40,0	0,390	-0,4089
1,0	0,0000	101,0	49,0	0,485	-0,3163
2,5	0,3979	54,0	31,0	0,584	-0,2351
Amostra	0,8000	42,0	22,0	0,730	-0,1367
4,0	0,6020	47,0	30,0	0,638	-0,1952
5,0	0,6989	36,0	25,0	0,694	-0,1590

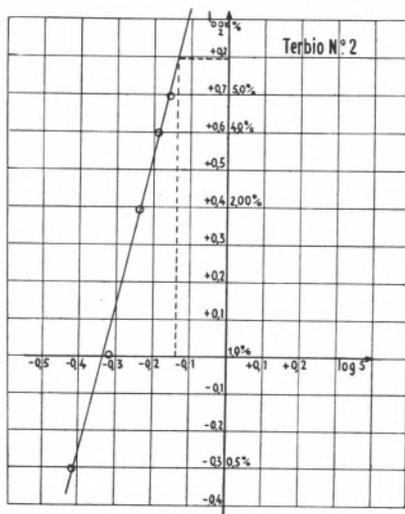


GRÁFICO 6

*Cério.* — A determinação da percentagem de cério também exigiu uma diluição prévia da amostra e emprego de padrões mais concentrados neste elemento: 2,5 a 10%.

As riscas usadas neste doseamento foram de 2696,06A° para o cério e 2699,10A° para o ferro; a percentagem obtida foi de 64,0%.

*Conclusões.* — Os resultados, aliás extraídos dos gráficos mostram-nos a possibilidade de dosearmos muito pequenas quantidades de terras raras no minério, além de nos terem revelado que, na amostra do mesmo extraída, existe uma percentagem em térbio, que dá uma certa valia ao dito minério. O doseamento do cério foi levada a efeito por este processo espectrográfico na intenção de o compararmos com o método analítico-gravimétrico com o qual provamos estar em perfeita concordância. Resumindo os resultados obtidos temos o quadro;

#### PERCENTAGENS

Elemento	Na amostra de terras raras ext. do minério	No minério
Lantâneo .....	8,44	0,372
Cério .....	64,00	2,822
Samário .....	1,63	0,071
Európio .....	0,24	0,010
Térbio .....	25,24	1,113
Érbio .....	0,10	0,004
Impurezas .....	0,35	
	100,00	

*Agradecimento* — Cumprê-nos agradecer à Ex.<sup>ma</sup> Sr.<sup>a</sup> Directora do C. E. E. N., Prof. Branca Edmée Marques pelas facilidades concedidas na realização da fase química deste trabalho e ainda por nos ter cedido uma porção do referido minério, e ao Ex.<sup>mo</sup> Sr. Director da Fábrica de Material de Guerra, Ten-cor. Carlos Alves de Sousa por nos ter autorizado a realização deste trabalho.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Smith, D. M. e Wiggins, G. M. — *Analyst*, 74, 95 (1949).
- [2] Selwood — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 2, 93 (1930).
- [3] Bauer — *Zeits. Anorg. Allgem. Ed.*, 221, 209 (1935).
- [4] Hopkins — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 184 (1938).
- [5] Azcona, J. L. — *Bol. Inst. Geol. y Min. España*, (3), 15, 270 (1941).  
Azcona, J. L. — *Anales de la Real Soc. Espanhola Fis. Quim.*, 36, 72 (1940).  
Azcona, J. L. — *Anales de la Real Soc. Espanhola Fis. Quim.*, 36, 154 (1940).  
Azcona, J. L. — *Anales de la Real Soc. Espanhola Fis. Quim.*, 37, 84 (1941).  
Azcona, J. L. — *Anales de la Real Soc. Espanhola Fis. Quim.*, 37, 30 (1941).  
Azcona, J. L. — *Anales de la Real Soc. Espanhola Fis. Quim.*, 38, 265 (1942).
- [6] Fassel, V. A. e Wilhelm, H. A. — *J. Opt. Soc. Am.*, 38, 518 (1948).
- [7] Rubies, S. P. de e Aguado, J. G. — *Anales de la Soc. Esp. Fis. Quim.*, 33, 549 (1935).
- [9] McClelland, J. A. C. — *Analyst*, 74, 529 (1949).  
McClelland, J. A. C. — *Analyst*, 75, 392 (1950).
- [10] Feldman, Cyrus — *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3841 (1949).
- [11] Kiryuger e Shvangiradze — *Zhur. Anal. Khim*, 9, 11-21 (1951).  
Kiryuger e Shvangiradze — *C. A.*, 48, 6908 (1954).
- [12] Gerlach, W. — *Die Chemische Emissionsspektralanalyse*, Leipzig, Tomo I e II (1930, 1933).
- [13] Fast, E. e Nielson, J. R. — *J. Opt. Soc. Am.*, 37, 614 (1947).
- [14] Scott, W. W. — *Standard Methods of Chemical Analysis*, Vol. I, Van Nostrand (1939).
- [15] Azcona, J. L. de — *Atlas de lineas ultimas con excitacion por arco* (1941).
- [16] Lowe, Fritz — *Atlas der analysen-linien der wichtigsten elemente*. Dresden und Leipzig (1936).
- [17] Gerlach, W. e Riedl, Else — *Die Chemische emissions spektralanalyse*, III Teil Tabellen Zr qualitativen analyse (1936).



## UNE MÉTHODE DE DISTRIBUTION SUR PAPIER POUR L'ANALYSE DE COLORANTS ALIMENTAIRES

NETTO, I.

*Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos*  
Lisbonne - Portugal

Les techniques qui ont pour but la caractérisation des colorants organiques synthétiques employés dans les denrées alimentaires présentent, quelquefois, des difficultés sérieuses dans l'analyse de mélanges de ces colorants, surtout quand ils se trouvent déjà incorporés dans les aliments.

Ces difficultés ont mérité une étude sérieuse dans les laboratoires portugais chargés de la répression des fraudes. Avec les soins relatifs à l'innocuité des produits, elles ont influencé la législation sur la coloration artificielle des aliments, actuellement en vigueur au Portugal [1] et publiée en 1946.

Dans les études préliminaires réalisées avec notre collaboration et visant le choix des colorants organiques synthétiques à autoriser, on a eu la préoccupation de choisir entre ceux qui étaient indiqués alors, comme présumés sans danger, un petit nombre qui non seulement nous donnerait les diverses couleurs nécessaires pour la coloration artificielle des produits alimentaires où leur interdiction n'est pas justifiée, mais aussi qui rendraient plus facile la sûre caractérisation de ses composants et la séparation des colorants étrangers à ces groupes, par des techniques déjà connues et appropriées.

Le groupe précité des colorants organiques synthétiques permis a été formé par les colorants suivants:

- Rouge n.º 1 (Ponceau 3 R)
- Rouge n.º 2 (Amarante)
- Jaunes n.ºs 1 et 2 (Jaune naphthol S)
- Jaune n.º 5 (Tartrazine)
- Vert n.º 1 (Vert de Guinée B) et
- Bleu n.º 2 (Indigotine),

tous les autres étant interdits.

La séparation analytique de ces colorants permis, quand ils se trouvent mélangés, est faite par des techniques officiellement préconisées par l'«Association of Official Agricultural Chemists» [2] parce que tous appartiennent au groupe plus nombreux, de ceux qui sont autorisés aux E. U. A. Par la caractérisation des colorants cités et autorisés et pour leur séparation de ceux qui sont interdits, il y a aussi, entre autres, les méthodes de la même Association.

Les méthodes que nous avons étudiées pour les analyses de répression des fraudes, au Portugal, relatives à la coloration artificielle des produits alimentaires, avec des colorants organiques synthétiques, sont fondées sur les procédés indiqués et elles ont été adoptées officiellement en 1952 [3] par la Commission Technique des Méthodes Chimico-Analytiques.

La réalisation de ces analyses oblige cependant l'analyste à manipuler des quantités appréciables d'alcool amylique, ce qui rend ce travail ennuyeux et gênant, à cause des précautions qu'on doit prendre, sans oublier aussi non plus leur coût élevé.

Nous avons donc continué l'étude du problème en cherchant à le résoudre par d'autres moyens.

Des méthodes chromatographiques étaient, sur ces entrefaites, utilisées pour l'analyse de colorants organiques synthétiques. Edgar Lederer et Michael Lederer [4] [5] citent, entre autres, les travaux de Williams, effectués en 1946, pour la détermination de la pureté de quelques-uns de ces produits et ceux de Galmarini et Denlofen, réalisés, en 1947, pour la séparation des isomères. En 1948, Ruiz, Chovin et Moureu indiquent [6] une méthode chromatographique sur colonne d'alumine concernant les colorants organiques synthétiques autorisés en France pour les denrées alimentaires. La caractérisation d'hydroxyanthraquinones par la chromatographie sur papier, employant comme solvant l'alcool méthylique saturé d'éther de pétrole est effectuée en 1950 par Shibata, Takito et Tanaka [7]. En 1951, Zaha a aussi étudié par chromatographie sur papier les valeurs du Rf de plusieurs colorants organiques synthétiques pour certains solvants organiques comme l'éthanol, l'isobuthanol, l'acide butyrique, l'acide isobutyrique et l'éthylène-glycol. Avec des mélanges, acétique et ammoniacal, des alcools, butyrique normal et éthylique, Seris [8] a étudié par le même processus, en 1952, la caractérisation de colorants organiques synthétiques utilisés en France pour la coloration des aliments. La même année, Tilden [9] [10] commence aussi l'étude de méthodes de caractérisation de colorants semblables employés aux

E. U. A., établissant, par chromatographie de partage ascendante, sur papier, les valeurs de Rf de 27 solvants formés par des mélanges organiques.

En étudiant le comportement chromatographique des colorants synthétiques, déjà indiqués et autorisés au Portugal pour la coloration des produits alimentaires, nous avons constaté la possibilité de les séparer et caractériser convenablement par absorption descendante sur papier, en employant comme solvant l'acide chlorhydrique dilué. La méthode que nous avons établie après une longue expérimentation s'est montrée sélective, donnant des résultats toujours identiques et ayant un mode opératoire facile et rapide.

### *Méthode*

#### APPAREILLAGE

Enceinte étanche pour chromatographie descendante.

Pipettes capillaires de 0.01 ml.

Etuve de dessiccation à 100° C.

Lampe d'analyse à la lumière de Wood (2800 Å à 4200 Å).

Papier Whatman n.° 1, pour chromatographie, coupé en rectangles pouvant être mis dans la cuve de l'enceinte étanche pour chromatographie par partition descendante sur un parcours de 35 cm.

### *Réactifs*

Acide chlorhydrique N.

Ammoniaque.

### *Mode Opératoire*

On dissout le colorant ou le mélange de colorants à analyser à raison de 0,01 g. par 10 ml d'eau distillée.

Avec une pipette capillaire on verse 0,01 ml de la solution sur une feuille rectangulaire de papier chromatographique de façon à former une tache circulaire située à 35 cm. de l'extrémité inférieure de la feuille, quand celle-ci est suspendue sur la cuve.

Quand on étudie plusieurs problèmes en même temps, les taches correspondantes à chacun d'eux sont placées à la même hauteur et

éloignées les unes des autres d'au moins 3 cm, en comptant à partir des bords des taches et dans le sens de la largeur de la feuille rectangulaire.

On sèche le papier dans l'étuve de dessiccation à 100° C. pendant 5 minutes et on le place dans l'enceinte pour chromatographie pour le saturer d'eau.

Douze heures après, on procède à la séparation chromatographique descendante, à l'aide de l'acide chorhydrique N, à une température entre 17° et 23° C et pour un déplacement total du front du solvant de 35 cm mesurés à partir de la position initiale des centres des taches.

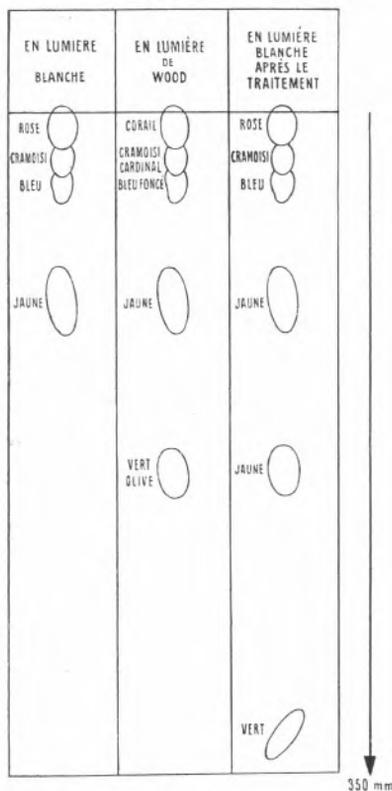


FIG. 1

Pour obtenir l'humidité nécessaire, dans l'enceinte, il suffit d'un cristalliseur posé sur le fond et contenant de l'eau distillée.

On laisse sécher le chromatogramme à la température de l'air ambiant et on l'examine, sans autre traitement, d'abord en lumière blanche et après en lumière de Wood.

En lumière blanche sont visibles, par ordre croissant d'écartement dans la séparation, les spots (taches) des colorants organiques synthétiques suivants, autorisés au Portugal dans les produits alimentaires: rouge n.° 1, rouge n.° 2, bleu n.° 2 et jaune n.° 5.

En lumière de Wood on voit avec fluorescence caractéristique, non seulement les spots des colorants déjà cités, mais encore celui des jaunes n.° 1 ou n.° 2, situé après celui du jaune n.° 5.

Après, on expose à l'action des vapeurs d'ammoniaque toute la bande du chromatogramme comprise entre le niveau où l'on observa le spot des jaunes n.° 1 ou n.° 2 en lumière de Wood et son extrémité inférieure. Le spot de ces colorants est alors visible en lumière blanche et, en faisant passer un courant d'air sur le papier, on voit apparaître celui du vert n.° 1 aussitôt après.

Les couleurs en lumière blanche et en lumière de Wood, aussi bien que les valeurs du Rf, référées aux points de plus grande intensité de coloration des spots, sont :

COLORANTS		Caractéristiques des spots			
		Couleur en lumière blanche		Fluorescence en lumière de Wood	Rf
		Avant les traitements	Après les traitements		
Désignation	N.° de color index				
Rouge n.° 1 (Ponceau 3R) .....	80	Rose	—	Corail	0,035 ± 0,013
Rouge n.° 2 (Amaranthe) .....	184	Cramoisi	—	Cramoisi cardinal	0,069 ± 0,013
Bleu n.° 2 (Indigotine) .....	1180	Bleu	—	Bleu foncé	0,111 ± 0,024
Jaune n.° 5 (Tartrazine) .....	640	Jaune	—	Jaune	0,331 ± 0,053
Jaune n.° 1 (Jaune naphthol S)	10	Aucune	Jaune	Vert olive	0,569 ± 0,039
Vert n.° 1 (Vert de Guinée B)	666	Aucune	Vert	Aucune	0,840 ± 0,063

Dans les colorants, ou leurs mélanges, déjà dissous dans une concentration inconnue, comme il arrive quand on les extrait des produits alimentaires où ils se trouvent incorporés, on procède à un essai préliminaire pour la simple détection des colorants présumés présents. La caractérisation définitive sera faite après, en augmentant la tache initiale jusqu'à ce qu'on parvienne à une coloration identique à celle d'une autre obtenue à partir d'une solution témoin préparée dans les conditions de la méthode avec des colorants types correspondant à ceux qui sont indiqués par l'essai préliminaire. On peut aussi essayer de résoudre le problème, dans les conditions de la méthode, après évaporation complète sans recourir à l'essai préliminaire.

#### Résultats et discussions

La méthode a été étudiée dans son application aux colorants organiques synthétiques autorisés au Portugal pour colorer les denrées alimentaires. Quant au jaune naphthol S on a seulement étudié le sel de sodium (jaune n.° 1).

On a premièrement obtenu 5 chromatogrammes relatifs à chacun de ces colorants fournis par divers fabricants. Les taches ont révélé les couleurs indiquées dans la description de la méthode, aussi bien en lumière blanche qu'en lumière de Wood. Les valeurs respectives du Rf sont:

COLORANTS	FABRICANTS	Valeurs du Rf				
		Chromatogrammes				
		1.°	2.°	3.°	4.°	5.°
Rouge n.° 1 (Ponceau 3R)	Atlas C. <sup>a</sup> .....	0,034	0,035	0,034	0,036	0,035
	Flora .....	0,037	0,037	0,034	0,034	0,035
	H. Kohnstamm & C. <sup>a</sup> ....	0,034	0,037	0,037	0,034	0,034
	Warner-Jenkinson .....	0,031	0,040	0,040	0,034	0,038
Rouge n.° 2 (Amaranthe)	A. Boake Roberts .....	0,069	0,069	0,063	0,068	0,063
	Chemische Fabrick Naarden .....	0,066	0,066	0,066	0,068	0,069
	Dragoco Holzminden ....	0,068	0,071	0,063	0,063	0,063
	H. Kohnstamm & C. <sup>a</sup> ....	0,074	0,077	0,077	0,077	0,075
	Warner-Jenkinson .....	0,077	0,077	0,071	0,074	0,077
Bleu n.° 2 (Indigotine)	Dragoco Holzminden ....	0,103	0,099	0,100	0,104	0,100
	H. Kohnstamm & C. <sup>a</sup> ....	0,111	0,111	0,114	0,112	0,111
	Warner-Jenkinson .....	0,131	0,131	0,131	0,125	0,130
Jaune n.° 5 (Tartrazine)	Dragoco Holzminden ....	0,331	0,331	0,334	0,334	0,331
	A. Boake Roberts .....	0,328	0,334	0,331	0,340	0,340
	Warner-Jenkinson .....	0,337	0,331	0,337	0,337	0,334
Jaune n.° 1 (Jaune naphthol S)	Dragoco Holzminden ....	0,560	0,574	0,571	0,568	0,560
	H. Kohnstamm & C. <sup>a</sup> ....	0,534	0,557	0,557	0,568	0,540
Vert n.° 1 (Vert de Guinée B)	H. Kohnstamm & C. <sup>a</sup> ....	0,811	0,834	0,843	0,860	0,845
	Warner-Jenkinson .....	0,791	0,826	0,843	0,836	0,844

Dans cinq chromatogrammes de mélanges des mêmes colorants, fournis par divers fabricants, les spots se sont séparés avec les valeurs suivantes du Rf, confirmant les respectives couleurs observées aussi bien en lumière blanche qu'en lumière de Wood.

FABRICANTS	MÉLANGES DE COLORANTS	Valeurs du Rf				
		Chromatogrammes				
		1.°	2.°	3.°	4.°	5.°
Dragoco Holzminden	Rouge n.° 2 .....	0,066	0,069	0,060	0,051	0,051
	Bleu n.° 2 .....	0,109	0,117	0,109	0,103	0,111
	Jaune n.° 5 .....	0,306	0,291	0,286	0,286	0,291
	Jaune n.° 1 .....	0,543	0,537	0,529	0,537	0,540
Edicol Supra Black-Courant	Rouge n.° 1 .....	0,037	0,037	0,034	0,037	0,035
	Bleu n.° 2 .....	0,100	0,094	0,091	0,091	0,094
	Jaune n.° 5 .....	0,289	0,277	0,274	0,291	0,274
	Jaune n.° 1 .....	0,563	0,531	0,534	0,554	0,554
Flora	Rouge n.° 1 .....	0,031	0,031	0,028	0,029	0,029
	Rouge n.° 2 .....	0,371	0,069	0,080	0,069	0,069
	Bleu n.° 2 .....	0,106	0,100	0,111	0,103	0,091
	Jaune n.° 5 .....	0,300	0,286	0,303	0,271	0,271
	Vert n.° 1 .....	0,888	0,868	0,894	0,886	0,888
H. Kohnstamm & C. <sup>a</sup>	Rouge n.° 1 .....	0,020	0,023	0,026	0,017	0,028
	Rouge n.° 2 .....	0,109	0,109	0,108	0,100	0,114
	Jaune n.° 5 .....	0,280	0,277	0,283	0,274	0,289
	Jaune n.° 1 .....	0,528	0,514	0,508	0,500	0,540
	Vert n.° 1 .....	0,891	0,860	0,874	0,866	0,930
Optimus	Rouge n.° 1 .....	0,028	0,028	0,028	0,023	0,023
	Rouge n.° 2 .....	0,054	0,057	0,055	0,063	0,063
	Bleu n.° 2 .....	0,086	0,083	0,086	0,097	0,097
	Jaune n.° 5 .....	0,266	0,254	0,256	0,274	0,274
	Vert n.° 1 .....	0,871	0,871	0,866	0,891	0,871
Warner-Jenkinson	Rouge n.° 1 .....	0,017	0,017	0,023	0,023	0,028
	Rouge n.° 2 .....	0,069	0,069	0,068	0,068	0,074
	Bleu n.° 2 .....	0,117	0,117	0,106	0,108	0,120
	Jaune n.° 5 .....	0,300	0,300	0,288	0,288	0,314
	Vert n.° 1 .....	0,883	0,909	0,886	0,886	0,929

Les constantes statistiques de toutes les valeurs obtenues sont donc :

COLORANTS	Constantes statistiques						
	Maximum	Q <sub>1</sub>	Médiane	Q <sub>3</sub>	Minimum	Moyenne	T
Rouge n.° 1 .....	0,040	0,037	<u>0,035</u>	0,034	0,031	0,0309	0,0063
Rouge n.° 2 .....	0,077	0,075	<u>0,069</u>	0,066	0,063	0,0674	0,0067
Bleu n.° 2 .....	0,131	0,128	<u>0,111</u>	0,104	0,099	0,1067	0,0120
Jaune n.° 5 .....	0,340	0,336	<u>0,331</u>	0,330	0,320	0,3031	0,0264
Jaune n.° 1 .....	0,574	0,568	<u>0,560</u>	0,557	0,534	0,5440	0,0197
Vert n.° 1 .....	0,860	0,844	<u>0,840</u>	0,830	0,791	0,8680	0,0313

Un grand nombre d'échantillons de produits alimentaires, colorés artificiellement suivant la législation portugaise avec des colorants organiques synthétiques, ont été soumis à une analyse, en employant la technique déjà indiquée. Les résultats obtenus ont confirmé non seulement les valeurs du Rf mentionnées, mais encore le comportement des spots en lumière blanche, avant et après le traitement avec l'ammoniaque, et la fluorescence en lumière de Wood.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Decreto n.° 35.818 — Dans *Diário do Governo*, I Série, n.° 187 de 20 de Agosto de 1946.
- [2] Association of Official Agricultural Chemists — *Official and Tentative Methods of Analysis* (1945).
- [3] Portaria n.° 14.130 — Dans *Diário do Governo*, I Série, n.° 223 de 17 de Outubro de 1952.
- [4] Lederer, Edgar et Lederer, Michael — *Progrès récents de la chromatographie*. Ed. Hermann & Cie. Paris, I. 63 (1949).
- [5] Lederer, Edgar and Lederer, Michael — *Chromatography*. Ed. Elsevier Publishing Company, 149 (1945).
- [6] Ruiz, Saenz Lascano et Paul Chovin et Henri Moureu — La séparation chromatographique des colorants alimentaires et son application à la détection des fraudes. Ed. Hermann & Cie., (Paris (1948).

- [7] Shibata, Shosi, Michie Takito, Osamu Tanaka — Paper chromatography of anthraquinone pigments. Dans *Journal of the American Chemical Society*.
- [8] Séris, Georges — La chromatographie sur papier, moyen d'identification des colorants utilisés dans les denrées alimentaires. Dans *Annales des falsifications et des fraudes*, 110 (1952).
- [9] Tilden, Doris H. — Report on paper chromatography of coaltar colors. Dans *Journal of Association of the Official Agricultural Chemists*, 35, n.° 2, 423 (1952).
- [10] Tilden, Doris H. — Report on paper chromatography of coaltar colors. Dans *Journal of Official Agricultural Chemists*, 36, n.° 3, 802 (1953).



**CONTRIBUIÇÃO PARA A RESOLUÇÃO DO PROBLEMA  
DA DETERMINAÇÃO DO TEOR EFECTIVO DE SUBSTÂNCIA  
DÉRMICA EM CURTIDOS DE CURTIMENTA VEGETAL  
EM QUE SÃO UTILIZADOS CURTIENTES AZOTADOS**

*ROLÃO, J. P.*

*Junta Nacional dos Produtos Pecuários  
Lisboa - Portugal*

No aspecto da determinação do teor em substância dérmica, destes curtidos, há que ter em conta a utilização, na operação de curtimenta, de substâncias azotadas, cujo conteúdo em azote se somará ao correspondente à substância pele.

No caso apontado, é costume, pura e simplesmente, não tomar em consideração o teor determinado para a substância dérmica e, bem assim, como é lógico, o teor em tanino combinado, e portanto, também, o cálculo do índice de curtimenta.

\*

No entanto, o problema não se nos afigura insolúvel desde que, previamente, sejam resolvidas determinadas questões básicas.

Façamos, desde já, a reserva de que não é da resolução integral das referidas questões que no momento se trata. As considerações que se seguem correspondem, tão somente, à respectiva enunciação e a uma contribuição para a sua resolução definitiva.

\*

Acessoriamente ao interesse analítico a resolução cabal do presente problema pode apresentar interesse tecnológico, precisamente, na previsão do rendimento a obter com misturas diversas de curtientes definidos.

Suponhamos, então, que uma determinada sola é produzida pelo processo de curtimenta rápida, em que os excessos dos banhos de

«foulonagem» são utilizados, e só eles, no reforçamento do banho da última cuba da bateria de curtimenta, como é regra frequente.

Suponhamos, ainda, que são utilizados  $q$  extractos taninosos vegetais normais e um curtiente, vegetal ou sintético, azotado, cujo teor em azote é dado ou determinado, e que se conhecem, também, pelo menos, as percentagens relativas dos  $q$  extractos taninosos normais no banho de «foulonagem».

Partindo das premissas, atrás referidas, vejamos, agora, como se poderá calcular, com aproximação suficiente, o teor efectivo de substância dérmica de uma amostra de sola, curtida nas condições aludidas.

Seja  $N_t$ , o teor em azote, determinado em 100 partes da sola em questão. Como vimos, tal teor está falseado, sendo o erro cometido por excesso. Se analisarmos as causas do erro, chegamos à conclusão que essas causas são duas, e só duas:

- 1) - Azote existente nas matérias solúveis na água, doseado como fazendo parte da substância dérmica;
- 2) - Azote do curtiente azotado, irreversivelmente combinado com a substância dérmica (tanino combinado) e doseado como se proveniente de substância dérmica se tratasse.

Analiticamente, será:

$$N_e = N_t - (N_s + N_c)$$

em que:

$N_e$  - Azote correspondente ao teor efectivo de substância dérmica em 100 partes do curtido.

$N_t$  - Azote total determinado pelo método de Kjeldahl na amostra de sola, e correspondente a 100 partes do curtido.

$N_s$  - Azote existente nas matérias solúveis na água, e correspondente a 100 partes do curtido.

$N_c$  - Azote correspondente à fracção do curtiente azotado, combinado com a substância dérmica, e referente a 100 partes do curtido.

\*

A parte  $N_s$  é fácil de determinar. Basta, para tanto, retomar, pelo método de Kjeldahl, a substância seca, proveniente da determinação das matérias solúveis na água.

O cálculo do valor de  $N_s$  permite, ainda, encontrar a base da determinação aproximada da fracção  $N_c$ .

\*

Com efeito, não havendo que atender ao carácter não-coloidal dos curtientes sintéticos, em oposição à parte tânica dos extractos taninosos vegetais, em face das condições experimentais verificadas na operação de «foulonagem», é legítimo tomar a composição dos solúveis como composição aproximada dos banhos de «foulonagem».

Então, se for:

M – massa do extracto seco das matérias solúveis na água;

r – massa de azote existente na massa M de solúveis;

a – riqueza em azote, expressa em percentagem, do curtiente azotado em causa,

a percentagem  $r$  do curtiente azotado, existente na parcela do curtido solúvel em água e, portanto, também dentro de uma aproximação suficiente para os cálculos no banho de «foulonagem», será então:

$$r = \frac{\frac{n}{a} \times 100}{M} \times 100$$

Em face das considerações e cálculos anteriores, podemos fixar a composição do banho de «foulonagem» da seguinte forma:

a % do extracto A  
 b % do extracto B  
 .....  
 .....  
 q % do extracto Q  
 r % do curtiente azotado R,

em que os extractos A, B... Q são extractos taninosos normais, não azotados, e R, o curtiente sintético, ou não, contendo azote.

\*

Em face destes resultados obtidos através da determinação da parcela  $N_s$ , impõe-se, para o cálculo de  $N_c$ , a enunciação de uma lei que estabeleça os efeitos concomitantes de curtimenta (grau de fixação) do curtiente azotado em causa, em presença de uma mistura de curtientes vários.

\*

Na prática, o número de extractos vegetais normais utilizados na curtimenta da sola é, relativamente, diminuto, variando as respectivas percentagens de utilização dentro de limites geralmente próximos. Por outro lado, a percentagem de utilização dos extractos azotados em causa é também, geralmente, fixada dentro de limites estreitos, pelos respectivos fabricantes.

Por estas razões a solução do problema analítico fica facilitada, sendo, provávelmente, mais aconselhável, para o fim em vista, o estabelecimento de tabelas de resultados de várias determinações experimentais dentro dos limites normais de utilização dos vários extractos.

\*

Determinada de qualquer forma, a massa sólidamente fixada,  $m_r$ , do curtiente azotado em causa, e sendo  $a$ , como se propôs atrás, a respectiva riqueza em azote, será então:

$$N_c = \frac{a \times m_r}{100}$$

Conhecidos todos os valores definidores do teor efectivo de azote proteico é, então, possível proceder ao cálculo do teor efectivo de substância dérmica do curtido em causa pela aplicação da fórmula normal:

$$\text{Percentagem de substância dérmica} = 5,62 N_c$$

Levantam-se, assim, simultâneamente, as indeterminações dos valores correspondentes a tanino combinado e ao índice de curtimenta.

\*

O presente raciocínio é generalizável dentro de uma aproximação que se crê, ainda, suficiente, para as outras técnicas de curtimenta e para o caso da utilização de dois, ou mais, curtientes azotados desde que, acessòriamente, seja conhecida a relação de mistura destes.

Para que a resolução deste problema possa apresentar o interesse tecnológico de início apontado, torna-se necessária, evidentemente, a enunciação de uma lei geral que estabeleça os efeitos concomitantes de curtimenta para todos os extractos de uso normal e não, apenas, os efeitos referentes aos azotados.

\*

Consideremos, finalmente, o aspecto específico do estabelecimento da lei a que se tem feito referência:

Experimentalmente, está provado que a quantidade de um qualquer curtiente, fixada ao fim de um período definido de curtimenta é, aproximadamente, proporcional à raiz quadrada do tempo de duração da operação.

Assim, para um curtiente qualquer,  $u$ :

$$M_u = K_u \sqrt{t_u}$$

onde:

$M_u$  — Massa do curtiente  $u$ , sòlidamente fixada;

$K_u$  — Constante de fixação do curtiente  $u$ ;

$t_u$  — Tempo de curtimenta relativo à fixação do curtiente  $u$ .

As constantes  $K_u$  estão determinadas, experimentalmente, para a totalidade dos extractos taninosos de uso mais generalizado e referem-se aos efeitos de curtimenta obtidos quando da aplicação isolada dos respectivos extractos.

\*

Suponhamos, agora, um banho taninoso formado pelo extracto  $u$  juntamente com mais  $n$  extractos.

Do conhecimento que há do fenómeno de curtimenta é legítimo prever que a massa,  $m_u$ , de um curtiente  $u$  sòlidamente fixada ao fim do tempo  $t$  de curtimenta e a uma temperatura  $\theta$  esteja relacionada com a respectiva constante de fixação  $K_u$ , com os que chamaremos «factores de influência»  $\mu_1 \dots \mu_n$  relativos aos outros extractos componentes da mistura, com a sua concentração relativa  $C_u$  e com as concentrações relativas dos outros  $n$  extractos  $C_1 \dots C_n$ .

Isto é:

$$m_u = \mu_1, \mu_2 \dots \mu_n \times F(K_u, C_1, C_2 \dots C_n, C_u, t)$$

Ainda dentro do conhecimento do fenómeno é natural prever que:

- a) — A função  $F$  seja crescente com  $K_u$ ,  $C_u$  e  $t$ , tendendo para um limite determinado;
- b) — A função em causa seja decrescente com  $C_1, C_2 \dots C_n$ ;
- c) — Os «factores de influência» relativos aos extractos «doces» possuam um valor numérico superior aos referentes aos extractos «adstringentes» e que estejam relacionados com o pH que o respectivo extracto comunica às soluções.

\*

A determinação da forma da função  $F$  e a expressão numérica dos «factores de influência»  $\mu \dots \mu$  tal é o trabalho a realizar.



## SEPARAÇÃO DE TECNÉCIO DE RÉNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA EM PAPEL

GUEDES DE CARVALHO, R. A.

*Bolseiro da Comissão de Estudos da Energia Nuclear (I. A. C.)*

### CAPÍTULO 1

#### Estado actual da química do tecnécio

##### 1.1 — *História do tecnécio*

Em 1877, D. I. Mendeleiev previa algumas das propriedades dos elementos de pesos atómicos aproximadamente 100 e 187, ou seja, dos elementos 43 e 75, baseando-se para isso na lei periódica por ele descoberta. Pouco depois S. Kern [3] (\*) anunciava a descoberta de um elemento de peso atómico cerca de 100 e descrevia algumas das suas propriedades, tendo sido os seus resultados confirmados mais tarde, em 1898, por G. Mallet [4].

Estes trabalhos foram porém esquecidos até que em 1925 W. Noddack e colaboradores [5] anunciam terem isolado de minérios de platina e de columbite os elementos de números atómicos 43 e 75, a que deram os nomes de, respectivamente, masúrio e rénio, das províncias alemãs Masurland e Rheinland. É assim pela primeira vez atribuído um nome ao elemento 43 que até aí era conhecido por eka-manganés, como também o germânio foi chamado eka-silício antes da sua descoberta definitiva.

Os trabalhos de Noddack foram retomados e criticados por Prandtl [6] e von Hevesy [7], não tendo estes autores conseguido obter os elementos isolados por Noddack.

Entretanto conseguiam-se isolar quantidades substanciais do elemento 75 cujo nome de rénio se tornou internacionalmente reconhecido. E assim, dos seis elementos que, segundo os trabalhos de Moseley sobre a espectrografia de raios X efectuados em 1914, ainda faltavam entre o hidrogénio e o urânio, restavam somente quatro por descobrir (os n.<sup>os</sup> 43, 61, 85 e 87), uma vez que o háfnio tinha sido isolado em 1923 por Coster e von Hevesy [8] e o rénio em 1925 por Noddack como se viu.

(\*) A bibliografia acompanhará a terceira parte deste artigo, a publicar no n.º 4 deste volume.

Sòmente em 1937 se consegue descobrir o primeiro dos quatro elementos ainda desconhecidos, devendo-se essa descoberta a Perrier e Segré [9] que bombardeando átomos de molibdénio ordinário ( $Z=42$ ) com deutões no ciclotrão de Berkley, conseguiram a transmutação daquele no elemento 43, tendo efectuado os primeiros estudos das suas propriedades químicas com quantidades inferiores a  $10^{-12}$  gramas.

Uma vez que este foi o primeiro elemento obtido artificialmente, foi proposto pelos seus descobridores, em 1947, o nome de *tecnécio* e o símbolo *Tc*, do grego τεχνητεσς que significa «artificial», nome este que foi aprovado em 1949 pela Comissão dos Elementos Novos, da União Internacional de Química. Em 1939, Mlle. M. Perey descobre o elemento 87 que provém do actínio por emissão de raios  $\alpha$ , e a que chamou *francio*.

Um pouco mais tarde é ainda Segré e os seus colaboradores que obtêm o segundo elemento fabricado artificialmente, o n.º 85, a que chamaram *astato*. E é finalmente em 1947 que Marinsky, Glendenin e Coryell [10] caracterizam o último elemento que faltava entre o hidrogénio e o urânio, separando-o dos produtos de cisão do urânio e dando-lhe o nome de *promécio*.

Verifica-se assim, conforme diz Paneth [11], que enquanto a radioactividade natural nos deu seis elementos (polónio, radon, francio, rádio, actínio e protactínio), a radioactividade artificial forneceu-nos os elementos que ainda faltavam na primitiva tabela (tecnécio, astato e promécio), bem como os transuranianos (elementos 93 a 102), ou seja, um total de 13 elementos, o que constitue uma excelente contribuição para os seus 20 anos de existência. Prevê-se além disso que, talvez em breve, seja descoberto o eka-lutécio (103), o qual completará assim a série dos actinídeos.

## 1.2 — *Química nuclear do tecnécio*

Perrier e Segré, como atrás se disse, foram os primeiros que obtiveram um nuclídeo de tecnécio, mas não lhes foi possível determinar qual o isótopo, ou isótopos, conseguido. Foi sòmente em 1939 que Seaborg e Segré [12] conseguiram caracterizar o  $^{99}\text{Tc}$  de 6,0 horas de período, pois verificando que o produto resultante do  $^{99}\text{Mo}$  (67 h) por emissão  $\beta$  apresentava as mesmas propriedades do tecnécio, puderam atribuir o número de massa 99 ao nuclídeo obtido. Mais tarde confirma-se que esta actividade de 6,0 horas corresponde a um isótopo de tecnécio, pois decái por emissão de raios X K de tecnécio, sendo portanto um isómero, e passando por isso a indicar-se por  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , o que indica que o período de 6,0 horas pertence ao estado metaestável. O período do estado base não se determinou então, pois como mais tarde se verificou, era muito longo.

Em 1940 Segré e Wu [13] provam que o  $^{99m}\text{Tc}$  (6,0 h) é um dos produtos da cisão do urânio que tinha sido então efectuada.

O segundo isótopo de tecnécio encontrado foi o  $^{101}\text{Tc}$  (14 m) descoberto por Sagane e outros [14], proveniente do  $^{101}\text{Mo}$  (14,5 m) por emissão  $\beta$ .

O terceiro isótopo a ser confirmado aparece somente em 1946 e é, conforme diz Boyd [15] no seu excelente resumo da química nuclear do tecnécio, obtido ainda por uma relação pai-filho. Assim Sullivan e outros [16], bombardeando com deutões de 7,0 Mev ruténio obtido naturalmente, encontram uma actividade de 2,8 d que decai por emissão de raios X K de tecnécio, e ao qual atribuem o número de massa 97. O filho deste verifica-se ser um isómero pois decai por emissão de raios X de tecnécio  $^{97m}\text{Tc}$  (90 d).

O quarto nuclídeo de tecnécio a ser caracterizado foi o  $^{96}\text{Tc}$  (4,2 d), em 1947, seguindo-se uma técnica de bombardeamento cruzado. Edwards e Pool [17] obtêm aquela actividade do tecnécio por uma reacção (d,n) sobre o molibdénio e em seguida por uma reacção ( $\alpha$ ,n) sobre o nióbio estável ( $^{93}_{41}\text{Nb}$ ) obtêm a mesma actividade, o que prova que a massa 96 deve ser atribuída a esse nuclídeo.

É finalmente nesta época (1946-1947) que se descobre o primeiro isótopo de vida longa, o  $^{99}\text{Tc}$ . São três grupos de investigadores que atingem simultaneamente o mesmo resultado: Lincoln e Sullivan [18], trabalhando em Hanford, Washington, isolam esta actividade do urânio irradiado por neutrões; Schuman [19], no Laboratório Metalúrgico de Chicago, separou esta actividade dos produtos de cisão do urânio; Boyd e outros [20], em Oak Ridge, irradiaram o molibdénio com neutrões para obter o  $^{99}\text{Mo}$  (67 h) o qual decai para  $^{99m}\text{Tc}$  (6,0 h) que por sua vez se transforma no  $^{99}\text{Tc}$  cuja meia vida, depois de sucessivas aproximações, parece estar hoje estabelecida em  $2,12 \times 10^5$  anos. Este nuclídeo emite uma radiação  $\beta$  fraca de 0,32 Mev de energia máxima. Em 1948 Parker e colaboradores [21] conseguem isolar, em Oak Ridge, quantidades ponderáveis de  $^{99}\text{Tc}$ , isolando-as dos produtos de cisão do urânio, marcando este facto o começo das investigações sobre a química do novo elemento.

Em 1948 a química nuclear do tecnécio sofre um novo impulso quando foi possível obter isótopos estáveis de molibdénio enriquecidos electromagnéticamente. Misturas contendo quantidades predominantes de determinados isótopos de molibdénio eram bombardeadas por deutões e as respectivas actividades de tecnécio determinadas. Assim se estabeleceram  $^{94}\text{Tc}$  (50 m) e  $^{92}\text{Tc}$  (4,3 m), confirmando-se as actividades já anteriormente estabelecidas.

Em 1956, conforme se encontra resumido por Boyd [22], são conhecidas 17 actividades de tecnécio, que se encontram indicadas no gráfico de isótopos da região daquele elemento (Fig. 1.1).



Como parece que os nuclídeos  $^{105}\text{Tc}$  (15 m) e  $^{107}\text{Tc}$  (< 1,5 m) foram já anteriormente indicados, embora não confirmados, compreende-se que outros autores indiquem 19 actividades para o tecnécio.

Os seus períodos vão de poucos segundos até  $2,2 \times 10^5$  anos para o  $^{99}\text{Tc}$ , não se conhecendo ainda o período do recentemente descoberto  $^{98}\text{Tc}$  que se sabe porém ser muito longo. É curioso notar o grande número de casos de isomerismo observados.

Nenhum isótopo estável foi descoberto para o tecnécio, o que no quadro periódico só se verifica com este elemento e o promécio. Uma possível razão para este facto foi indicada por Mattauch que estabeleceu a seguinte lei: «não existem pares de isóbaros estáveis cujas cargas difiram só de uma unidade». Se se observar a Fig. 1.1 nota-se que entre as massas 94 e 102 há sempre isótopos estáveis de molibdénio ou de ruténio, não podendo portanto existir nuclídeos estáveis de tecnécio nesta zona, que é precisamente aquela onde deveriam existir os isótopos estáveis.

### 1.3 — Possibilidade da ocorrência de tecnécio na Natureza

Este problema tem sido muito debatido mas apesar da intensiva investigação que neste sentido se tem feito nos últimos anos, parece não haver ainda uma certeza absoluta da existência deste elemento na Terra.

A possível descoberta de tecnécio no Sol [23] e em determinadas estrelas (Tipo S) [24], revolucionou a especulação dos astrofísicos nestes últimos anos acerca da evolução dos astros, tendo mesmo um deles [25] afirmado que o tecnécio era a pedra angular das teorias cosmológicas.

Quanto à sua presença na Terra quatro comunicações recentes [22, 26, 27, 28] foram feitas indicando a sua possível descoberta, mas com as limitações impostas pela sensibilidade dos métodos utilizados e pelas quantidades extremamente diminutas que poderão existir do elemento. Destas comunicações mereceu maior atenção a de Boyd [22] por ser a mais recente e a mais detalhada, e foi dela que se tiraram alguns dos elementos aqui apresentados.

Conforme diz aquele autor tem que existir tecnécio radioactivo nas substâncias terrestres em quantidades extremamente pequenas em minérios de urânio devido à cisão natural do  $^{238}\text{U}$ , ou cisão por captura de neutrões de  $^{235}\text{U}$ , e em minerais que contenham molibdénio devido a captura de neutrões das radiações cósmicas.

Mas o que interessa investigar é, não a existência deste «tecnécio secundário» que é certo existir, mas sim do «tecnécio primário», o qual só existirá se houver um isótopo estável ou de período muito longo. Ora como atrás foi indicado não parece viável a existência de isótopos

estáveis e, quanto aos de longa vida, deverão fixar-se nos  $^{97}\text{Tc}$ ,  $^{98}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Tc}$ . Destes três o  $^{97}\text{Tc}$  decai por captura de um electrão orbital e o  $^{99}\text{Tc}$  por emissão  $\beta$ , com períodos que são em qualquer dos casos inferiores a  $10^6$  anos, o que implica praticamente o seu desaparecimento durante os, aproximadamente,  $4,5 \times 10^9$  anos de formação da Terra. Restaria assim a possibilidade do  $^{98}\text{Tc}$  que se sabe ter um período muito longo embora ainda não determinado. Se o seu valor for da ordem dos  $10^8$  anos, ter-se-á possibilidade de encontrar tecnécio em quantidade detectável em materiais terrestres.

1.3.1 — ALGUMAS CONSIDERAÇÕES GEOQUÍMICAS — O conhecimento actual da química do tecnécio permite verificar que este elemento é muito semelhante ao rénio. Ora como a geoquímica do rénio é orientada por uma grande afinidade para o enxôfre, e sabendo-se que os heptassulfuretos de ambos os elementos parecem decompor-se por aquecimento dos dissulfuretos, é provável que nas possíveis condições terrestres e na ausência de excesso de ferro livre (pois ambos os elementos são fortemente siderófilos), os dois elementos se concentrem mais na fase de sulfureto do que na de óxido.

Uma vez que  $\text{S}_2\text{Re}$  e  $\text{S}_2\text{Tc}$  são isomorfos, e conhecida a semelhança de estrutura com o  $\text{S}_2\text{Mo}$  que justifica a concentração de rénio nas molibdenites, será lógico que o tecnécio se concentre também nesses minerais.

A afinidade geoquímica do rénio e do tecnécio é ainda reforçada pela hipótese actualmente admitida de que elementos que têm iões de igual valência e raios semelhantes devem encontrar-se associados na Natureza se têm potenciais de ionização semelhantes, medindo-se essa afinidade pelo «índice de afinidade aniónica ( $\phi$ )» que será o cociente dos potenciais de ionização dos respectivos iões. O valor de  $\phi$  é de 1,20 para os iões heptavalentes e de 1,13 para os iões tetravalentes, o que está de acordo com as considerações feitas anteriormente mostrando uma maior afinidade nas valências quatro do que nas sete.

Por estas razões as investigações visando a pesquisa do tecnécio primário na Terra têm sido conduzidas geralmente sobre molibdenites, e é nestes minerais que parece ter-se encontrado vestígios do elemento. Também se têm feito ensaios com concentrados de minérios da família da platina, dada a transformação do tecnécio em ruténio, mas, que se saiba, sem resultados positivos até esta data.

#### 1.4 — *Propriedades do tecnécio*

O tecnécio pertence ao 7.º grupo do quadro periódico estando situado entre o manganés e o rénio, pelo que é de esperar que as suas propriedades sejam semelhantes às daqueles elementos, com valores intermédios embora muito mais aproximados dos do rénio do que dos do

manganés. Dada a sua posição no 5.º período da classificação (2.ª série de transição), deverá ter analogias também com o molibdénio e o ruténio.

Por estas razões indicam-se por vezes algumas das propriedades dos elementos que o cercam.

1.4.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO ELEMENTO — Condensam-se no Quadro 1.1 as propriedades físicas mais importantes do tecnécio e dos elementos adjacentes.

Da comparação dos valores indicados ressalta já a grande semelhança do tecnécio com o rénio.

1.4.2 – ESTADOS DE OXIDAÇÃO — O Quadro 1.2 permite efectuar a comparação dos diversos estados de oxidação até agora conhecidos para o tecnécio e elementos que o cercam. São indicados entre parêntesis

QUADRO 1.2

*Estados de oxidação do tecnécio e elementos adjacentes*

	<b>Manganés</b> (+ 1), + 2, + 3, + 4, (+ 5), + 6, + 7	
<b>Molibdénio</b> + 2, + 3, + 4, + 5, + 6	<b>Tecnécio</b> ?, + 2, ?, + 4, (+ 5), + 6, + 7	<b>Ruténio</b> + 2, + 3, + 4, (+ 5), + 6, (+ 7), + 8
	<b>Rénio</b> (- 1), (+ 1), (+ 2), + 3, + 4, + 5, + 6, + 7	

os estados de oxidação ainda mal caracterizados ou extremamente instáveis.

É provável que um maior conhecimento da química do tecnécio permita determinar a existência das valências - 1, + 1 e + 3, até à data ainda desconhecidas.

Em soluções aquosas Boyd e colaboradores [29] determinaram os potenciais de oxidação-redução entre as diversas valências, encontrando-se os seus resultados condensados na Fig. 1.2 onde se faz também uma comparação com os potenciais do rénio e do manganés.

Este diagrama é perfeitamente elucidativo quanto à grande semelhança existente entre o tecnécio e o rénio, o que aliás seria de esperar pois a semelhança entre a segunda e a terceira série de transição é

já conhecida (zircónio-háfnio, nióbio-tântalo, molibdénio-volfrâmio, etc.).

1.4.2.1 - *Valência (+ 7)* — É a valência mais estável do tecnécio, tal como sucede com o rénio. Assim, em soluções alcalinas molares, observa-se a máxima estabilidade para o tecnécio heptavalente [22]. Concentrações extremamente fracas de tecnécio também favorecem a formação de pertecnetato, pois em soluções  $10^{-8}$  M o potencial do par Tc (VII)/Tc (IV) que em soluções molares ácidas é  $-0,738$  V passa para  $-0,580$  V, passando em soluções básicas de  $0,365$  a  $0,523$  V [22] para igual variação de concentração.

Conhece-se o ácido pertécnico ( $\text{TcO}_4\text{H}$ ) que cristaliza em cristais vermelho escuros e se dissolve em água dando soluções de cor rosa mas cuja cor desaparece com a diluição [30]. Este ácido obtém-se por hidratação do heptóxido ( $\text{Tc}_2\text{O}_7$ ) de cor amarela clara obtido por aquecimento do metal em oxigénio seco a  $400^\circ$ - $600^\circ$  C [30].

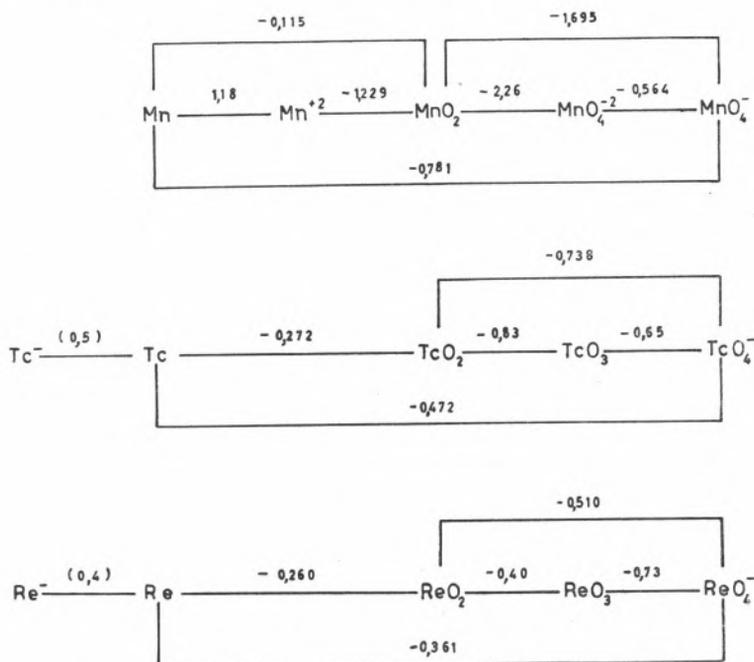
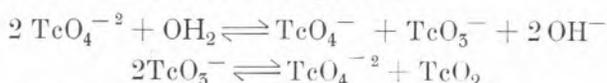


FIG. 1.2 - Diagrama de oxidação-redução (soluções ácidas) dos elementos da 7.ª coluna (Grupo VII-A).

1.4.2.2 - *Valência (+ 6)* — Esta valência é bastante instável e, tal como sucede com o manganés, há uma dismutação em Tc (IV) e Tc (VII) [29], enquanto que das medidas efectuadas se conclui que a valência 6 do rénio é muito mais estável, mesmo em meio ácido.

Segundo Gerlit [31] uma solução contendo Tc (VI) em meio alcalino tal que  $[\text{OH}^-] = 0,02$  a  $0,05$  N, dismuta-se totalmente em pouco tempo, provavelmente da forma seguinte:



obtendo-se no final somente Tc (VII) e Tc (IV) na proporção de 2:1.

É curioso notar que enquanto a irradiação de ácido molibídico por neutrões produz tecnécio heptavalente, a irradiação de azul de molibdênio (Mo (V)) e a dissolução subsequente em álcalis concentrados, conduz a tecnécio hexavalente [31].

1.4.2.3 - *Valência (+ 5)* — Esta valência só foi obtida por polarografia [32] por redução de Tc (VII) num cátodo de gota de mercúrio. É provável que, tal como sucede com o rênio e o manganés, esta valência seja também pouco estável, a menos que seja fixada por uma complexação.

1.4.2.4 - *Valência (+ 4)* — A valência 4 deverá ser, depois da 7, a mais estável para este elemento, dada a sua semelhança com o rênio.

Segundo Gerlit [31] em meio sulfúrico parece que o tecnécio se apresenta sob a forma de dióxido hidratado ( $\text{TcO}_2 \cdot \text{OH}_2$ ), enquanto que em meio alcalino deverá apresentar-se como um hidrato ( $\text{Tc}(\text{OH})_4$ ). Em meio clorídrico parece existir como complexo ( $\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$ ), análogamente ao que se passa com o rênio. Estas conclusões foram obtidas por ensaios de co-precipitação com compostos de rênio de composição já conhecida.

Obtém-se também  $\text{TcO}_2$  por depósito electrolítico.

1.4.2.5 - *Valência (+ 2)* — Foi observada por polarografia [32] por redução de Tc (IV) no cátodo de gota de mercúrio.

Gerlit (*loc. cit.*) confirma a existência de Tc (II) reduzindo pelo zinco metálico soluções de tecnécio em ácido clorídrico concentrado, verificando que a nova valência obtida não é co-precipitada nem com o clororenito de tálio nem com os oxalatos de terras raras, o que prova que não se trata de valência 4, sendo contudo co-precipitada quantitativamente com os hidróxidos de ferro, manganés e zircónio, ou com o sulfureto ou oxinato de manganés bivalente, o que prova a bivalência do tecnécio.

Esta valência, tal como a do rênio, é facilmente oxidável pelo oxigénio do ar.

1.4.2.6 - *Reacções redox* — De acordo com Gerlit (*loc. cit.*) podem distinguir-se três casos de redução:

Tc (VII)  $\rightarrow$  Tc (VI) — Pela acção de um redutor fraco, tal como o hidrato de hidrazina, em meio alcalino e a frio.

Tc (VII)  $\rightarrow$  Tc (IV) — Pela acção de iodeto de potássio em meio clorídrico. Em meio sulfúrico pode conseguir-se a redução com hidrazina, hidroxilamina, ácido ascórbico ou  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ .

Em meio alcalino estes mesmos redutores actuam só com ebulição prolongada. A redução por  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  em meio alcalino é já citada por Perrier e Segré [33]. Finalmente indica a a redução pelo ácido clorídrico concentrado, cuja velocidade depende da temperatura e da concentração do ácido. Esta redução tinha já sido suspeitada por Flagg e Bleidner [34], quando notaram que a acção do  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  ou do ClH sobre uma solução de pertecnetato modificava o carácter aniónico em catiónico o que foi interpretado como uma redução.

Esta redutibilidade pelo ClH concentrado assemelha o tecnécio ao manganés e distingue-o do rénio.

Tc (VII)  $\rightarrow$  Tc (II) — A acção de ácido clorídrico concentrado e zinco metálico conduz a uma valência que, pelos ensaios de co-precipitação parece ser (+ 2). O comportamento do rénio em iguais circunstâncias parece ser, segundo diz Gerlit, uma precipitação quantitativa sob a forma de  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot x \text{OH}_2$ . Também Flagg e Bleidner (loc. cit.) tinham notado que a acção dos metais (Zn, Sn, Ni, Pb, Cu e Hg) em meio sulfúrico reduzia a actividade devida ao tecnécio existente na solução, o que explicavam ou por uma redução a metal, ou por uma redução a óxido insolúvel, ou ainda por uma adsorção sobre o próprio metal redutor.

O que provavelmente se passará será uma redução parcial a metal ou a um óxido inferior, e uma outra a catião bivalente.

Redução electrolítica — Vários autores têm obtido por electrólise de soluções ácidas de Tc (VII) um depósito escuro catódico. Flagg e Bleidner (loc. cit.) supunham ser tecnécio metálico pois dissolvendo este depósito por ácidos diluídos obtinham-se espécies catiónicas, conforme foi verificado cromatograficamente. Porém actualmente supõe-se ser um óxido inferior de tecnécio, uma vez que esse depósito é solúvel em água oxigenada amoniacal, propriedade que o tecnécio metálico não apresenta.

1.4.3. — PRECIPITAÇÃO E CO-PRECIPITAÇÃO — As reacções de precipitação de um elemento interessam muito para o estudo dos métodos de separação e isolamento de macro e semi-micro quantidades desse elemento. Porém para micro ou sub-micro quantidades tem ainda mais interesse o estudo das co-precipitações, pois é por meio destas que se procede à

separação e concentração do elemento. Sendo o tecnécio um elemento que habitualmente se manipula em micro escala, justifica-se o realce que aqui se dá à co-precipitação.

*Sulfureto de tecnécio* ( $S_7Tc_2$ ) — Já Perrier e Segré [33] tinham notado que o sulfureto de tecnécio negro, precipita completamente (ao fim de 24 horas e com co-precipitantes) de soluções clorídricas até 5 N. Mas em soluções 10 N do mesmo ácido a precipitação é quase nula, mesmo na presença de arrastadores, enquanto que o rénio precipita quantitativamente nesta acidez.

Parece porém que o comportamento em meio sulfúrico é diferente [31]. A explicação que se dá actualmente para o facto é a redução a Tc (IV) que se sabe ser efectuada pelo ácido clorídrico concentrado, e a não precipitação de  $S_2Tc$  neste meio.

Segundo Rulfs e Meinke [35] a zona 2 a 4 N em meio clorídrico é a mais aconselhada para uma precipitação quantitativa.

Como co-precipitantes têm sido usados por vários autores, rénio, cobre, cádmio e platina. Gerlit (*loc. cit.*) aconselha uma precipitação de sulfureto usando o rénio como adjuvante e o tiosulfato como precipitante em meio sulfúrico 3 N, alegando uma mais rápida e completa precipitação do que usando o ácido sulfídrico.

*Pertecnetatos* — Anàlogamente aos perrenatos, os pertecnetatos são sais pouco solúveis. Perrier e Segré (*loc. cit.*) estudaram o arrastamento de tecnécio com perrenatos de potássio, de céσιο e de nitron. Mas é Gerlit (*loc. cit.*) quem fornece os melhores elementos acerca da co-precipitação de tecnécio com perrenatos. E é ainda este autor que, baseado na analogia de estruturas dos iões  $ReO_4^-$  e  $ClO_4^-$ , efectuou ensaios de co-precipitação com percloratos obtendo resultados excelentes como se vê no Quadro 1.3, com a grande vantagem de não ser necessária em seguida a separação de rénio de tecnécio.

QUADRO 1.3

*Co-precipitação de tecnécio com perrenatos e percloratos*

	Perrenato		Perclorato	
	S	C	S	C
Potássio ... ..	0,038	23,8	0,012	28,2
Rubídio .. .. .	0,0061	81,2	0,0050	85,4
Césio ... .. .	0,0040	85,7	0,0069	83,2
Tálio ... .. .	0,0025	91,4	—	—
Nitron ... .. .	0,0026	99,8	—	99,7

S — solubilidade do co-precipitante (M/l)

C — co-precipitação de tecnécio (em %)

O cloreto de tetrafenilarsónio ( $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$ ) precipita os pertecnetatos [36], como seria de esperar uma vez que precipita os  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ .

Também a oxina (8-hidroxiquinoleína), dado o seu carácter anfótero, precipita o pertecnetato [36].

*Clorotecnatos (IV)* — Gerlit (*loc. cit.*) indica a co-precipitação do tecnécio tetravalente em meio clorídrico com hexaclorénio de tálio ( $\text{Cl}_6\text{ReTl}_2$ ), donde conclui a provável existência do ião  $\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$  que se comportaria como o  $\text{Cl}_6\text{Re}^{-2}$ .

1.4.4 — EXTRACÇÃO — O estudo da extracção de compostos por solventes orgânicos é de grande importância, pois que este é um dos processos que mais fecundo se tem mostrado na separação e isolamento de micro quantidades.

A bibliografia resume-se ao estudo feito por Tribalat [37] sobre a extracção do pertecnetato de tetrafenilarsónio pelo clorofórmio, ao estudo de Goishi e Libby [38] sobre a extracção de pertecnetato (juntamente com  $\text{MnO}_4^-$  e  $\text{ReO}_4^-$ ) pela piridina de soluções fortemente alcalinas e, finalmente, ao já citado trabalho de Gerlit que é excelente neste capítulo. Este autor verificou que em meio neutro tanto o rénio como o tecnécio são extraídos por alcoóis, cetonas e aminas, em meio alcalino pelas cetonas, piridina e piperidina, e em meio ácido por certos alcoóis. Verificou também que o meio sulfúrico é o mais conveniente para as extracções, pois em meio clorídrico observa-se uma grande diminuição do coeficiente de extracção, o que Gerlit interpreta pela redução de tecnécio a valências inferiores.

O mesmo autor verifica que os solventes não polares (clorofórmio, ciclohexano, heptano, etc.) não extraem o rénio nem o tecnécio e baseia neste facto um método de separação que adiante será indicado.

Observações do mesmo autor relativas à extractibilidade do complexo tiocianico com éter, permitem-lhe concluir que a presença de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  e o aumento de concentração do ácido clorídrico presente, diminuem extraordinariamente o coeficiente de extracção, o que confirma a hipótese já anteriormente formulada de que o tecnécio em valências inferiores deixa de ser extraído pelos solventes que o extraem na valência 7. Pelo contrário, indica Gerlit, no estado hexavalente o tecnécio é extraído por solventes não polares de soluções fracamente alcalinas sob a forma de complexo com algumas dioximas.

1.4.5 — COMPLEXOS — O pequeno tamanho dos iões, as relativamente grandes cargas nucleares ou iónicas e as configurações electrónicas favoráveis, são os factores que determinam a grande tendência para a formação de complexos manifestada pelos elementos de transição.

Embora a aptidão de cada elemento para a complexação seja dependente de muitos factores, podem contudo indicar-se umas linhas gerais quanto à estabilidade dos complexos.

Assim a estabilidade dos complexos aumenta com o número atómico para os elementos de cada série de transição, com a diminuição do volume atómico para cada estado particular de oxidação dentro da mesma família, e com o aumento do número de oxidação para cada elemento. Quando a comparação de complexos se faz entre os elementos de uma série, devem tomar-se as espécies com os mesmos números de oxidação, pois é sabido que os raios dos cristais se mantêm sensivelmente constantes entre elementos da mesma série de transição se os estados de oxidação forem os mesmos.

Feitas estas considerações, podem fazer-se algumas hipóteses relativamente aos complexos do tecnécio, os quais, no estado actual da química deste elemento, são ainda pouco conhecidos.

Assim é natural encontrarem-se complexos de Tc (VI) semelhantes aos de Mo (VI) e Ru (VI), mais estáveis que os de molibdénio e menos estáveis do que os de ruténio. O mesmo será de esperar para as valências inferiores.

Deverão também procurar-se complexos semelhantes aos do rénio e do manganés, sendo de esperar que a sua estabilidade seja superior à dos do rénio e inferior à dos do manganés. Por exemplo, sabe-se que o Mn (III) forma um complexo muito estável com o anião fosfato, e parece que o Re (III) é estável em meio fosfórico devido à formação de um complexo. Será portanto natural supor-se que o Tc (III), ainda desconhecido, forme um complexo fosfatado.

Finalmente será ainda de esperar que os complexos das valências superiores de tecnécio sejam mais estáveis do que os das valências inferiores, tal como já se verifica com o rénio em que a valência 7 se apresenta como a mais estável, seguindo-se a 4, enquanto que as inferiores tendem a transformar-se nestas outras.

### 1.5 — *Separação do tecnécio de outros elementos*

As separações que até hoje têm sido estudadas, por serem as que mais interesse apresentam dada a forma de obtenção do elemento, são as do nióbio, urânio, manganés, ruténio, molibdénio e rénio. O nióbio, o urânio e o molibdénio por serem elementos a partir dos quais se pode obter por bombardeamento neutrónico, o ruténio por ser o elemento obtido por degradação do tecnécio, o manganés e o rénio por serem elementos da mesma família e usados como arastadores dada a semelhança de propriedades.

1.5.1 – DO NÍOBIO — Precipitando o nióbio pelo hidróxido de sódio sob a forma de niobato insolúvel não há retenção de tecnécio que passa no filtrado como pertecnetato [33].

1.5.2 – DO URÂNIO — A solução clorídrica é oxidada pela água oxigenada para formar  $\text{Cl}_2\text{UO}_2$ , adicionada de um pouco de  $\text{Cl}_4\text{Pt}$  e saturada de  $\text{SH}_2$ . O sulfureto de platina, que arrasta o de tecnécio, é filtrado e depois tratado com amónia e água oxigenada. A solução é evaporada a pequeno volume, tratada com  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (18 N) e destilada, obtendo-se o tecnécio no destilado pois o  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  é volátil [21].

1.5.3 – DO MANGANÉS — Precipitando pelo  $\text{SH}_2$  em meio clorídrico (2 a 4 N) e na presença de um arrastador, obtém-se o sulfureto de tecnécio isento de manganés.

1.5.4 – DO RUTÉNIO

1.5.4.1 – *Por extracção* — Este método, descrito por Gerlit (*loc. cit.*), consiste em extrair de uma solução alcalina (3 a 5 N) o tecnécio (e o rénio se existir) por meio de cetonas, pois para a metiletilcetona por exemplo, os coeficientes de distribuição são:

$$\text{Tc} = 49 \quad \text{Re} = 46 \quad \text{Ru} = 0,001 \quad \text{Mo} = 0,2$$

Adicionando em seguida clorofórmio e água e agitando, o tecnécio passa para a fase aquosa por ser insolúvel na fase clorofórmica.

1.5.4.2 – *Por permutadores iónicos* — Este método, que se pode considerar geral para a separação de muitos outros elementos do tecnécio, é citado por Boyd [22].

Consiste em fazer passar a solução fortemente alcalina contendo  $\text{TcO}_4^-$  e  $\text{RuO}_4^-$  (eventualmente  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ , etc.) através de uma coluna contendo resina permutadora aniónica fortemente básica, a qual retém todos os aniões deixando passar as espécies catiónicas como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ , etc. Em seguida extraem-se da coluna o rutenato, molibdato, etc., fazendo uma eluição com  $\text{NO}_3\text{Na}$  (1 M) a um pH de 10. Finalmente uma eluição com  $\text{ClO}_4\text{Na}$  (2 N) ou  $\text{ClO}_4\text{H}$  (2 N) extrai o pertecnetato e o perrenato.

1.5.5 – DO MOLIBDÉNIO — É muito frequente esta separação quando o tecnécio se prepara a partir do molibdénio, pois após a dissolução do conjunto  $\text{Mo} + \text{Tc}$ , precipitam-se os dois elementos pela oxina ou pelo  $\text{SH}_2$  e em seguida procede-se à separação por algum dos processos indicados a seguir.

1.5.5.1 – *Por destilação* — Em meio sulfúrico, como se viu em 1.5.2, consegue isolar-se o  $Tc_2O_7$  no destilado, permanecendo o molibdénio no balão de destilação. Para uma perfeita separação convém efectuar três destilações sucessivas [15].

1.5.5.2 – *Por electrólise* — Uma solução alcalina (2 N) dos dois elementos e oxidada por  $O_2H_2$ , é electrolizada a  $-1,10$  V em relação ao eléctrodo normal de calomelanos e obtém-se o tecnécio depositado no cátodo, provavelmente como óxido, isento de molibdénio [39]. Há autores que propõem a solução sulfúrica.

1.5.5.3 – *Por extracção* — Tribalat e Beydon [40] aconselham a extracção do pertecnetato de tetrafenilarsónio em solução de  $pH = 10 \div 11$ , por meio do clorofórmio.

Também pode usar-se o método proposto por Gerlit para o ruténio na alínea 1.5.4.1.

1.5.5.4 – *Por permutadores iónicos* — O método descrito em 1.5.4.2 aplica-se igualmente para a separação do molibdénio.

1.5.5.5 – *Por cromatografia em papel* — Usando como eluente n-butanol + ClH (1 N) ou n-butanol +  $OHNH_4$  (1,5 N), Lederer [41] obteve boas separações entre molibdénio e tecnécio. Idêntico resultado obtém Lederer e Levi [2] com n-butanol + ácido acético.

1.5.6 – DO RÉNIO — Esta separação é, juntamente com a do molibdénio, a mais importante, pois não só o rénio é habitualmente o elemento mais utilizado como co-precipitante, mas também nas pesquisas para tentar encontrar tecnécio primário procura-se isolar este dos minerais onde geralmente existe rénio. O problema é particularmente difícil atendendo à grande semelhança de propriedades que se verifica nestes dois elementos.

1.5.6.1 – *Por precipitação* — Já atrás foi indicado que em meio clorídrico ( $> 9$  N) o tecnécio não precipita pelo ácido sulfídrico enquanto que o rénio precipita destas soluções  $S_7Re_2$ .

Este facto tem sido aproveitado para efectuar a separação dos dois elementos. Se se pretende uma separação completa, o filtrado clorídrico é diluído a 1 N, aquecido, oxidado com água de bromo e saturado de  $SH_2$  para precipitar o  $S_7Tc_2$  e o  $S_7Re_2$  residual. Este precipitado é dissolvido em amónia e água oxigenada, a solução resultante é neutralizada, acidificada a 10 N com ClH e novamente saturada com  $SH_2$ .

Um terceiro ciclo fornece uma separação ainda mais perfeita [22] uma vez que está provado que não há, nestas condições, qualquer retenção de tecnécio pelo  $S_7Re_2$  [9].

1.5.6.2 – *Por permutadores iónicos* — Boyd [22] para conseguir uma separação ainda mais perfeita, e que ele utiliza a seguir à indicada anteriormente, faz passar a solução amoniacal de perrenato e pertecnetato numa coluna de permutador aniónico fortemente básico (Dowex 2) e usa uma solução 0,25 M de perclorato de potássio como eluente. Nestas condições obtém-se o perrenato em primeiro lugar e o pertecnetato em seguida.

1.5.6.3 – *Por extracção* — O método indicado por Gerlit, citado para a separação do ruténio em 1.5.4.1 e do molibdénio em 1.5.5.3, aplica-se igualmente para o rénio.

1.5.6.4 – *Por redução e co-precipitação* — Gerlit (*loc. cit.*) indica um possível método de separação que consiste em aquecer durante meia hora a solução clorídrica dos dois elementos afim de reduzir o tecnécio, e em seguida juntar um sal de ferro e precipitar o hidróxido respectivo com amónia. Filtrando e lavando com uma solução de sulfato de hidrazina, o tecnécio encontra-se todo no precipitado de hidróxido de ferro. Dissolve-se o precipitado num pequeno volume de  $NO_3H$  concentrado o que oxida o tecnécio à valência 7. Então o ferro é novamente precipitado pela amónia e o pertecnetato passa no filtrado.

1.5.6.5 – *Por electrólise* — O método indicado em 1.5.5.2 para o molibdénio parece também ser aplicável para a separação do rénio.

1.5.6.6 – *Por volatilização* — Conforme indicam Edwards e Pool [42] evaporações repetidas cinco vezes e alternadamente com ácidos clorídrico e nítrico, eliminam o rénio (sob a forma de cloreto volátil).

1.5.6.7 – *Por cromatografia em papel* — Lederer [41] indica uma possível separação dos dois elementos usando n-butanol + amónia (1,5 N) como eluente. Porém num trabalho recente [2] em que trabalhou com um isótopo de vida longa ( $^{99}Tc$ ), verificou que havia a formação de cometas para a frente das manchas, o que tornava a separação incompleta.

Neste mesmo trabalho, Lederer confirma que o único processo cromatográfico existente actualmente é o indicado pelo autor [1] em que se utiliza o n-butanol +  $ClH$  (12 N) como eluente.

### 1.6 — Doseamento de tecnécio

A questão de doseamento de macro quantidades de tecnécio não se põe habitualmente, dadas as quantidades mínimas de elemento de que se dispõe. Se porém houvesse necessidade de resolver esse problema a precipitação de pertecnetatos de nitron ou de tetrafenilarsónio, poderia constituir uma solução adequada.

Vão agora considerar-se os casos de doseamento de pequenas quantidades.

1.6.1 — ESPECTROFOTOMETRIA — O ião  $TcO_4^-$  em soluções aquosas provoca uma forte absorção no ultra-violeta, apresentando dois máximos a  $247 m\mu$  e  $289 m\mu$  [30] com os índices de absorção molares de 6220 e 2360, respectivamente [22]. A lei de Beer é verificada para concentrações até  $10^{-3}$  M.

1.6.2 — ESPECTROGRAFIA — Efectuando um depósito electrolítico de tecnécio num eléctrodo de cobre e utilizando o espectro de emissão obtido por descarga entre o eléctrodo anterior e um outro também de cobre, conseguem dosear-se quantidades da ordem de 0,1 mg, usando a linha  $4031,63 \text{ \AA}$ .

Este método tem, em relação ao anterior, a desvantagem de ser destrutivo da amostra.

1.6.3 — POLAROGRAFIA — Um método mais sensível que os anteriores foi estabelecido por Miller [32] utilizando a redução polarográfica de Tc (VII) a Tc (IV) numa solução tamponada de fosfato com  $pH = 7$ . Atinge-se a sensibilidade de  $0,05 \mu g/ml$ .

1.6.4 — ESPECTROMETRIA DE MASSA (DILUIÇÃO ISOTÓPICA) — Este método, ainda mais sensível que os anteriores e específico para determinados isótopos, foi utilizado por Boyd e colaboradores [43] nos seus trabalhos de pesquisa de tecnécio primário. Neste método adiciona-se ao material a analisar cerca de  $1 \mu g$  de  $^{99}Tc$  e quantidades imponderáveis de  $^{95m}Tc$ . Obtém-se depois por processos químicos uma solução aquosa de tecnécio da qual o elemento é depositado electroliticamente num filamento de irídio. Aquecendo este em corrente de hidrogénio obtém-se o tecnécio metálico. Este filamento é agora usado no espectrómetro de massa onde os iões de tecnécio são produzidos por bombardeamento electrónico e ionização térmica. Mostra o método que num depósito de cerca de  $1 \mu g$  do elemento podem determinar-se  $5 \times 10^{-9}$  g de  $^{97}Tc$  ou  $^{98}Tc$ .

1.6.5 - ACTIVACÃO NEUTRÓNICA — De todos os métodos propostos até ao momento, este é o mais sensível, pois permite atingir  $2 \times 10^{-11}$  g para  $^{99}\text{Tc}$  e  $3 \times 10^{-10}$  g para  $^{98}\text{Tc}$ .

Neste método, após uma separação química tão perfeita quanto possível especialmente de molibdénio e rénio, a substância que contém tecnécio é submetida a um bombardeamento de neutrões num reactor, e logo em seguida transferida para um detector de radiações com registo gráfico. Como se dá a seguinte reacção:



pode determinar-se pela curva de queda do  $^{99m}\text{Tc}$  a quantidade de  $^{98}\text{Tc}$  presente.

Para o isótopo  $^{99}\text{Tc}$  usando a activação com neutrões térmicos, obtém-se:



reacção esta que se dá com uma secção de aproximadamente 20 barns ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ), enquanto que a primeira é de  $\leq 1,0$  barn.

É talvez interessante transcrever-se do trabalho de Boyd [22] um resumo dos métodos indicados.

#### QUADRO 1.4

*Métodos para a detecção e doseamento de pequenas quantidades de tecnécio*

Método	Sensibilidade (em gramas)	Aplicações
Espectrofotométrico .. ...	$10^{-6}$	Todos os isótopos
Espectroquímico .. ...	$10^{-7}$	» » »
Polarográfico ... ..	$5 \times 10^{-8}$	» » »
Espectrométrico de massa (di- lução isotópica) ... ..	$5 \times 10^{-9}$	$^{97}\text{Tc}$ e $^{98}\text{Tc}$
Activação neutrónica ... ..	$3 \times 10^{-10}$ $2 \times 10^{-11}$	$^{98}\text{Tc}$ $^{99}\text{Tc}$

## CAPÍTULO 2

### Electroforese em papel

#### 2.1 — Preliminares

A literatura científica indica, até hoje, acerca de trabalhos de electroforese de soluções de rénio ou de tecnécio, unicamente um trabalho de Levi e Lederer [2], em que dizem ter examinado por electroforese o movimento de  $\text{TcO}_4^-$  e  $\text{ReO}_4^-$  usando  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$  e  $\text{NO}_3\text{H}$  como electrólitos, e concluído que se deslocam ambos com igual velocidade para o electrodo positivo.

O facto de nada ter sido ainda feito neste campo, juntamente com o de ser hábito do autor conduzir, sempre que possível, ensaios paralelos de cromatografia e electroforese, levou à execução dos ensaios que vão ser descritos neste capítulo.

Os resultados obtidos foram, em certos casos, de tal maneira interessantes, que ultrapassaram em importância prática os obtidos por cromatografia, técnica que tinha sido inicialmente o objectivo principal. E assim, mais uma vez se confirmou que a execução em paralelo de ensaios de cromatografia em papel e electroforese, constitui, geralmente, um meio precioso de interpretação dos fenómenos observados.

#### 2.2 — Algumas considerações teóricas

Quando numa solução contendo iões  $i$  se mergulham dois electrodos entre os quais existe uma diferença de potencial, a distância  $d_i$  percorrida pelo ião  $i$  é dada pela seguinte expressão [44, 45]:

$$d_i = \frac{u_i t i}{\kappa s} \quad (2.1)$$

em que

$u_i$  = mobilidade do ião ( $\text{seg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$t$  = tempo de passagem da corrente (seg)

$i$  = intensidade da corrente (ampères)

$\kappa$  = condutibilidade específica da solução ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$s$  = secção da solução entre os eléctrodos ( $\text{cm}^2$ )

A *mobilitade* pode ser expressa por:

$$u_i = \frac{Z_i e_o}{300,6 \pi \tau_i r_i} \quad (2.2)$$

em que

$$\begin{aligned} Z_i &= \text{número de cargas elementares } e_o \\ \tau_i &= \text{viscosidade da solução (cm} \cdot \text{g} \cdot \text{seg}^{-1}\text{)} \\ r_i &= \text{raio do ião } i \text{ (cm)} \end{aligned}$$

A *condutibilidade* de uma solução depende da natureza, da concentração e da temperatura do electrólito.

Quanto à *secção s*, se se tratar, como é o caso presente, de uma tira de papel de filtro, será [45]:

$$s = \frac{G_v - G_s}{\delta L} \quad (2.3)$$

em que

$$\begin{aligned} G_v &= \text{peso de papel saturado com a solução (g)} \\ G_s &= \text{peso do papel seco (g)} \\ \delta &= \text{peso específico da solução (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} \\ L &= \text{comprimento (cm)} \end{aligned}$$

Ainda por se tratar de papel a distância real  $d'_i$  percorrida pelo ião  $i$ , está relacionada com a distância teórica  $d_i$  pela seguinte expressão:

$$d'_i = k k' d_i \quad (2.4)$$

em que

$$\begin{aligned} k &= \text{constante } > 1 \text{ e função da textura do papel utilizado} \\ k' &= \text{constante } < 1 \text{ e que representa a resistência oposta pelo} \\ &\quad \text{papel à deslocação do ião (varia com as propriedades} \\ &\quad \text{do papel e, especialmente, com a sua carga eléctrica).} \end{aligned}$$

Se se substituir em (2.1) os valores de  $u_i$  e de  $d_i$ , obtém-se:

$$d'_i = \frac{1}{300,6 \pi} \cdot \frac{k k'}{s} \cdot \frac{Z e_o}{r_i} \cdot \frac{1}{\tau_i} \cdot t i \quad (2.5)$$

Deve notar-se ainda que o calor desenvolvido por cada centímetro de tira de papel é dado pela expressão [45]:

$$Q = 0,24 \cdot \frac{i^2 t}{x s} \quad (2.6)$$

Tomando como base as expressões (2.5) e (2.6) e as considerações teóricas de vários autores [44, 45, 46, 47], podem dividir-se os factores que influenciam o movimento iónico em electroforese em cinco grupos conforme são dependentes: de causas externas, do electrólito, dos iões a separar, do papel e do aparelho utilizado.

## 2.2.1 – FACTORES EXTERNOS

2.2.1.1 – *Diferença de potencial entre os eléctrodos* — Este factor, que é um dos mais importantes, encontra-se explícito na expressão (2.5), pois mantendo constantes todos os outros, o aumento da diferença de potencial aplicada provoca o aumento de  $i$ , e portanto de  $d'_i$ .

Não há porém uma linearidade perfeita na relação como pareceria dever haver, pois pela expressão (2.6) vemos que o aumento de  $i$  tem grande influência no aumento de  $Q$ , e o aumento da temperatura vai influenciar por sua vez outros factores da expressão (2.5) tais como  $\tau$  e  $\alpha$ .

2.2.1.2 – *Tempo* — O factor tempo, cuja importância é idêntica à do anterior, está também explícito na expressão (2.5) e a sua acção é semelhante.

A sua influência sobre o aquecimento é porém menor, e como há interesse em reduzir este ao mínimo, quando se pretende aumentar  $d'_i$  deve aumentar-se de preferência  $t$ , mantendo sempre  $i$  em valores baixos.

2.2.1.3 – *Temperatura* — A temperatura à qual se efectua o ensaio tem influência em  $d'_i$  conforme já atrás se indicou. Deve recordar-se que a temperatura final de uma electroforese é sempre superior à inicial em virtude da libertação de calor expressa em (2.6).

O aumento de temperatura provoca:

- diminuição de  $\tau$  e portanto aumento de  $d'_i$
- aumento de  $\alpha$  (grau de ionização) logo de  $\alpha$ , e portanto diminuição de  $d'_i$
- nas soluções concentradas, diminuição da influência da «atmosfera iónica» que envolve o ião que se desloca, e portanto aumento de  $d'_i$ .

Duma forma geral parece verificar-se um aumento de  $d'_i$  com a temperatura.

## 2.2.2. - FACTORES DEPENDENTES DO ELECTRÓLITO

2.2.2.1 - *Natureza do electrólito* — A natureza do electrólito reflete-se explicitamente em  $\tau$  e  $\kappa$ . Realmente a viscosidade  $\tau$  de uma solução depende da substância dissolvida, e a condutibilidade  $\kappa$  é função da constante de dissociação (K) e do grau de ionização ( $\alpha$ ), grandezas estas que dependem do electrólito.

Implicamente a sua influência observa-se na possibilidade de complexar, oxidar ou reduzir o ião que se desloca, alterando assim a espécie iónica quer em mobilidade quer em número e sinal das cargas eléctricas.

2.2.2.2. - *Concentração do electrólito* — Para um determinado electrólito o aumento da concentração provoca um aumento de  $\tau$  e de  $\kappa$ , logo uma diminuição de  $d'_i$ .

O aumento da condutibilidade devido ao aumento de concentração, se bem que pela expressão (2.6) diminua  $Q$ , provoca contudo um aumento de  $i$  quando, como geralmente se faz, se trabalha a potencial constante ( $E = \frac{i}{\kappa}$ ). Portanto o aumento de concentração traduz-se por um aumento de calor libertado, logo, por uma diminuição de  $d'_i$ .

Finalmente, sabe-se também que o aumento de concentração provoca o aumento do efeito de Debye-Hückel que é o retardamento da migração devido à atmosfera iónica que envolve os iões que se deslocam.

Por todas estas razões se conclui que para grandes deslocamentos deve trabalhar-se com electrólitos diluídos.

2.2.2.3 - *pH do electrólito* — Este factor não está explícito nas expressões apresentadas, mas pode ter muita importância nos fenómenos de complexação ou oxidação-redução do electrólito em relação à substância a deslocar.

## 2.2.3 - FACTORES DEPENDENTES DOS IÕES A SEPARAR

2.2.3.1 - *Carga iónica* — O sinal da carga iónica determina o sentido de deslocação, enquanto que o número dessas cargas ( $Z_i$ ), aumenta a deslocação  $d'_i$  como se compreende da expressão (2.5).

2.2.3.2 - *Raio iónico* — Da mesma expressão se deduz que quanto menor for o raio iónico  $r_i$ , maior será a deslocação  $d'_i$ , sendo iguais os restantes factores.

2.2.3.3 – *Concentração dos iões a separar* — Se a concentração da solução a separar foi baixa, a migração pode ser reduzida pelo efeito salino do electrólito, ou aumentada no caso dos catiões, pois o electrólito embebendo o papel neutraliza as suas forças de adsorção e permite assim um maior deslocamento dos iões positivos [46]. Se a concentração for alta e o electrólito pouco concentrado, observam-se geralmente manchas difusas, devido ao aumento dos efeitos de electro-osmose.

## 2.2.4 – FACTORES DEPENDENTES DO PAPEL

2.2.4.1 – *Textura do papel* — Sendo o papel um entrançado de fibras, a distância  $d'_i$  que os iões percorrem é superior à que percorreriam em solução ( $d_i$ ), donde o factor  $k > 1$ . Este factor dependerá, naturalmente, da textura do papel e da sua densidade.

### 2.2.4.2 – *Natureza do papel*

2.2.4.2.1 – *Adsorção* — Verifica-se que certas substâncias sofrem uma adsorção pelo papel durante a electroforese, especialmente as catiónicas, dado que a celulose contém numerosos grupos —COOH que se ionizam, e portanto o papel exhibe, normalmente, uma carga negativa. Esta adsorção manifesta-se por manchas em forma de cometa com caudas mais ou menos longas. Foram já indicadas em 2.2.3.3 algumas relações entre a adsorção e a concentração do electrólito e dos iões a separar.

Esta adsorção é função da natureza do papel e encontra-se expressa pelo factor  $k' < 1$  que figura em (2.5).

2.2.4.2.2 – *Electro-osmose* — Devido à carga eléctrica da celulose verifica-se durante a electroforese um movimento iónico ao longo do papel, chamado movimento de electro-osmose. O seu sentido depende da carga do papel que é geralmente negativa, e assim a distância  $d'_i$  pode ser aumentada ou diminuída.

Pode determinar-se usando partículas não ionizadas e medindo o seu deslocamento em condições semelhantes às do ensaio.

Esta corrente depende da qualidade do papel utilizado.

2.2.4.3 – *Espessura* — Como se vê na expressão (2.5) a secção  $s$ , que para uma dada largura de banda depende só da espessura do papel, tem influência em  $d'_i$ , diminuindo este valor para um aumento de  $s$ .

Além disso o aumento de  $s$  implica o aumento de  $i$ , e portanto um aumento de  $Q$ , o que influi desfavoravelmente sobre  $d'_i$ .

O aumento da espessura do papel aumenta a corrente de electro-osmose e a adsorção.

2.2.5 – FACTORES DEPENDENTES DO APARELHO — Quando se mergulham os dois extremos da banda de papel na solução, esta sobe por capilaridade de ambos os lados até se juntar no centro da banda. A partir deste momento continua a verificar-se uma corrente de electrólito muito mais fraca, destinada a compensar as perdas por evaporação sofridas pela banda. Esta corrente, que se chama *corrente de saturação*, depende do dispositivo prático utilizado e pode quase eliminar-se. A sua eliminação provoca uma distribuição uniforme de potencial ao longo da banda de papel, o que não se verifica se essa corrente existir.

O exame detalhado que acaba de efectuar-se aos factores que influenciam a deslocação de um ião em electroforese em papel, mostra que o fenómeno é demasiado complexo para que se possa fazer, à priori, um estudo teórico que determine a deslocação final de um ião. Contudo deste exame alguns factos se salientam que muito ajudam a conduzir os ensaios de electroforese.

Assim se verifica que, habitualmente, há vantagem em:

- trabalhar com valores baixos de  $i$  para evitar o aquecimento exagerado;
- compensar com valores de  $t$  elevados as intensidades baixas, afim de obter as deslocações desejadas;
- utilizar, de preferência, electrólitos diluídos;
- empregar papéis pouco espessos, a menos que se trate de de macro-quantidades.

### 2.3 — *Aspecto teórico da separação rênio-tecnécio*

Antes de iniciar a parte experimental cujos resultados são apresentados mais adiante, foi feito um esboço de programa baseado em algumas considerações teóricas que se vão resumir, pois elas determinaram o caminho que foi seguido.

A electroforese dos iões  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  não seria de esperar que conduzisse a deslocações diferentes, dado que é sabido que os iões contendo o mesmo número de átomos de oxigénio têm um volume semelhante [48] o qual é de cerca de 42 ml para iões do tipo  $\text{XO}_4^-$ , e que a carga eléctrica dos dois iões é a mesma.

Uma hipótese restava tentar que seria encontrar possibilidades de complexar estes aniões. Porém a pesquisa bibliográfica a que se procedeu para o rénio (pois quanto ao tecnécio quase nada existe) não forneceu qualquer complexo conhecido da valência 7.

No diagrama de oxidação-redução representado na Fig. 1.2, nota-se uma diferença notável dos potenciais dos sistemas Re (VII)/Re (IV) e Tc (VII)/Tc (IV), que são, respectivamente,  $-0,510$  V e  $-0,738$  V. Outra diferença ainda mais notável ocorre nos sistemas (VI)/(IV), mas o seu interesse é mais restrito dado o fenómeno de dismutação conhecido nas valências 6 destes elementos em meio ácido, especialmente no tecnécio, o que complica seriamente o problema. É porém possível que em meio alcalino se possa explorar esta diferença.

Fixando a atenção no sistema (VII)/(IV), pois que a valência 4 tem condições razoáveis de estabilidade, imaginou-se que se se conseguisse um sistema de redox com um valor de  $E_0$  entre  $-0,738$  V e  $-0,510$  V, se poderia obter uma redução do tecnécio à valência 4, enquanto que o rénio se manteria heptavalente. A modificação da valência traria a alteração do volume iónico, e, possivelmente, da natureza e número de cargas eléctricas, o que nos permitiria obter uma separação por electroforese. Os resultados obtidos vieram confirmar que esta hipótese era aceitável.

Para a escolha do redutor, embora inicialmente tivessem servido de guia as tabelas existentes de  $E_0$ , verificou-se que o melhor seria proceder a uma experimentação sistemática, pois muitos são os factores que influem nos valores dos potenciais normais: temperatura, pH do meio, estabilidades dos possíveis complexos formados com os elementos a reduzir, concentração dos elementos a reduzir, etc., não falando ainda na possível influência do papel com as suas conhecidas propriedades redutoras. Experimentaram-se assim todos os redutores indicados na literatura relativa a estes elementos, especialmente aqueles que conduzem à tetravalência. Alguns ensaios ainda foram conduzidos para estudar as alterações provocadas por agentes complexantes, pois as valências 4 destes elementos formam grande número de complexos.

Muito restaria a fazer ainda com as valências intermédias 6 e 5, e inferiores 3 e 2. Dado porém o fraco conhecimento actual destas valências e o facto de se ter esgotado a pequena quantidade de tecnécio de que se podia dispor, os ensaios com este elemento foram interrompidos, prosseguindo somente em parte com o rénio para recolher elementos capazes de servirem para futuras investigações logo que se disponha de nova quantidade de tecnécio. Estes resultados encontram-se no capítulo 4.

## 2.4 — Técnica experimental

2.4.1 — APARELHAGEM E MATERIAIS — A grande maioria dos ensaios foram executados por uma técnica que se assemelha às de Lederer [44] e de Kunkel e Tiselius [44], e cujo esquema está representado na Fig. 2.1.

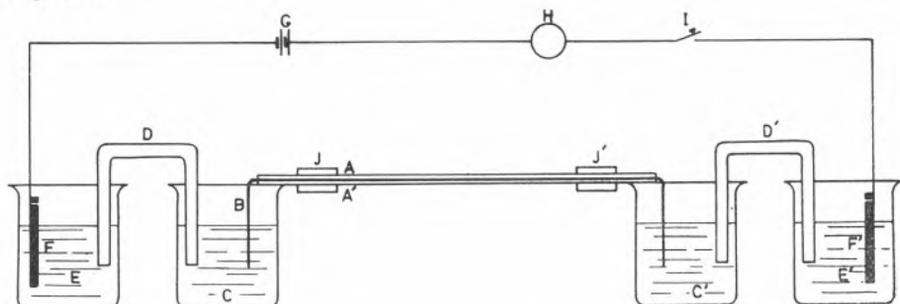


FIG. 2.1 — Esquema da instalação para electroforese em papel.

- A, A' — Placas rectangulares de chapa de vidro ( $200 \times 60 \times 2$  mm).
- B — Banda de papel de  $360 \times 30$  mm.
- C, C' — Copos de 150 ml contendo 60 ml de electrólito.
- D, D' — Pontes de agar-agar (solução a 2 % de agar-agar e 4 % de ClK).
- E, E' — Copos de 150 ml contendo 60 ml de ClK a 4 %.
- F, F' — Eléctrodos de grafite.
- G — Alimentador de corrente contínua.
- H — Miliamperímetro.
- I — Interruptor.
- J, J' — Molas de fixação das placas A e A'.

A modificação mais importante que se introduziu foi a utilização das pontes de agar-agar que têm por fim evitar o contacto entre o papel e os produtos de decomposição electrolítica. Isto era fundamental no caso presente pois sendo alguns desses produtos oxidantes enérgicos (cloro, bromo, etc.), se estivessem em contacto com o papel poderiam, pelo atrás citado fenómeno de electro-osmose, alterar o potencial de redox que se pretendia estabelecer na banda de papel.

Utilizou-se habitualmente a fixação de potencial, pois os alimentadores de corrente contínua eram rectificadores de corrente alternada que não tinham uma regulação contínua de voltagem, mas sim pontos isolados, tais como 100 V, 150 V, 200 V, etc. Quando se trabalha com fixação de potencial o miliamperímetro tem mais uma função de verificador da passagem de corrente, podendo mesmo ser dispensado. Contudo foi empregado quase sempre, pois se a corrente ultrapassava os 15 a 20 mA, isso indicava que o aquecimento das placas viria a ser considerável.

A ligação dos eléctrodos de grafite aos fios condutores deve ser feita com fios de platina para evitar a contaminação do electrólito com o cobre que é facilmente solúvel em meios ácidos.

É também muito importante que o nível dos líquidos nos copos *C* e *C'* seja o mesmo, para evitar correntes de nivelamento ao longo do papel. Com o mesmo fim devem ser evitados aquecimentos desiguais do conjunto, pelo que a incidência directa dos raios solares ou a proximidade dos radiadores ou outras fontes de calor, deve ser evitada.

O papel que se empregou em todos os ensaios foi da Papeterie d'Arches, n.º 302, qualidade que é muito semelhante ao Whatman n.º 1.

**2.4.2 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS** — A banda de papel tendo ao centro e segundo a dimensão transversal um traço feito a lápis, é mergulhada totalmente no electrólito que vai utilizar-se, e em seguida colocada sobre uma folha do mesmo papel. Coloca-se então por cima uma nova folha fazendo um pouco de pressão com os dedos para assim remover da banda o excesso de solução. Retirando o papel que cobre a banda procede-se à colocação das gotas das soluções a ensaiar sobre o traço central com a ajuda de micropipetas. A banda é então colocada sobre uma das placas de vidro de forma que o traço coincida com o centro da placa. Sobre esta coloca-se a segunda placa de vidro usando duas ou quatro molas de fixação para manter uma boa aderência. O conjunto é apoiado nos bordos dos dois copos *C* e *C'* de modo que os extremos da banda mergulhem igualmente no líquido que aqueles contêm.

Terminada a electroforese a banda de papel é retirada, colocada sobre uma folha de papel e seca ao ar ou debaixo da lâmpada infra-vermelha. Procede-se então à revelação das manchas por pulverização ou por imersão num revelador adequado. À banda final obtida, certos autores chamam *ferograma*.

Procede-se finalmente à medida da distância percorrida pelo ião, distância esta que é medida entre o centro da mancha e a linha central do ferograma, e que leva a indicação do sinal da carga do ião.

## 2.5 — Resultados

Na apresentação dos resultados seguiu-se uma ordem sensivelmente cronológica relativamente à execução.

Com base nas indicações do trabalho de Gerlit já citado, foram experimentados todos os redutores ali indicados, e ainda outros. Para a parte final foram deixados os ensaios feitos com hidrácidos com os quais o estudo foi mais detalhado.

Antes porém de se proceder aos ensaios com redutores, foram feitas determinações prévias com os iões  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  em electrólito ácido, neutro e alcalino, para avaliar do seu comportamento, uma vez

que nada havia sido ainda publicado sobre o assunto. Em todos os ensaios eram marcados no traço central da banda de papel dois pontos à distância de 15 mm um do outro, sendo num deles depositada uma gota de solução de perrenato e no outro uma gota de solução de pertecnetato. Desta forma os ensaios eram conduzidos em idênticas condições e portanto os resultados eram comparáveis.

Convencionou-se que na apresentação dos valores obtidos quando o ião se deslocasse para o polo positivo se atribuiria o sinal - à distância percorrida e, inversamente, se atribuiria o sinal + quando a deslocação fosse para o polo negativo. Pareceu esta a convenção mais lógica pois assim haverá concordância entre os sinais das distâncias percorridas e os das espécies iónicas respectivas.

O tecnécio foi também revelado por meio de um contador Geiger. Para isso a banda era envolvida em papel celofane para evitar o contacto directo, e fixada numa régua de plexiglas que possuía uma escala

## QUADRO 2.1

*Electroforese em soluções ácidas, neutras e alcalinas de cloreto de amónio*

Características dos ensaios	Composição do electrólito			
	$\text{ClNH}_4$ (4 %) + $\text{ClH}$ (1 N)	$\text{ClNH}_4$ (4 %)	$\text{ClNH}_4$ (4 %) + $\text{OHNH}_4$ (1 N)	
Ensaio	E.1	E.2	E.3	
Solução de rénio ( $\text{ReO}_4\text{K}$ ) ... ..	←———— aquosa saturada —————→			
Solução de tecnécio ( $\text{TcO}_4\text{NH}_4$ )	←———— aquosa (0,2 %) —————→			
Tensão (em V) ... ..	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	—	—	—	
Tempo (em minutos) ... ..	120	120	120	
Revelador (*) ... ..	SCNK + $\text{Cl}_2\text{Sn}$ e contador Geiger			
Distância percorrida (em mm)	Re... ..	- 12	- 60	- 54
	Tc... ..	- 13	- 61	- 54

(\*) A revelação foi feita por pulverização da banda, já seca, com solução concentrada de SCNK, seguida de secagem e nova pulverização com  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ . O rénio apresenta uma mancha laranja enquanto que o tecnécio exibe, nas mesmas condições, uma mancha amarela.

Embora se obtivesse idêntico resultado com uma só pulverização com as duas soluções misturadas, foi preferida a dupla pulverização pois, como se verá em ensaios adiante descritos, este processo permite obter informações complementares.

milimétrica gravada de tal forma que o traço central da banda coincidissem com o zero da escala. Então esta régua é colocada debaixo do tubo do contador Geiger, mas interpondo entre este e a régua de plexiglas uma placa de chumbo que possui uma fenda rectangular de  $30 \times 5$  mm. Desta forma fica exposta ao contador uma secção rectangular da banda de papel cujo comprimento é igual à largura da banda (30 mm) e cuja largura é de 5 mm. Mede-se o número de pancadas do contador num certo intervalo de tempo (geralmente 15 ou 30 segundos) com a banda na posição 0. Em seguida desloca-se 5 mm a régua e volta a fazer-se nova leitura. Desta forma percorre-se toda a banda tanto na parte anódica como na catódica. Os valores obtidos registam-se num gráfico e assim se localiza a posição do elemento no

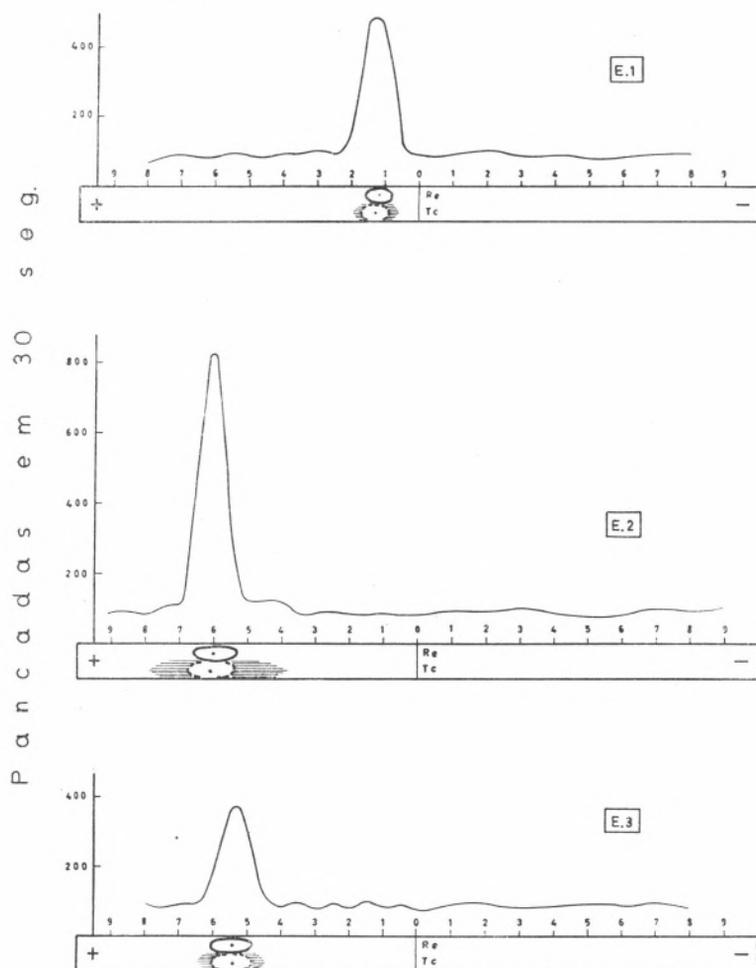
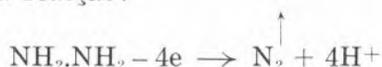


FIG. 2.2 - Radioferogramas referentes ao Quadro 2.1.

ferograma. A título de exemplo indicam-se na Fig. 2.2 os gráficos obtidos com os ensaios do Quadro 2.1. Porém em ensaios futuros só se apresentarão os gráficos respectivos quando haja nisso vantagem para a interpretação dos resultados.

Indique-se ainda que se verificou que a sensibilidade de revelação do tecnécio era sensivelmente a mesma pelo método colorimétrico ( $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ ) que pelo método radioactivo. Isto pode parecer estranho pois habitualmente este último método é muito mais sensível. A explicação é que a energia de radiação  $\beta$  do  $^{99}\text{Tc}$  é bastante fraca (0,290 MeV) e temos ainda que considerar a absorção das radiações devida ao papel de filtro e ao celofane que o envolve.

2.5.1 – HIDRAZINA — Os potenciais normais aparentes indicados por Charlot [49] para a reacção:



são:

$$\begin{aligned} & - 0,45 \text{ V a pH} = 0 \\ & - 0,10 \text{ V a pH} = 8 \div 12 \\ & + 0,4 \text{ V a pH} = 14 \end{aligned}$$

Acrescenta também o mesmo autor que todas as reacções com hidrazina são lentas.

Não serão portanto de esperar reduções fáceis de perrenato e de pertecnetato ( $E_0 = -0,510$  e  $-0,738$  V) em meio muito ácido, embora os valores dos potenciais permitam esperar essa redução. Porém à medida que o pH vai aumentando, a redução deve começar a poder dar-se mesmo a frio.

Como de acordo com as indicações de Gerlit (*loc. cit.*) a hidrazina reduz o pertecnetato tanto em meio alcalino como ácido, foi resolvido efectuar alguns ensaios prévios em que se usou como electrólito sulfato de hidrazina em solução aquosa, ácida e alcalina, e cujos resultados se encontram agrupados no Quadro 2.2. Em todos eles foram utilizadas as mesmas soluções de perrenato e pertecnetato referidas no Quadro 2.1, e os processos de revelação foram os mesmos ali indicados.

Verificou-se por estes ensaios que em meio sulfúrico não havia qualquer separação, enquanto que em meio amoniacal se obtinha uma excelente separação.

Como atrás se indicou após a colocação da gota de  $\text{TcO}_4\text{NH}_4$  sobre o papel embebido em sulfato de hidrazina amoniacal observa-se um gradual escurecimento daquela, o que se supõe ser devido a uma redução ao estado de  $\text{TcO}_2$ , dada a sua cor cinzento-escura semelhante à do  $\text{ReO}_2$ , e a sua quase imobilidade no papel. Porém nos radioferogramas da Fig. 2.3 pode observar-se que em meio amoniacal 1 N há um começo

## QUADRO 2.2

*Electroforese em soluções de sulfato de hidrazina*

Características dos ensaios	Composição do electrólito				
	$\text{SO}_4\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_4 (0,2\text{M}) + \text{SO}_4\text{H}_2$		$\text{SO}_4\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_4 (0,2\text{M})$	$\text{SO}_4\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_4 (0,2\text{M}) + \text{OH}^- \text{NH}_4^+ (d=0,925)$	
	até pH=1,2	até 1N	pH=1,4	até 1N	até 4N
Ensaio	E.4	E.5	E.6	E.7	E.8
Tensão (em V) ... ..	300	300	300	300	300
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	—	—	—	—	—
Tempo (em minutos) ...	90	90	90	90	90
Distância percorrida (em mm) ...					
Re ...	-82	-24	-78	-88	-94
Tc ...	-82	-24	-78	0 ( $\rightarrow +2$ )	0 ( $\rightarrow -0,5$ )
Diferenças ( $\Delta$ ) (em mm)	0	0	0	88	94

*Observações:* Na revelação dos ensaios 4, 5 e 6 notou-se a mancha amarela do tecnécio com o  $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ . Porém nos E. 7 e E. 8 a mancha do tecnécio que ficou na origem tinha a cor negra (cor que tomou logo alguns minutos após a sua colocação no papel) e a cauda positiva não era visível nem foi revelada cromaticamente, sendo só a revelação radioactiva que a determinou.

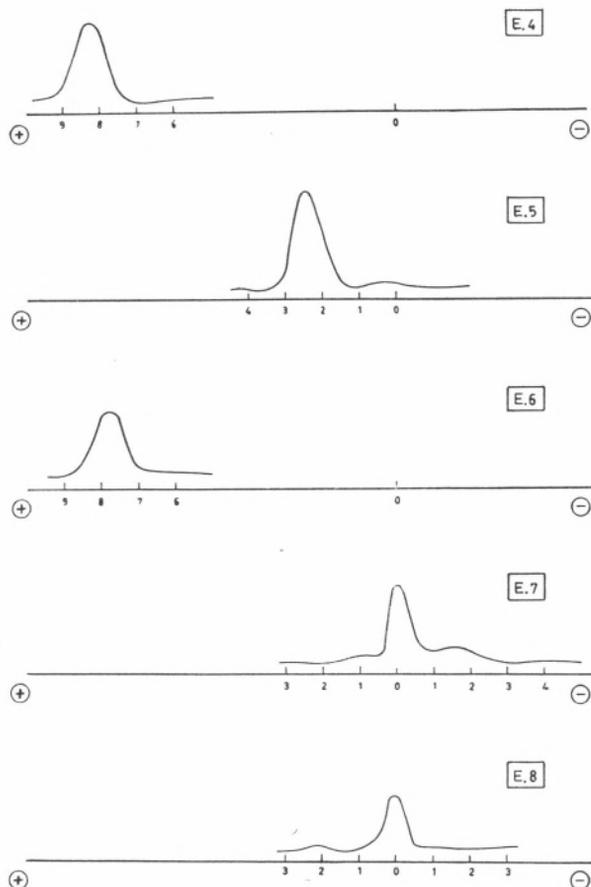


FIG. 2.3 - Radioferogramas do Quadro 2.2.

de migração catiónica e toda a mancha escura se acha deslocada naquele sentido, enquanto que em meio 4 N há uma ligeira tendência aniónica, encontrando-se a mancha ligeiramente deslocada do centro.

A fim de estudar a influência do pH nesta separação foi efectuada uma nova série de ensaios em que se tentaram preparar electrólitos tamponados utilizando soluções de sulfato de hidrazina misturadas com quantidades variáveis de hidrato de hidrazina.

O processo de preparação foi dissolvendo 3,9 g de sulfato de hidrazina em  $x$  ml de hidrato de hidrazina (a 98 %) completando com água a 150 ml. Deste modo obtinha-se sempre uma solução 0,2 M de sulfato de hidrazina, mas com pH diversos. O Quadro 2.3 resume a composição das soluções usadas e indica o pH de cada uma, o qual foi determinado num aparelho «Radiometer» momentos antes da solução ser utilizada.

QUADRO 2.3

*Composição e pH das soluções de sulfato e hidrato de hidrazina*

Soluções	Peso de $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (g)	Volume de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}_2$ (ml)	Volume final (ml)	pH
S. I .. ... ..	3,9	0	150	1,30
S. II ... ..	3,9	1,0	150	1,91
S. III ... ..	3,9	1,5	150	6,57
S. IV ... ..	3,9	2,0	150	7,62
S. V ... ..	3,9	3,0	150	8,14
S. VI ... ..	3,9	4,0	150	8,30
S. VII ... ..	3,9	10,0	150	8,95
S. VIII .. ...	3,9	25,0	150	9,67
S. IX ... ..	3,9	50,0	150	10,44
S. X .. ...	3,9	100,0	150	11,72
S. XI ... ..	3,9	150,0	150	12,74

Como se tivesse verificado que a separação de rénio de tecnécio era possível, foi resolvido, em alguns dos ensaios, verificar também o comportamento do molibdénio. Para isso utilizou-se uma solução de molibdato de amónio e a revelação foi feita pelo  $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ . O quadro que segue resume os resultados encontrados e a Fig. 2.4 fornece os radioferogramas correspondentes.

QUADRO 2.4

*Electroforese em soluções de sulfato e hidrato de hidrazina*

Características dos ensaios	Composição do electrólito											
	S.I	S.II	S.III	S.IV	S.V	S.VI	S.VII	S.VIII	S.IX	S.X	S.XI	
Ensaio	E.9	E.10	E.11	E.12	E.13	E.14	E.15	E.16	E.17	E.18	E.19	
Tensão (em V) ... ..	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	5,2	4,0	3,4	3,8	3,4	3,8	3,4	3,8	3,6	3,4	2,4	
Tempo (em minutos) ...	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
pH .....	1,30	1,91	6,57	7,62	8,14	8,30	8,95	9,67	10,44	11,72	12,74	
Distância percorrida (em mm)	Re...	-30	-33	-36	-34	-31	-31	-35	-30	-30	-26 (0)	-24 (0)
	Tc...	-28	-30	-33	-30 (→0)	0 (→+0,5)	0 (→+0,5)	+1 (→0)	+1 (→0)	+0,5(→0)	+0,5(→0)	0 (→+0,5)
	Mo..	0	—	-39 (→0)	—	—	—	-56	—	—	-37	-20
Diferença ( Δ ) (em mm)	Re-Tc...	2	3	3	4	31	31	30	31	30,5	26,5	24
	Re-Mo...	30	—	3	—	—	—	21	—	—	11	4
	Tc-Mo...	28	—	3	—	—	—	57	—	—	37,5	20

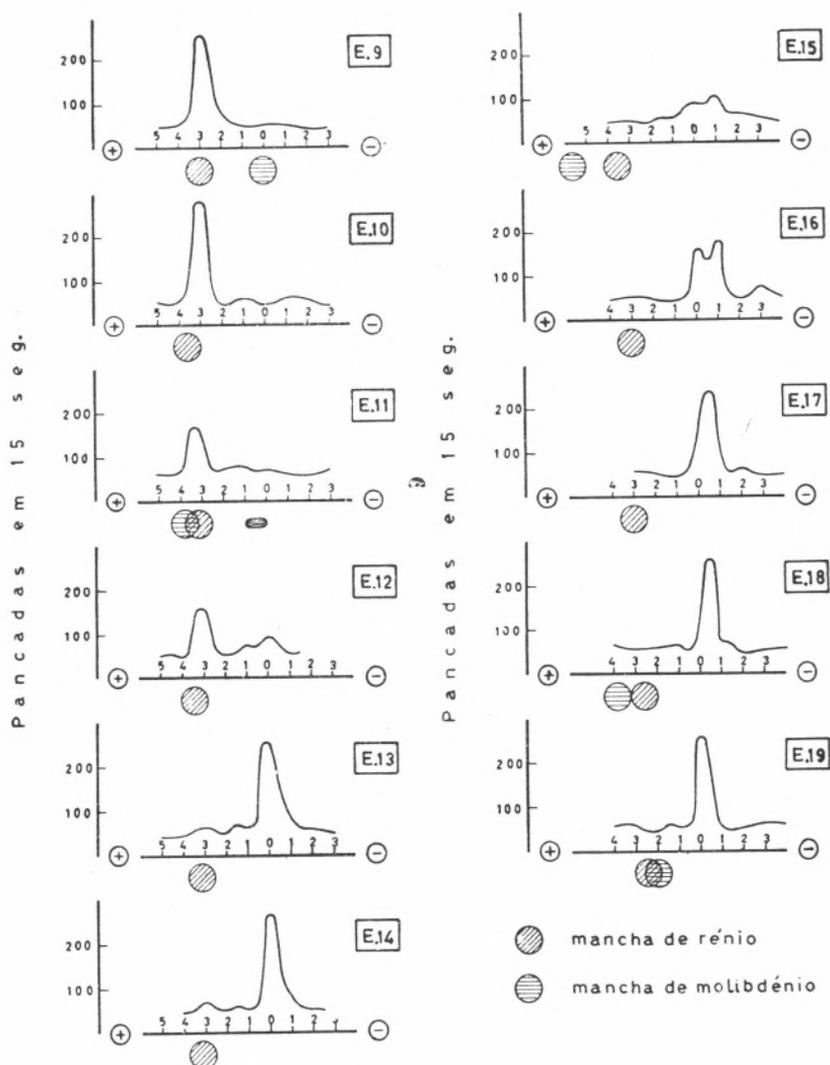


FIG. 2.4 - Radioferogramas do Quadro 2.4.

### 2.5.1.1 - Observações aos resultados obtidos

*Rênio* — Migra sempre como anião e sòmente nos dois últimos ensaios, quando o pH atinge 11,7, se verifica uma pequena retenção na origem, que se notou logo de início pela formação de uma mancha escura que não se move.

É curioso registrar que se se deixarem as bandas de electroforese secar durante algumas horas, começa a notar-se um escurecimento no

local onde se encontra o rénio após a migração, quando a electroforese se faz em meio alcalino, isto é, só a partir do E.12. O tempo que essa mancha demora a aparecer é função do pH, pois enquanto em E.13 demorou 14 horas, nos outros ensaios este tempo era tanto mais reduzido quanto o pH aumentava.

*Tecnécio* — Em meio ácido a migração é aniônica e semelhante ao rénio. Porém no E.12, primeiro ensaio em que o pH ultrapassa 7, há já uma nítida retenção na origem embora a maioria migre com o rénio. Notar porém que a mancha original não deu cor com o SCNK + Cl<sub>2</sub>Sn, mas sim enegreceu mais tarde e foi revelada por radioactividade.

Nos ensaios E.13 e E.14 a quase totalidade de tecnécio fica retida na origem com tendência de migração catiónica. Nestes ensaios a mancha de tecnécio enegrece passados poucos minutos da sua colocação sobre o papel e não dá, depois, qualquer coloração com o SCNK + Cl<sub>2</sub>Sn.

Nos ensaios E.15 e E.16 nota-se uma franca migração catiónica com uma retenção igualmente forte na origem. Nestes ensaios o escurecimento do tecnécio é ainda mais rápido não chegando a demorar 1 minuto.

Finalmente nos ensaios E.17, E.18 e E.19 a migração catónica diminui e acaba por ficar só uma retenção original. O escurecimento do tecnécio nestes ensaios é quase instantâneo.

*Molibdénio* — Este elemento em meio ácido fica retido na origem onde a mancha toma imediatamente uma cor azul. Em meio quase neutro (E.11), migra já nitidamente como anião, embora ainda com retenção original (azul). À medida que o pH aumenta, a sua migração aumenta também, atingindo um valor muito elevado com pH = 8,95. A partir daí parece haver uma brusca diminuição de deslocação.

2.5.1.2 — *Interpretação dos resultados* — Não é possível em fenómeno tão complexo como este e com tão reduzidos elementos experimentais, apresentar uma explicação com pretensões de completa. Porém algumas hipóteses são de considerar.

No que diz respeito ao *rénio* pode admitir-se que se trate de uma redução, provavelmente ao estado tetravalente, e, como se trata de um meio alcalino, formar-se-á ReO<sub>2</sub> a avaliar pela cor e pela imobilidade das duas pequenas manchas dos ensaios E.18 e E.19. A redução porém seria muito lenta com pH baixos, aumentando a velocidade de reacção com a alcalinidade.

Quanto ao *tecnécio*, segundo Gerlit, a sua redução deveria dar-se à valência 6 em meio alcalino, embora o autor não dê pormenores de pH, temperatura, etc. Esta valência, a verificar-se, deveria ser do tipo TcO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, a menos que haja a formação de um complexo com os iões hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Porém, de qualquer maneira, não parece ser de atri-

buir à valência 6 as manchas escuras que se observam após a colocação das gotas de tecnécio, e as quais, conforme opinião manifestada para o rénio, parecem ser de  $TcO_2$ .

Examinando os radioferogramas da Fig. 2.4 nota-se contudo um facto que poderia fazer pensar na existência da valência 6. Nos ensaios E.10 a E.15 nota-se, talvez, um pequeno máximo aniónico entre 1 e 2 cm. A sensibilidade da medida, ou melhor, a quantidade empregada de tecnécio, não foi suficiente para que se possa garantir que é um máximo. A existir realmente esse máximo poderia tratar-se da valência 6. Porém parece mais razoável explicá-lo como sendo uma ligeira redução que começa a dar-se da valência 7 quando esta começa a movimentar-se, e que fica fixada após a redução.

A migração catiónica verificada pode ter três explicações:

- formação de uma valência inferior a 4 (3 ou 2), catiónica
- formação de um complexo catiónico entre a hidrazina ( $N_2H_5^+$ ) e o Tc (IV)
- formação de um colóide positivo de  $TcO_2$ .

A primeira hipótese é bastante de considerar, se se atender a que o manganés é um elemento que se reduz com facilidade ao estado catiónico de  $Mn^{+2}$ . Ora estando o tecnécio entre o rénio e o manganés, é possível que tenha uma ligeira tendência a passar a catiónico por redução, o que não se verifica com o rénio.

Verifica-se que o aumento exagerado da alcalinidade reduz a tendência catiónica, o que também não é de estranhar.

Finalmente quanto ao *molibdénio* verifica-se que apresenta grandes deslocções em meio alcalino, mas sujeito a grandes variações com o pH. Na zona ácida poderiam interpretar-se essas variações pela formação de isopoliácidos. Mas como na zona alcalina só é de crer a presença de  $MoO_4^{-2}$ , terá que admitir-se que as grandes variações observadas no deslocamento são motivadas pela hidrazina, quer por uma redução de Mo (VI), quer pela formação de complexos.

2.5.1.3 – *Zonas de separação* — Os resultados mostram que a separação rénio-tecnécio pode ser eficazmente realizada numa zona de pH compreendida entre 8,9 e 10,4.

A separação do molibdénio destes dois elementos pode efectuar-se com  $pH = 8,9$ .

Este resultado é extremamente interessante pois permite uma rápida separação de três elementos difíceis de separar por outros processos.

2.5.2. - HIDROXILAMINA — A hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) é uma substância com propriedades redutoras embora menos pronunciadas do que a hidrazina. Charlot [49] indica os potenciais normais aparentes de:

$$+ 0,3 \text{ V a pH} = 14$$

e

$$- 0,35 \text{ V a pH} = 0$$

Haveria portanto possibilidade teórica de obter uma redução tanto de perrenato como de pertecnetato. Não deverá esquecer-se todavia que este redutor é geralmente muito lento.

Efectuaram-se alguns ensaios utilizando para isso o sulfato de hidroxilamina ( $\text{SO}_4\text{H}_2\cdot\text{NH}_2$ ) e fazendo variar o pH e a concentração do sal. Os resultados obtidos encontram-se condensados no Quadro 2.5.

QUADRO 2.5

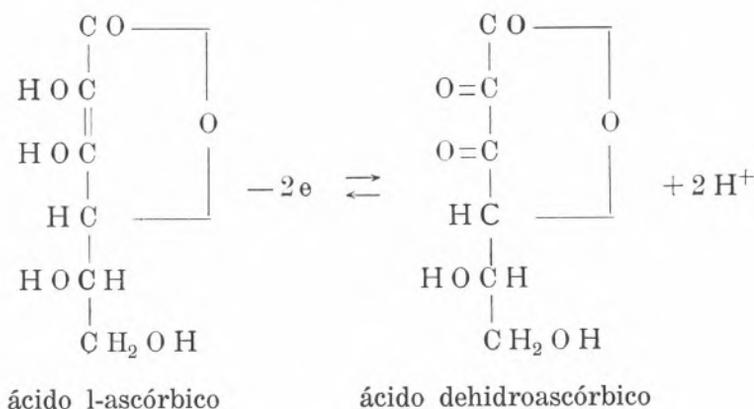
*Electroforese em soluções de sulfato de hidroxilamina*

Características dos ensaios	Composição do electrólito					
	Sulfato de hidroxilamina					
	0,2 M em $\text{O H}_2$	0,2 M em $\text{SO}_4\text{H}_2$ (1N)	0,2 M em $\text{OHNH}_2$ (1N)	0,2 M em $\text{OHNH}_2$ (6N)	0,6 M em $\text{OHNH}_2$ (6N)	
Ensaio	E.20	E.21	E.22	E.23	E.24	
Tensão (em V) ... ..	200	200	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA) ...	2,8	8,0	3,6	3,0	4,8	
Tempo (em minutos)	90	90	90	90	90	
pH ... ..	2,87	0,73	10,10	—	—	
Distância percorrida (em mm) {	Re ...	-33	-8	-32	-27	-18
	Tc ...	-31	-8	-31	-27	-18

Não se observa qualquer separação dos dois elementos, caminhando ambos aniõnicamente. Parece que, portanto, nas condições experimentadas não se observa redução de qualquer dos elementos. Gerlit (*loc. cit.*) indica a hidroxilamina em meio ácido como um redutor do tecnécio, mas é possível que essa redução se deva efectuar a quente, ensaio esse que não foi executado por se não dispor de quantidade suficiente de pertecnetato. Além de tudo havia principalmente interesse em estudar redutores que actuassem a frio, visto que com os que actuam a quente são mais difíceis de fixar as condições óptimas de redução, pois não deve esquecer-se que se pretendiam estabelecer as condições de uma redução selectiva do tecnécio.

Contudo deve dar-se uma redução do tecnécio mas muito lenta, pois tendo deixado a secar durante dois dias as bandas de electroforese, a mancha do tecnécio apresentava a cor rosa, o que indica uma valência inferior, pois a valência 7, em solução diluída, é incolor. Noutros ensaios descritos adiante nota-se o aparecimento desta cor rosa em meios redutores fracos, enquanto que a cor amarela é característica das valências mais baixas, provavelmente 4. É possível que seja a valência 6 que dá a cor rosa, conforme adiante tentará demonstrar-se.

2.5.3 - ÁCIDO ASCÓRBICO — O ácido l-xiloascórbico (ácido ascórbico ou vitamina C) possui a propriedade de se oxidar reversivelmente em ácido dehidroascórbico, actuando assim como um redutor:



O potencial normal aparente da 1.<sup>a</sup> fase desta redox é  $E'_0 = +0,127 \text{ V}$  a  $\text{pH} = 5,0$  [50].

Este valor e o facto de Gerlit (*loc. cit.*) indicar que o Tc (VII) é reduzido por este reagente a Tc (IV), motivaram a execução de alguns ensaios cujos resultados se indicam a seguir.

## QUADRO 2.6

*Electroforese em soluções de ácido l-ascórbico*

Características dos ensaios	Composição do electrólito					
	Ácido ascórbico (0,2 M) em:					
	OH <sub>4</sub>	OHNH <sub>4</sub> (1 N)	SO <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (1 N)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (0,1 N)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (3 N)	
Ensaio	E.25	E.26	E.27	E.28	E.29	
Tensão (em V) ... ..	200	200	200	200	100	
Intensidade da corrente (em mA) ...	0,3	4,0	16,4	4,8	10,0	
Tempo (em minutos)	90	90	90	90	120	
Distância percorrida (em mm) {	Re ...	-59	-66	-19	-56	-6
	Tc ...	-63	-66	-19	-56	-6

Nenhuma separação se observa, pois mesmo a aparente separação do E.25 é motivada pela mancha do rénio ser alongada, não permitindo assim o isolamento do tecnécio na presença de rénio.

Nos ensaios 27 e 28 após a secagem notava-se a mancha do tecnécio com uma cor escura, apresentando mesmo o E.27 uma ligeira cauda até à origem, enquanto que no E.29 essa mancha começou a notar-se mesmo durante a electroforese. Isto leva a crer que há efectivamente uma redução do Tc (VII), provávelmente a Tc (IV) a avaliar pela cor da mancha final, mas que seria muito lenta e que será favorecida pelo aumento de acidez do meio.

O aquecimento favorece provávelmente a redução, pois parece que foi motivado pelo aquecimento verificado em E.27 devido à intensidade ser elevada, que a redução foi mais intensa e deu portanto lugar à formação de cauda.

2.5.4 - ÁCIDO HIPOFOSFOROSO — O ião hipofosfito ( $\text{PO}_2\text{H}_2^-$ ) é muito redutor, actuando lentamente a frio e rapidamente a quente ou na presença de catalizadores ( $\text{Pd}^{+2}$ ). Como este reagente tinha sido proposto por Rulfs e Meyer [51] para a preparação de hexaclororenitos (embora em meio clorídrico concentrado e a quente), foi resolvido experimentá-lo. Os ensaios iniciais foram conduzidos com hipofosfito de sódio e os últimos já com ácido hipofosforoso.

## QUADRO 2.7

*Electroforese em soluções de hipofosfito de sódio e ácido hipofosforoso*

Características dos ensaios	Composição do electrólito							
	A	B	C	D	E	F	G	
Ensaio	E.30	E.31	E.32	E.33	E.34	E.35	E.36	
Tensão (em V) ... ..	150	150	150	150	100	200	200	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	2,6	3,4	42,0	5,2	22,0	10,0	10,0	
Tempo (em minutos) ... ..	90	90	90	90	120	60	150	
Distância percorrida (em mm)	Re ...	-60	-57	-62	-51	-11	-8	-5,-13,-24
	Tc ...	-60	-57	-62	-51	-11	-8	-5

A -  $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$  (0,2 M) em solução aquosa.

B -  $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$  (0,2 M) em  $\text{OHNH}_4$  (1 N)

C -  $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$  (0,2 M) em  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1 N).

D -  $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$  (0,2 M) em  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (0,1 N).

E -  $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$  (0,2 M) em  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (3 N).

F -  $\text{PO}_2\text{H}_3$  (50 % p/p) em solução aquosa a 20 % (v/v).

G - O mesmo electrólito, mas tendo sido as gotas de  $\text{ReO}_4\text{K}$  e  $\text{TcO}_4\text{NH}_4$  tratadas previamente com  $\text{PO}_2\text{H}_3$  (50 %) e aquecidas a banho maria. A solução de rénio tornou-se verde e depois amarela escura, e a de tecnécio tornou-se amarela clara.

Nos ensaios E.32, E.34 e E.35 após a secagem das bandas notava-se uma mancha amarelada para o tecnécio, o que não se observava com os E.30, 31 e 33. Quando se efectuava a pulverização com tiocianato a mancha tomava a cor rosa e ao tratar, em seguida, com  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , a cor tornava-se amarela. Isto parece indicar que o tecnécio se encontra num estado de oxidação inferior a 7, pois quando neste estado, não dá cor rosa com o tiocianato. Encontra-se porém num estado de oxidação superior àquele a que o  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  o reduz, pois quando do tratamento por este reagente a cor muda para amarelo. Supondo, por analogia com o rénio, que o  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  efectua a redução à valência 4, a valência em que se encontraria o tecnécio seria a 6 ou a 5.

Com o ensaio E.36 as soluções foram colocadas sobre a banda já reduzidas e, como tinham cor castanha, pôde ser observada a sua

marcha. Caminharam ambas catiõnicamente de início alguns milímetros, mas depois pararam e começaram a caminhar lentamente como aniônicas. No rénio nota-se uma mancha amarela que se forma a partir da castanha e que vai à sua frente como aniônica. Após revelação apareceu uma terceira mancha para o rénio (-24 mm) que não se notava por ser incolor. No tecnécio não se observou o desdobraimento de manchas e só a castanha se manteve idêntica à da mesma cor do rénio (-5 mm).

Estes fenómenos poderiam interpretar-se da forma seguinte: o ácido hipofosforoso reduziu os dois elementos à valência 4, provavelmente, a avaliar pela cor e pelos resultados de Rulfs. A valência 4 mostrar-se-ia ligeiramente catiônica, como já se viu com a hidrazina e se verá com outros ensaios. Porém, devido talvez ao complexo catiônico formado entre a valência 4 e o anião  $\text{PO}_2\text{H}_2^-$  não ser muito estável, e dada a facilidade de oxidação das valências reduzidas de rénio, começaria a dar-se uma oxidação com a formação de um complexo mais aniônico e que daria a cor amarela que apresentava a mancha de -13 mm. Este composto por sua vez continuaria a oxidar-se transformando-se possivelmente em  $\text{ReO}_4^-$ , incolor, que só a revelação indicou a -24 mm. As três manchas encontram-se ligadas por zonas também coradas, o que mais faz crer na hipótese da transformação sucessiva.

O facto de não se ter observado fenómeno idêntico com o tecnécio, explicar-se-ia pela maior estabilidade da valência 4.

É possível que este método devidamente explorado pudesse conduzir a uma separação dos dois elementos.

2.5.5 - CLORETO ESTANOSO — Segundo Charlot (*loc. cit.*) o potencial normal aparente do sistema Sn (IV)/Sn (II) é:

$$- 0.15 \text{ V em meio ClH (1 N)}$$

e

$$- 0,07 \text{ V em meio ClH (0,1 N)}$$

Trata-se de um redutor enérgico e rápido, cuja acção sobre o rénio e sobre o tecnécio se encontra descrita na literatura, indicando-se em ambos os casos a redução à valência 4.

Foram efectuados simplesmente dois ensaios que são descritos no quadro que segue. Em ambos as gotas colocadas sobre o papel eram de perrenato e de pertecnetato.

## QUADRO 2.8

*Electroforese em soluções clorídricas de cloreto estanoso*

Características dos ensaios	Composição do electrólito		
	Cl,Sn, 2OH <sub>2</sub> (1 %) em ClH (1 N)	Cl,Sn, 2OH <sub>2</sub> (1 %) em ClH (0,1 N)	
Ensaio	E.37	E.38	
Tensão (em V) ... ..	150	340	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	70,0	13,8	
Tempo (em minutos) ... ..	180	95	
Distância percorrida (em mm) {	Re ... ..	0 e -6	0 (→ -75)
	Tc ... ..	+17	0

No ensaio E.37 quando as gotas foram colocadas sobre o papel enegreceram imediatamente, o que se supõe ser devido à redução a  $\text{ReO}_2$  e  $\text{TcO}_2$ . Durante a passagem da corrente a mancha de rénio alongou-se aniõnicamente formando um pequeno cone escuro, e a de tecnécio deslocou-se catiõnicamente, foi diminuindo de cor e acabou por não ser visível. A sua detecção foi feita pelo contador Geiger. Parece, embora a sensibilidade da medida não o permita afirmar, que há uma tenue cauda até à origem.

No ensaio E.38 as manchas escuras formaram-se, mas aparentemente não se deslocaram. Porém após secagem apareceu uma mancha escura de rénio a 75 mm, o que mostra que uma parte migrou aniõnicamente.

Estes ensaios provam que a redução do tecnécio em meio moderadamente clorídrico (1 N) conduz a uma espécie catiônica, o que já tinha sido indicado por Flagg e Bleidner [34]. Isto porém está aparentemente em desacordo com as hipóteses que se puseram de a redução em meio clorídrico conduzir a complexos do tipo  $\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$  análogos aos do rénio.

A hipótese de se tratar de  $\text{TcO}_2$  coloidal com carga positiva não parece de aceitar, porquanto a coloração escura vai lentamente desaparecendo, até que no final nada se vê, continuando contudo a mancha compacta como o provaram as medidas da actividade. Parece mais provável que se trate de uma redução a uma valência inferior a quatro, provavelmente +2, uma vez que a +3 não está ainda bem determinada e deverá ser muito instável. Se se recordar a posição intermédia do tecnécio entre o rénio e o manganés, e o facto deste último elemento

ter uma valência + 2 bastante estável, não repugna aceitar, em princípio, a hipótese apresentada.

O facto de no E.38 não haver migração catiónica e alguma aniónica como o rénio, mostra que a acidez tem uma grande importância nesta redução, como aliás se tinha já visto pelos valores de  $E_0$  dados por Charlot.

É lamentável que não se possa trabalhar com electrólitos mais ácidos, pois tudo parece indicar que se conseguiria uma separação ainda melhor entre rénio e tecnécio. Observe-se que no E.37 já se trabalhou com uma intensidade de 70 mA o que provocou um considerável aquecimento das placas. O aumento de acidez acarretaria um aquecimento ainda maior e uma deslocação ainda menor, pois se aumentaria ainda mais o efeito da «atmosfera iónica».

2.5.6 – TIOCIANATO — O ião tiocianato é um redutor fraco em meio ácido ( $E'_0 = -0,57$  V, até pH = 7,5) mas bastante mais enérgico em meio alcalino, atingindo cerca de 0 volts a pH = 14 [49].

Atendendo também a que este ião é um bom complexante e que é conhecida a redução de Mo (VI) a Mo (V) em meio  $SCN^- + H^+$ , foi resolvido efectuar alguns ensaios prévios de electroforese somente com tiocianato a diferentes pH. Não se tendo conseguido resultados interessantes, foram efectuados dois outros em que se usaram redutores mais enérgicos (hidrazina e  $Cl_2Sn$ ) juntamente com o tiocianato. Procurava assim verificar-se o que se passava quando a redução era feita na presença de um ião fortemente complexante das valências inferiores do rénio e tecnécio, como o é o  $SCN^-$ .

QUADRO 2.9

*Electroforese em soluções de tiocianato de amónio*

Características dos ensaios	Composição do electrólito				
	SCNNH <sub>4</sub> (0,2 M) em:				
	água	OHNH <sub>4</sub> (1 N)	ClH (0,1 N)	OHNH <sub>4</sub> (1 N) e sulfato de hidrazina (0,2 M)	ClH (0,1 N) e Cl <sub>2</sub> Sn. 2OH <sub>2</sub> (1 %)
Ensaio	E.39	E.40	E.41	E.42	E.43
Tensão (em V) ... ..	300	300	300	300	200
Intensidade da corrente (em mA) ...	12,0	13,0	35	28,0	5,8
Tempo (em minutos)	60	60	60	60	105
pH ... ..	5,67	10,35	—	—	—
Distância percorrida (em mm) {					
Tc ...	-91	-93	-94	-78	0 a -22
Re ...	-91	-93	-94	0	0 a -22

O ensaio E.42 indica que a presença de tiocianato não alterou, aparentemente, o comportamento que se verifica com a hidrazina. Já no E.43 em que se notam manchas laranja e amarelas, respectivamente com o rénio e o tecnécio, que se deslocam para o ânodo deixando como cauda a mancha castanha que se forma ao colocar as gotas no papel, se verifica que a presença de  $\text{SCN}^-$  altera o comportamento, formando provavelmente complexos aniônicos com as valências inferiores. Como porém nestas condições o comportamento dos dois complexos é semelhante, não se consegue uma separação dos dois elementos.

2.5.7 – ÁCIDO OXÁLICO — O ácido oxálico é um redutor lento necessitando geralmente de catalizadores e de temperaturas elevadas.

Conhecidas porém as suas propriedades como complexante, e tendo sido descrito o complexo formado com Re (V) por Tribalat [52], foi resolvido efectuar ensaios com ácido oxálico como electrólito. Tentou-se num dos ensaios adicionar  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  ao electrólito, mas, dada a insolubilidade do  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Sn}$ , foi ensaiado o ácido ascórbico.

#### QUADRO 2.10

##### *Electroforese em soluções de ácido oxálico*

Características dos ensaios	Composição do electrólito			
	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (0,2 M)	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (0,2 M)	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (0,2 M) + +ác. ascórbico (0,2 M)	
Ensaio	E.44	E.45	E.46	
Tensão (em V) ... ..	500	150	150	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	20,0	—	—	
Tempo (em minutos) ... ..	30	90	90	
Distância percorrida (em mm)	Re ...	-72	-50	-32
	Tc ...	-72 (cauda)	-50 (cauda)	-25 (m. longa)

Nos ensaios E.44 e E.45 a mancha de tecnécio é sempre um pouco alongada e toma a cor amarela na cabeça e rosa na cauda, sendo este fenómeno mais notório em E.44 o que se supõe ser devido ao aquecimento que se verificou durante o ensaio. Estas cores apareceram poucos momentos depois de iniciada a electroforese. Quando pulverizadas com tiocianato tornam-se ambas lilazes, passando a amarelo com  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ . No ensaio E.46 notavam-se bem as duas cores e na zona

de ligação a cor era castanha. Aqui o alongamento é maior e há mesmo um nítido atraso em relação ao rénio, cuja mancha é perfeitamente compacta e circular. É curioso notar que após a secagem de um dia para o outro, a mancha do rénio aparece negra, indício de que se deu uma redução lenta.

Estes fenómenos poderiam explicar-se por uma redução do tecnécio, favorecida pelo aumento de temperatura e pela presença de um outro redutor (ácido ascórbico), a qual produziria, na presença de ácido oxálico, um complexo, ou complexos, aniónicos, que caminham juntamente com o rénio.

O último ensaio (E.46) é animador e é possível que uma variação de pH ou uma maior concentração de ácido ascórbico ou oxálico, conduzam a uma separação razoável, pois verifica-se que a acção conjunta dos dois ácidos é superior à acção separada de cada um.

#### 2.5.8 - ÁCIDO TARTÁRICO —

A série de ensaios a que se procedeu com o ácido tartárico como o electrólito teve por fim, não efectuar a redução dos pertecnetatos e perrenatos, mas sim, tal como nas alíneas anteriores, complexar as valências inferiores do rénio e tecnécio. O complexo tartarato-Re (V) é verificado por Tribalat [52]. Será lógico esperar que o tecnécio também forme complexos com o tartarato, pois também o molibdénio e o volfrâmio os formam.

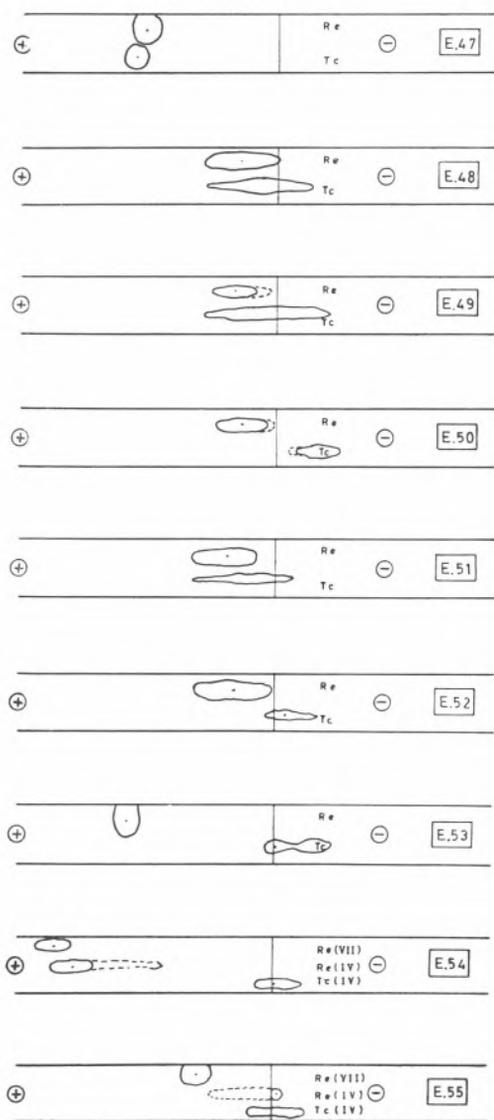


FIG. 2.5 - Ferogramas do Quadro 2.11.

## QUADRO 2.11

*Electroforese em soluções de ácido tartárico*

Características dos ensaios	Composição do electrólito									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Ensaio	E.47	E.48	E.49	E.50	E.51	E.52	E.53	E.54	E.55	
Tensão (em V) ... ..	200	200	200	100	200	200	200	200	150	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	1,6	9,0	11,0	28,0	6,0	19,0	7,5	17,0	20,0	
Tempo (em minutos) ... ..	90	90	90	240	90	90	105	180	150	
Distância percorrida (em mm) {	Re ... ..	-72	-20 (l)	-22 (l)	-22 (l)	-26 (l)	-22 (l)	-80	-120	-42
	Tc ... ..	-77	ver Fig. 2.5		+22 (l)	←	ver Fig. 2.5	→	0 (l)	0 (l)

(l) — manchas alongadas

A -  $C_4O_6H_6$  (0,2 M)  
 B -  $C_4O_6H_6$  (0,2 M) +  $Cl_2Sn$ , 2OH<sub>2</sub> (1 %)  
 C -  $C_4O_6H_6$  (0,2 M) +  $Cl_2Sn$ , 2OH<sub>2</sub> (1 %) + ClH (0,01M)  
 D -  $C_4O_6H_6$  (0,2 M) +  $Cl_2Sn$ , 2OH<sub>2</sub> (1 %) + ClH (0,5 H)  
 E -  $C_4O_6H_6$  (0,2 M) +  $Cl_2Sn$ , 2OH<sub>2</sub> (0,5 %) + ClH (0,01M)  
 F -  $C_4O_6H_6$  (0,2 M) +  $Cl_2Sn$ , 2OH<sub>2</sub> (0,5 %) + ClH (0,1 M)  
 G - 150 ml  $C_2O_4H_6$  (0,2 M) + 10 ml de S. IX (ver Quadro 2.3)  
 H -  $C_2O_4H_6$  (0,2 M) + ClH (0,1 M)  
 I -  $C_2O_4H_6$  (0,2 M) + ClH (1 M)

Nos ensaios E.54 e E.55 foram colocadas 3 gotas em cada banda de papel: uma de  $ReO_4^-$ , uma de  $ReO_4^-$  tratada com uma gota do electrólito e uma gota de  $Cl_2Sn$  (1%) e uma de  $TcO_4^-$  tratada da mesma forma.

Nos ensaios que se fizeram empregou-se um redutor ( $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , hidrazina) e procurou ver-se o comportamento electroforético dos respectivos complexos tartáricos, residindo a principal esperança numa redução diferencial de rênio e tecnécio, tal como sucedeu com a hidrazina. Foi também tentado com a adição de ácido tartárico ao electrólito, conseguir separações que em meio clorídrico-cloreto estanoso não eram possíveis, por ter que se usar grandes concentrações de ClH.

No ensaio E.47 a mancha do tecnécio corou-se de rosa com a pulverização com SCNK. Segundo a hipótese anteriormente admitida, deveria haver uma redução do Tc (VII) talvez a Tc (VI). É também de notar que pela primeira vez se observa uma deslocação maior para o tecnécio que para o rênio.

A comparação de E.48, E.49 e E.50 permite verificar a grande influência que tem a concentração do ClH neste ensaio.

Comparando o ensaio E.50 com os E.37 e E.38, nota-se bem a vantagem do uso do ácido tartárico, pois conseguiu-se que não houvesse retenção na origem de qualquer dos elementos, e que caminhasse cada um no seu sentido, o que deve ser de atribuir à complexação das valências inferiores pelo ião tartarato.

Os ensaios E.51 e E.52 mostram que a diminuição da concentração de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  para metade não influencia os resultados.

O ensaio E.53 comparado com os ensaios E.12 a E.19 mostra que o resultado obtido é semelhante se bem que com maior migração tanto do rênio como do tecnécio.

Nos ensaios E.54 e E.55 as gotas colocadas eram de cor amarela, cor que apresentam as soluções de Re (IV) e Tc (IV). Começam por migrar catiõnicamente, depois param, a cor vai-se diluindo pouco a pouco e acaba por desaparecer em E.54 para o rênio. A forma e posição das manchas de rênio leva a crer que o complexo cloro-Re (IV) é inicialmente catiónico, mas que sofre uma transformação dando talvez o complexo tartarato-Re (IV) que é aniónico.

O aumento de concentração de ClH favorece como seria de esperar a tendência catiónica (E.55). A mancha de tecnécio tem uma cor ligeiramente acastanhada.

É curioso notar que em todos os ensaios em que se utilizou um redutor ( $\text{Cl}_2\text{Sn}$  ou hidrazina), o revelador SCNK +  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  quase não dá cor com o rênio ou tecnécio, o que prova que houve uma redução, pois é sabido que o Re (VII) e o Tc (VII) dão cores laranja e amarela nítidas com aquele revelador.

2.5.9 – DIVERSOS — Agruparam-se nesta rubrica alguns ensaios que foram executados com electrólitos de carácter redutor. Como porém nenhuma destas linhas de investigação foi seguida, quer por falta de tempo, quer por falta de interesse, foram agrupados os resultados obtidos sem que contudo haja analogias entre eles.

QUADRO 2.12

*Electroforese em soluções de ácido fórmico, aldeído fórmico, estanito de potássio e hexacianoferrito de potássio*

Características dos ensaios	Composição do electrólito					
	HCOOH (1 M)	HCOOH (1M) + OHNH <sub>4</sub> (5 M)	HCHO (2 M)	SnO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> (1 M) + OHK (2 M)	[Fe (CN) <sub>6</sub> ] K <sub>3</sub> (0,1 M) + ClH (0,1 M)	
Ensaio	E.56	E.57	E.58	E.59	E.60	
Tensão (em V) ... ..	200	200	200	200	150	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	1,7	12,0	0,1	5,0	6,8	
Tempo (em minutos) ...	180	130	120	120	105	
Distância percorrida (em mm) {	Re ... ..	-103	-24	-77	-80	-37 → 0
	Tc ... ..	-100	-24	-77	-80 e 0	—

O ácido fórmico é um redutor lento e que necessita de catalizadores para acelerar a sua acção. Nos ensaios E.56 e E.57 foi experimentada simplesmente a acção a frio, e sem catalizadores, de uma solução aquosa e outra amoniacal de ácido fórmico. Verifica-se um comportamento idêntico para o rénio e tecnécio, sendo ambos aniónicos.

Com o aldeído fórmico as manchas são bastante longas, mas idênticas entre si.

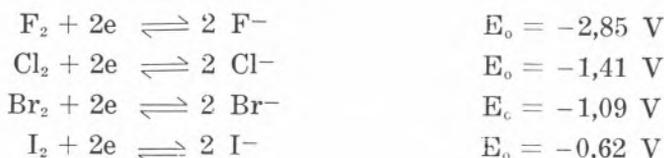
Com o estanito observa-se com o tecnécio uma mancha escura que fica na origem (ao colocar a gota no papel esta escurece) e uma outra incolor que caminha como a de rénio e que só por revelação final com SCNK se torna visível. Pode interpretar-se este resultado admitindo que se tenha dado a redução à valência + 6, a qual segundo Gerlit (*loc. cit.*) é muito pouco estável em meio alcalino e se dismuta total e rapidamente em TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> e TcO<sub>2</sub> na proporção de 2:1 (ver equações pág. 25). Ora sucede que a mancha aniónica revelada parece ter bastante mais tecnécio que a mancha escura que se manteve na origem e não há qualquer zona de ligação entre ambas, o que exclui a hipótese

de uma redução progressiva ou de uma re-oxidação. Tudo parece indicar que a dismutação se deu na origem onde ficou o  $TcO_2$  tendo migrado o  $TcO_4^-$ .

Com o rénio nada de extraordinário se observou o que poderia justificar-se pelo potencial mais electro-negativo do sistema  $ReO_4^-/ReO_3$  (-0,73 V).

Finalmente no ensaio E.60 só foi experimentada uma solução de perrenato. Há uma mancha contínua entre a origem e 37 mm. Deverá tratar-se de uma transformação progressiva provocada por uma redução, uma oxidação ou uma precipitação.

2.5.10 - HIDRÁCIDOS — Conforme foi indicado, Gerlit verificou que o ião pertecnetato é reduzido a Tc (IV) pelo ClH concentrado, propriedade semelhante à do ião permanganato, mas que não se verifica com o ião perrenato. Nenhuma referência se encontrou relativa à acção dos restantes hidrácidos, que contudo se afiguram poder fornecer interessantes resultados. Na verdade os potenciais normais de oxidação-redução são os seguintes [49]:



para concentrações fictícias de  $[F_2] = [Cl_2] = [Br_2] = [I_2] = 1$ .

Não considerando o sistema  $F_2/2 F^-$  devido ao seu baixo valor de  $E_o$  que confere ao flúor a propriedade de ser o mais enérgico oxidante conhecido, verifica-se que dos outros três sistemas o único que, aparentemente, deveria ter interesse seria o  $I_2/2 I^-$ , pois o seu  $E_o$  tem um valor situado entre os valores dos sistemas  $TcO_4^-/TcO_2$  (-0,738 V) e  $ReO_4^-/ReO_2$  (-0,510 V). Porém Charlot (*loc. cit.*), indica os seguintes valores para E aparente em função da concentração de ClH:

$[ClH] = 0,3 \text{ N}$	1 N	4 N	6 N	8 N	12 N
$E' = 1,54 \text{ V}$	1,39 V	1,26 V	1,21 V	1,13 V	1,04 V

Por aqui se pode admitir que, com base na afirmação de Gerlit da redução do  $TcO_4^-$  pelo ClH concentrado, a acção de BrH deverá igualmente reduzir o mesmo anião, pois o seu  $E_o$  é sensivelmente o mesmo do do ClH (12 N). Com efeito como se verá pelos resultados adiante apresentados, esta hipótese foi confirmada.

É contudo curioso verificar que sistemas com um  $E_0$  da ordem de  $-1$  volt, reduzam o  $TcO_4^-$  a  $Tc(IV)$  sendo o seu  $E_0 = -0,738$  V, Provavelmente a complexação da valência 4 pelos iões  $Cl^-$  e  $Br^-$  será a responsável pela variação do potencial aparente necessária para que a redução seja possível.

Nas três alíneas que se seguem descrevem-se os ensaios realizados com  $ClH$ ,  $BrH$  e  $IH$  como electrólitos, sendo as gotas de soluções aquosas de perrenato e pertecnetato. Numa quarta alínea descrevem-se os ensaios executados usando gotas das soluções de rénio e tecnécio tratadas previamente com os respectivos hidrácidos concentrados.

2.5.10.1 – *Ácido clorídrico* — O Quadro 2.13 faz a condensação dos ensaios realizados.

QUADRO 2.13

*Electroforese em soluções de ácido clorídrico*

Características dos ensaios	Composição do electrólito		
	$ClH$ (1M)	$ClH$ (4M)	$ClH$ (10M)
Ensaio	E.61	E.62	E.63
Tensão (em V) ... ..	200	200	200
Intensidade da corrente (em mA)	—	—	—
Tempo (em minutos) ... ..	120	120	120
Distância percorrida (em mm)	Re ... ..	-5	-5
	Tc ... ..	-12	-5

Nada de notável se observa caminhando os dois elementos igualmente como aniões.

2.5.10.2 – *Ácido bromídrico* — O Quadro 2.14 condensa todos os ensaios realizados com  $BrH$  como electrólito. Os três primeiros ensaios (E.64 a E.66) são considerados de exploração, enquanto que os seis últimos são para investigar sistematicamente a influência da concentração do electrólito e a do tempo de redução das gotas de  $ReO_4^-$  e  $TcO_4^-$  pelo  $Br_2Sn$ .

QUADRO 2.14

*Electroforese em soluções de ácido bromídrico*

Características dos ensaios	Composição do electrólito									
	BrH (0,2M)	BrH (0,2M)	BrH (0,5M)	BrH (0,1M)	BrH (0,3M)	BrH (0,5M)	BrH (0,5M)	BrH (1,0M)	BrH (1,0M)	
		(1)	(1)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	
Ensaio	E.64	E.65	E.66	E.67	E.68	E.69	E.70	E.71	E.72	
Tensão (em V) ... ..	150	150	150	200	200	200	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	17,0	17,0	32,0	8,0	—	12,0	12,0	18,0	18,0	
Tempo (em minutos) ... ..	150	150	255	180	180	180	180	180	180	
Distância percorrida (em mm) {	Re ... ..	-81	-70 a+10	-90 a+10	0	-42 a+9	0 → -35	0 → -35	0 → -23	0 → -16
	Tc ... ..	-81	0 a+53	-5 a+10	0 a+60	-40 a+21	0 a+10	-5 a+20	-5 a+10	0 a-15

- (1) Gotas de  $TcO_4^-$  e  $ReO_4^-$  tratadas previamente com 1 gota de solução saturada de  $Br_2Sn$  em BrH (1:1). A solução de tecnécio fica amarela e a de rénio castanha após o tratamento com  $Br_2Sn$ .
- (2) As gotas foram preparadas do seguinte modo: 1 gota de  $TcO_4^-$  (ou  $ReO_4^-$ ) + 1 gota de BrH conc. + 1 gota de solução saturada de  $Br_2Sn$  em BrH concentrado. Após a preparação as gotas foram colocadas imediatamente sobre o papel. A cor de ambas era amarela, pois foi usada uma solução mais diluída de rénio para evitar a cor castanha escura.
- (3) As mesmas gotas anteriores mas após 4 horas de preparadas. Notavam-se ligeiramente mais escurecidas.

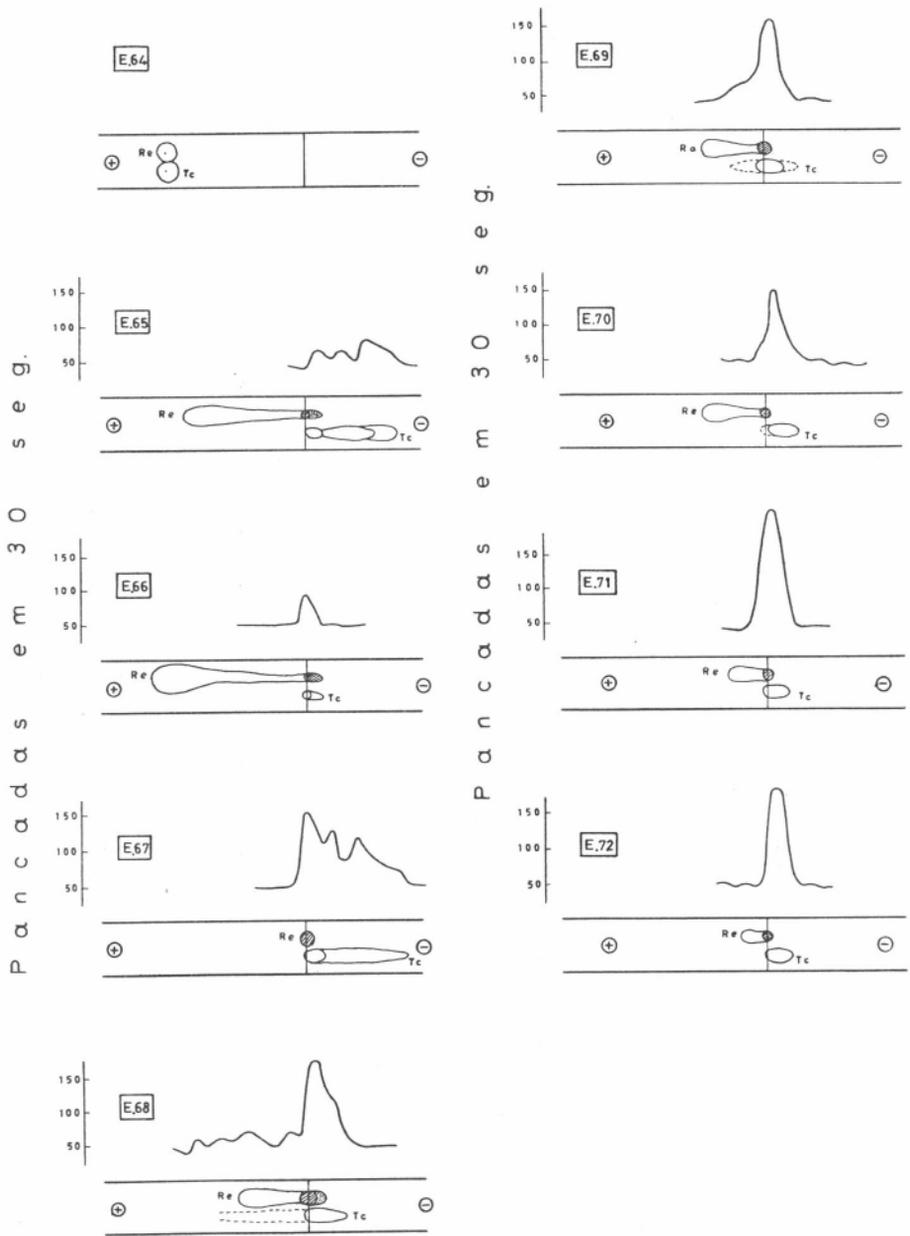


FIG. 2.6 - Ferogramas e radioferogramas do Quadro 2.14.

Em E.64 nota-se que o tecnécio se encontra já numa forma diferente pois depois de seco a mancha tem a cor amarela e pulverizada com SCNK toma a cor violeta. Esta espécie é aniônica e desloca-se da mesma forma que a do rénio.

Resolveu-se em seguida a este primeiro ensaio experimentar o comportamento do rénio e tecnécio após uma redução das soluções com  $\text{Br}_2\text{Sn}$ , redutor enérgico que tem a vantagem de não introduzir um anião diferente do do electrólito.

Em E.65 observa-se que a mancha inicial de rénio, de cor castanha, apresenta uma ligeira cauda catiónica da mesma cor e uma longa cauda amarela clara. Supõe-se que a mancha castanha seja de  $\text{ReO}_2$  que talvez tenha uma carga ligeiramente positiva, e a cauda amarela seja devida ao ião  $\text{Br}_6\text{Re}^{-2}$ . Esta cauda vai lentamente desaparecendo e no fim a revelação com  $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$  localiza uma mancha aniônica mais intensa no extremo da cauda. Poderá admitir-se a hipótese de que o  $\text{Br}_6\text{Re}^{-2}$  existente inicialmente se vá oxidando e passando a  $\text{ReO}_4^-$  incolor, que só aparece com a revelação. Com o tecnécio vê-se que é reduzido a espécies catiónicas e notavam-se, após a pulverização com SCNK, as três manchas representadas na Fig. 2.6 e que o radioferograma confirma: a mais próxima da origem de cor amarela, a seguinte verde-azulada e a última rosa. Supõe-se que se trate de três espécies iônicas que, neste momento, não se podem identificar, mas de que se voltará a falar.

Em E.66 pode observar-se que o aumento da concentração de  $\text{BrH}$  favorece a formação das espécies aniônicas, pois a cauda amarela do rénio é maior e mais intensa e o tecnécio exhibe um começo de cauda aniônica de cor rosa com o SCNK, enquanto a fracção catiónica apresenta a cor amarela com o SCNK. Admite-se facilmente que assim seja pois o aumento da concentração de  $\text{Br}^-$  provoca o aumento da concentração do complexo  $\text{Br}_6\text{Re}^{-2}$ .

Comparando E.67 com E.65 confirma-se a influência da concentração do  $\text{BrH}$  na formação do complexo aniônico do rénio, pois no E.67 com  $[\text{BrH}] = 0,1 \text{ M}$  não há cauda alguma aniônica, ficando todo o elemento possivelmente sob a forma de  $\text{ReO}_2$ .

Com o tecnécio notam-se as mesmas três espécies catiónicas de E.65, mas com predomínio da primeira, enquanto que em E.65 havia quase igualdade, ou predomínio da terceira.

O ensaio E.68 nada acrescenta aos resultados do rénio, mas mostra para o tecnécio o desaparecimento dos três máximos catiónicos no radioferograma, que se reduzem ao primeiro e notando-se talvez o segundo quase ligado, enquanto que há uma difusão aniônica com uma série de pequenos máximos, correspondendo a uma cauda rosa depois da revelação com SCNK.

Os ensaios E.69 e E.70 mostram que o aumento de concentração de BrH reduz as caudas aniónicas de ambos os elementos.

Os ensaios E.71 e E.72 apresentam uma redução ainda maior das caudas do rénio (o que pode ser devido a uma maior condutibilidade do electrólito) e a fixação do tecnécio como ligeiramente catiónico.

Estes quatro últimos ensaios não mostram que haja diferenças sensíveis entre soluções reduzidas «novas» ou velhas».

Se se comparar a série E.67, E.65, E.68, E.69 e E.71, em que as concentrações de BrH sobem de 0,1 M a 1,0 M, pode resumir-se assim o comportamento do tecnécio:

Em meio 0,1 M há a formação de três espécies iónicas que se designarão por amarela, verde-azul e rosa, conforme se indicou atrás, havendo predomínio da amarela.

Em meio 0,2 M as espécies separam-se mais e tendem a igualar-se.

Em meio 0,3 M parece que a espécie amarela se confunde com a verde, e a rosa, que ainda se nota ligeiramente à direita, já aparece também aniónica.

Em meio 0,5 M só se nota a espécie amarela e duas caudas rosas.

Em meio 1,0 M quase só se nota a espécie amarela.

Uma hipótese que se apresenta é a de que a espécie amarela é catiónica e que em meio bromídrico se vai transformando num complexo aniónico do tipo  $\text{Br}_6\text{Tc}^{-2}$ , ou numa forma mais oxidada e já aniónica que seria a espécie rosa, sendo a espécie verde-azul uma transição. Com o aumento de BrH a espécie rosa começaria a caminhar mais na zona aniónica, mas a partir de uma determinada concentração de BrH, dadas as propriedades redutoras deste ácido, a fixação na espécie amarela aumentaria, até quase desaparecer a espécie rosa.

2.5.10.3 — *Ácido iodídrico* — Nos ensaios que vão seguir-se utilizaram-se ou as soluções aquosas de perrenato e pertecnetato, ou essas soluções tratadas com soluções de IH. Os resultados obtidos estão condensados no Quadro 2.15 e Fig. 2.7.

Os resultados registados naquele quadro mostram que:

— Não há redução quando as soluções de perrenato e pertecnetato são tratadas a frio por IH (0,1 M) (E.73 e E.74), mas com aquecimento a banho-maria o Tc (VII) torna-se catiónico (E.75), provavelmente devido a redução a Tc (IV) ou valência inferior.

— Se se usar uma solução de perrenato e pertecnetato em IH (3 M), verifica-se que o tecnécio se comporta como

um catião, provavelmente Tc (IV) ou inferior, enquanto que o rênio não sofre alteração, mesmo após quatro dias de contacto (E.76 e E.77).

— No ensaio E.78 tentou obter-se a redução no próprio papel usando IH (0,5 M) como electrolito e soluções simplesmente aquosas de  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$ . Porém como se verificou pelos resultados, não se efectuou a redução do tecnécio.

— A fim de estabelecer a mínima concentração de IH que, a frio, poderá reduzir o tecnécio, efectuaram-se os seis últimos ensaios. Assim se verifica que IH (0,3 M) é insuficiente mesmo ao fim de dois dias. Com IH (1,0 M) não se observa redução instantânea (E.82), mas ao fim de 4 horas a transformação já foi total (E.83). Ao fim de 24 horas parece não haver modificação sensível (E.84).

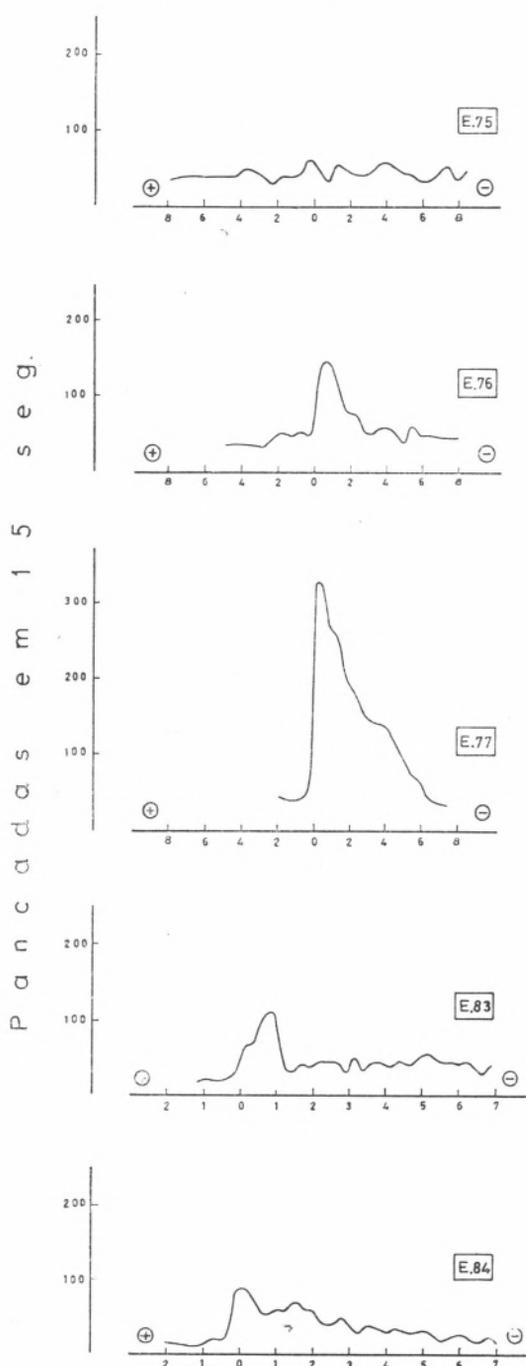


FIG. 2.7- Alguns radioferogramas do Quadro 2.15.

QUADRO 2.15

*Electroforese em soluções de ácido iodídrico*

Características dos ensaios	Composição do electrólito												
	IH (0,1 M)					IH (0,5 M)			IH (0,1 M)				
Ensaio	E.73	E.74	E.75	E.76	E.77	E.78	E.79	E.80	E.81	E.82	E.83	E.84	
Tensão (em V) ... ..	←————— 200 —————→					200	←—————			200	—————→		
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	←————— 7,0 —————→					13,0	←—————			7,0	—————→		
Tempo (em minutos)	120	150	180	180	180	180	←—————			180	—————→		
Distância percorrida (em mm)	Re ... ..	-77	-85	-94	-93	-89	-44	-96	-94	-94	-94	-92	-89
	Tc ... ..	-77	-85	-40 a +50	0 a +50	0 a +60	-44	-96	-94	-94	-94	0 a +60	0 a +60

E.73 - Gotas de  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  em IH (0,1 M)

E.74 - Idem, envelhecidas 150 minutos

E.75 - As mesmas gotas de E.73 após aquecimento a banho maria durante 2 horas

E.76 - Gotas de  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  em IH (3 M)

E.77 - Idem, envelhecidas 4 dias

E.78 - Gotas de  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  em água

E.79 - Gotas de  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  em IH (0,3 M)

E.80 - Idem, envelhecidas 210 minutos

E.81 - Idem, envelhecidas 2 dias

E.82 - Gotas de  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$  em IH (1,0 M)

E.83 - Idem, envelhecidas 4 horas

E.84 - Idem, envelhecidas 24 horas

Conclui-se portanto que o tratamento, a frio, de uma solução de perrenato e pertecnetato com IH de modo que a concentração final deste esteja compreendida entre 1,0 e 3,0 M, seguida, após algum tempo, de electroforese em meio iodídrico, conduz a uma excelente separação dos dois elementos.

Foi dada a preferência a uma concentração pequena (0,1 M) de IH como electrólito, para trabalhar com uma fraca intensidade de corrente e conseguir assim uma mais distinta separação em menos tempo. Por este facto também será de aconselhar efectuar o tratamento prévio da solução contendo os elementos a separar por IH (1,0 M), para que os fenómenos que se observam devido a desigualdades de concentração entre o electrólito e as gotas se reduzam ao mínimo.

#### 2.5.10.4 – *Tratamento prévio das gotas com os respectivos hidrácidos* —

Após os resultados animadores conseguidos com o IH, resolveu-se tentar a redução do tecnécio com ClH e BrH concentrados, e, após diluição, tentar a electroforese, uma vez que não é possível efectua-la em meio concentrado como já foi discutido. O assunto é particularmente interessante porquanto só tinha sido estudado o comportamento dos dois elementos após redução com  $\text{Sn}^{+2}$ , tendo-se verificado que havia sempre uma redução simultânea do rénio o que impedia a separação completa do tecnécio. Além disso a possível redução dos pertecnetatos pelo BrH não tinha sido ainda descrita, tal como sucedia com a redução pelo IH.

A observação da Fig. 2.8 permite verificar que em nenhum dos casos ensaiados há redução do rénio, sendo os grandes cometas encontrados em E.85 e E.87 explicáveis pela elevada concentração em ClH e BrH, respectivamente, das gotas ensaiadas, relativamente à concentração dos mesmos ácidos no electrólito.

O radioferograma de E.85 é de difícil interpretação porque se usou uma solução demasiado diluída de tecnécio, de forma que a actividade devida a este é da mesma ordem de grandeza do movimento próprio do contador utilizado, o que reduz imenso a sensibilidade da detecção.

Porém, em E.86 já a localização é fácil e obteve-se a confirmação pela reacção cromática com  $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ . Nota-se uma mancha aniónica próxima da do rénio, uma cauda difusa até à origem e uma pequena mancha catiónica alongada. Presume-se que o ClH concentrado tenha reduzido o Tc (VII) a Tc (IV) como é sabido, mas depois, em meio diluído, se vá formando um ião do tipo  $\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$  ou semelhante, ou se vá mesmo dando uma oxidação lenta a  $\text{TcO}_4^-$ , o que, em qualquer caso, obrigaria a mancha catiónica a desaparecer gradualmente em proveito da aniónica. A hipótese da transformação gradual é baseada na existência de ponte entre as duas manchas.

Com o BrH observa-se em ambos os casos ensaiados que o tecnécio se mantém todo catiónico, sendo a redução já observável pela mudança

## QUADRO 2.16

*Electroforese em ácido clorídrico e ácido bromídrico de perrenatos e pertecnetatos tratados com ClH e BrH, respectivamente*

Características dos ensaios	Composição do electrólito				
	ClH (0,1M)	ClH (0,1M)	BrH (0,1M)	BrH (0,1M)	
Ensaio	E.85	E.86	E.87	E.88	
Tensão (em V) ... ..	200	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA) ... ..	8,0	8,0	7,0	7,0	
Tempo (em minutos)	180	180	180	180	
Distância percorrida (em mm)	Re ... ..	-98→0	-93	-100→-15	-97
	Tc ... ..	?←0→?	-83→0→-30	-5→+20	0→+15

E.85 - As gotas colocadas foram de uma mistura de 2 partes de solução de pertecnetato (ou perrenato) e 6 partes de ClH concentrado, o que fornece uma concentração final de cerca de 9 M de ClH. Esta mistura foi preparada com 24 horas de antecedência, mantendo-se as soluções sempre incolores.

E.86 - As soluções anteriores foram deixadas evaporar a seco, à temperatura ambiente, e retomadas por ClH (0,1 M).

E.87 - Preparação idêntica à do ensaio E.85, sendo a concentração final cerca de 5 M de BrH. A solução de tecnécio torna-se imediatamente amarela, cor que mantém permanentemente.

E.88 - Preparação idêntica à de E.86, partindo das soluções de E.87.

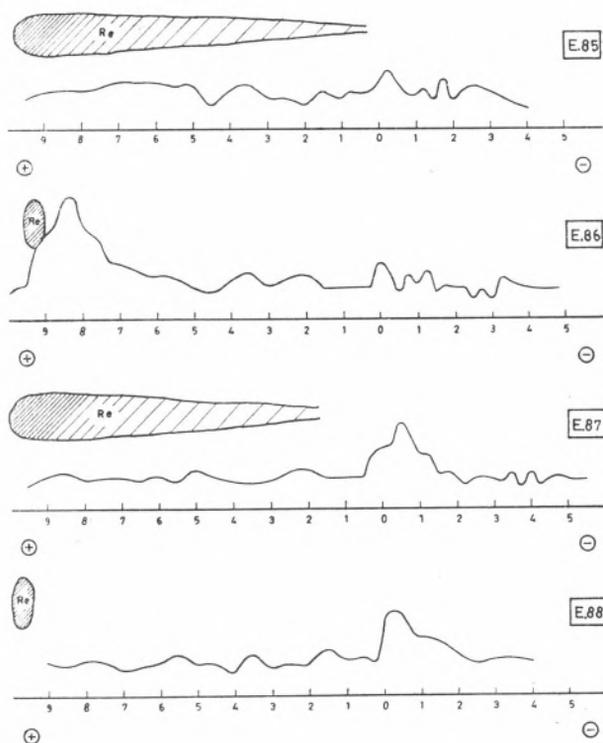


FIG. 2.8 - Radioferogramas do Quadro 2.16.

de cor da solução quando tratada pelo BrH. Sendo assim, a operação realizada nas condições do ensaio E.88, constitui um excelente processo de separação dos dois elementos.

## 2.6 — Electroforese com gradiente de potencial de redox

Se fosse possível conseguir ao longo de uma tira de papel um gradiente de potencial de redox, ao efectuar uma electroforese de rénio e tecnécio ao longo de uma tal tira, sucedia que o tecnécio se reduziria primeiramente estacionando nesse ponto ou mesmo invertendo a sua marcha por tornar-se catiónico, enquanto que o rénio continuaria ainda a caminhar aniõnicamente até encontrar a zona do seu potencial de redução onde estacionaria ou retrocederia, devendo assim obter-se uma separação dos dois elementos.

Sendo:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

poderia conseguir-se esse gradiente se ao longo da tira de papel a concentração da fase oxidada do sistema utilizado fosse crescendo e a da fase reduzida diminuindo de tal forma que a concentração total se mativesse constante.

Escolhendo o sistema Sn (IV)/Sn (II) pois já havia alguns resultados obtidos por redução com  $Cl_2Sn$ , idealizou-se o dispositivo representado na Fig. 2.9, o qual tem como base uma tina de electroforese em

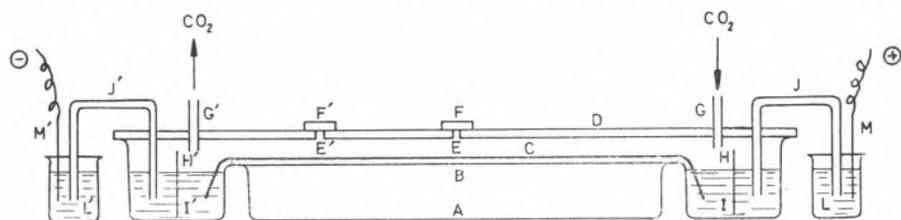


FIG. 2.9 - Aparelho utilizado para ensaios de electroforese com gradiente de potencial de redox.

- A - Tina de electroforese, em plexiglas
- B - Placa de vidro de 220 × 80 mm, para apoio de C
- C - Tira de papel de filtro de 360 × 30 mm
- D - Tampa em placa de plexiglas
- E, E' - Fendas transversais de 40 × 5 mm
- F, F' - Placas de 60 × 40 mm para tapar as fendas
- G, G' - Tubos de entrada e saída de  $CO_2$
- H, H' - Paredes divisorias para diminuir a difusão dos produtos libertados nos eléctrodos
- I, I' - Soluções, respectivamente de  $Cl_2Sn$  (xM) e  $Cl_4Sn$  (xM)
- J, J' - Pontes de agar-agar (Ver Fig. 2.1)
- L, L' - Soluções a 4 % de ClK
- M, M' - Eléctrodos de platina ou grafite

plexiglas (A) de um modelo concebido por M. Lederer. As modificações que se introduziram foram: utilização de pontes de agar-agar para evitar a difusão na atmosfera da tina do cloro libertado no ânodo, substituição da tampa em forma de campânula da tina primitiva por uma simples placa com fendas para se poderem colocar as gotas com o aparelho já fechado, e circulação de um gás inerte ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) antes e durante a operação.

Começa-se por colocar a tira de papel de filtro seco C, sobre a placa B, não havendo ainda neste momento qualquer solução nos reservatórios da tina. A tampa D é adaptada e fixada, as pontes J e J' colocadas no seu lugar, e uma corrente de  $\text{CO}_2$  feita passar durante 10 minutos para «lavar» o aparelho do ar. Só então são lançadas, se possível simultaneamente, as soluções de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (I) e  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  (I') utilizando para isso os tubos G e G', para o que se interrompe por momentos a corrente de gás. Estas soluções, que devem possuir a mesma molaridade e a mesma concentração de  $\text{ClH}$ , serão preparadas momentos antes do seu emprego para evitar fenómenos de hidrólise no  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  e de oxidação pelo ar no  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ . O volume lançado em cada recipiente deverá ser o mesmo (cerca de 200 ml).

Devido à capilaridade a tira de papel começa a embeber-se, simultaneamente nas duas soluções e com velocidade sensivelmente igual, pelo que a zona de encontro das duas frentes se dá ao centro da tira.

Só neste momento e através ou da fenda E ou da fenda E', são colocadas sobre a tira de papel as gotas de  $\text{ReO}_4^-$  e  $\text{TcO}_4^-$ , utilizando para isso uma micropipeta. A posição das gotas já tinha sido marcada previamente, a lápis, sobre a tira, antes da colocação desta na tina.

Liga-se a corrente e procede-se à electroforese nas condições que forem fixadas.

Se se atentar no dispositivo descrito, verifica-se que os iões  $\text{Sn}^{+2}$  deverão dirigir-se para o cátodo, enquanto que os iões  $\text{Cl}_6\text{Sn}^{-2}$  se dirigirão para o ânodo, e assim haverá uma interpenetração das duas zonas de tal forma que, ao fim de algum tempo de electroforese, deveria

existir ao longo da tira um gradiente de  $\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$  e, portanto, um

gradiente de potencial E. Como sucede porém que na fórmula intervêm as actividades e não as concentrações, e que é provável que a mobilidade dos iões cloro-estânicos ( $\text{Cl}_6\text{Sn}^{-2}$ ) seja diferente da dos estanosos, verifica-se que em lugar de haver uma interpenetração perfeita das zonas, parece haver uma frente que avança para o ânodo, o que parece levar a crer que, nas condições de igual molaridade de soluções, os iões estânicos se deslocam mais do que os estanosos. É possível porém que um estudo mais detalhado das condições experimentais permita obter uma melhor difusão iónica. Não se conseguiu dispor de tempo suficiente

para o aperfeiçoamento, e por isso se indica sòmente a ideia e o caminho seguido, bem como os resultados obtidos que, se bem que imperfeitos, não deixam de ser interessantes, permitindo prever melhoramentos futuros.

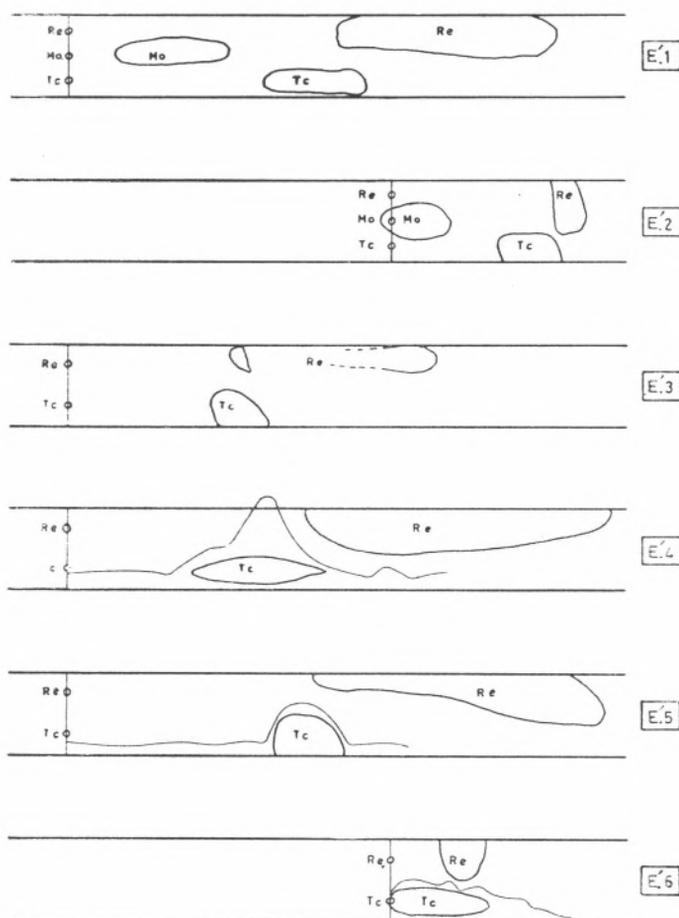


FIG. 2.10 - Fero-gramas referentes ao Quadro 2.17.

Obs. - Nos fero-gramas E'4, E'5 e E'6 traçaram-se as curvas de localização do tecnécio por radioactividade.

Excluindo os ensaios E'3 e E'6, cujos resultados são francamente maus, os restantes permitem uma separação quase completa de rénio e de tecnécio, e completa de molibdénio.

Não parece haver necessidade de demorar a operação tanto tempo, pois em muitos casos o aspecto da tira ao fim de 1 ou 2 horas era o que se mantinha depois até final. Se se demorou tanto os ensaios foi com o fim de tentar obter uma melhor separação que afinal não se conseguiu.

Parece notar-se que o tecnécio ao reduzir-se se fixa sobre o papel no local da redução, enquanto que o rénio se reduz gradualmente,

QUADRO 2.17

*Electroforese com gradiente de potencial de redox no sistema cloreto estânico (clorídrico)  $\rightleftharpoons$  cloreto estanoso (clorídrico)*

Características dos ensaios	Ensaio						
	E'.1	E'.2 (1)	E'.3 (2)	E'.4	E'.5	E'.6 (3)	
Electrólito:							
[Cl <sub>2</sub> Sn] (em M/l) ... .. ←		0,076	→	0,038	0,019	0,019	
[Cl <sub>4</sub> Sn] (em M/l) ... .. ←		0,076	→	0,038	0,019	0,019	
[ ClH ] (em M/l) ... .. ←		0,20	→	0,10	0,20	0,20	
Fenda usada para a colocação das gotas ... ..	E'	E	E'	E'	E'	E	
Intervalo de tempo (em min.) entre o encontro das frentes e a colocação das gotas ... ..	0	0	30	0	10	120	
Tensão (em V) ... ..	150	150	150	150	150	150	
Intensidade (em mA) ... ..	40,0	45,0	42,0	—	—	—	
Tempo (em horas) ... ..	4	7	6	7	7	7	
Distância percorrida (em mm)	Re ... ..	-68 a-120	-40 a-48	-40 a-92	-58 a-135	-61 a-133	-13 a-24
	Tc ... ..	-48 a-74	-26 a-43	-36 a-50	-30 a-64	-51 a-69	0 a-25
	Mc ... ..	-12 a-40	0 a-15	—	—	—	—

(1) Neste ensaio a tira de papel foi previamente embebida na solução de Cl<sub>4</sub>Sn, colocada no aparelho, as gotas depositadas na forma habitual e a electroforese executada.

(2) Neste ensaio foi colocada em primeiro lugar a solução de Cl<sub>2</sub>Sn e só 30 minutos depois a de Cl<sub>4</sub>Sn, de tal forma que a junção das duas frentes se fez a cerca de 30 mm para o lado do cátodo.

(3) Neste ensaio após a junção das duas frentes ao centro da tina ligou-se a corrente durante duas horas mas com os pólos invertidos em relação ao indicado na Fig. 2.9. Ao fim deste tempo colocaram-se as gotas e iniciou-se a electroforese.

fixando-se à medida que se reduz, razão pela qual se observam grandes cometas.

Talvez diminuindo ainda mais a concentração do sistema de redox se obtenham resultados melhores.

## 2.7 — *Considerações gerais*

O resumo das conclusões mais importantes a que se chegou será dado em conjunto no capítulo 5. Devem contudo indicar-se aqui dois factos que se relacionam com vários dos ensaios realizados.

2.7.1 — Em todos aqueles ensaios em que se conseguiram boas separações de rénio e tecnécio, ou destes dois e molibdénio, exeperimentaram-se gotas com a mistura binária ou ternária e obtiveram-se os mesmos resultados que se indicaram separadamente. Assim foi feito com a hidrazina, com o cloreto estanoso, com os ácidos bromídrico e iodídrico, etc. Estes ensaios não foram indicados então para evitar o alongamento do trabalho, pois nada acrescentavam de novo.

Fica assim provado que, nas condições em que se trabalhou, não há retenção de um dos elementos pelo outro, sendo portanto as condições aplicáveis a uma separação total.

2.7.2 — Vários processos existem para a remoção das manchas dos compostos da tira de papel, se se pretender, por exemplo, efectuar o seu doseamento. De entre outros podem citar-se o da calcinação e o da eluição. O primeiro consiste em cortar a secção do ferograma que contém a mancha, colocá-la numa cápsula ou cadinho de porcelana e calciná-la brandamente até reduzir a cinzas. Então dissolve-se num dissolvente apropriado e obtém-se uma solução do elemento desejado.

O segundo consiste em separar as duas fracções da tira de papel que contém as duas manchas separadas e fazer uma eluição de cada uma delas com um solvente apropriado, usando um dispositivo simples em que a própria tira funcione como sifão do eluente, recolhendo num copo o líquido que vai caindo. Nesse líquido recolhido encontra-se, ao fim de algum tempo, todo o elemento que pretende recuperar-se.

No caso presente deverá notar-se que o tecnécio parece não ser apreciavelmente volátil em meio clorídrico, enquanto que o rénio se volatiliza. Assim se o papel contém cloretos, pode haver perda de rénio se se efectua uma calcinação, embora talvez não haja perda de tecnécio.

Aconselha-se como método mais seguro, e que foi experimentado, a eluição com ClH (1:1) imediatamente a seguir à electroforese. Mesmo que um elemento esteja precipitado sob a forma de óxido ( $TcO_2$  ou  $ReO_2$ ) dissolve-se facilmente no ácido da concentração indicada.

*(A segunda e terceira partes deste trabalho serão publicadas nos números 3 e 4 deste Volume).*



## ALGUNS MÉTODOS NOVOS DE DOSEAMENTO DA CLOROPROMAZINA EM PREPARADOS FARMACÊUTICOS

LOPES, M. e LEAL, A. M.

*Laboratórios do Instituto Luso-Fármaco e da Companhia  
Portuguesa Higiene  
Lisboa - Portugal*

Quando há cerca de um ano tivemos necessidade de trabalhar com este medicamento neuroplégico:— o cloridrato de cloro-3 (dimetilamino-3'-propilo)-10-fenotiazina — recentemente introduzido no arsenal terapêutico e fizemos uma busca bibliográfica, deparámos com grande número de trabalhos farmacológicos e clínicos, mas quase não encontrámos descritos métodos de doseamento deste composto.

Aplicámos aos preparados farmacêuticos da cloropromazina a técnica colorimétrica de Dubost e M.<sup>me</sup> Pascal (Ann. Pharm. Françaises — 1953), baseada na reacção com  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc., com resultados satisfatórios; e ao pretendermos adoptar a técnica bromométrica de G. C. Sandri — (Il Farmaco — 1955) não pudemos verificar resultados satisfatórios, mesmo depois de executar a técnica pormenorizada que nos foi gentilmente facultada pela autora do método.

A necessidade de encontrarmos métodos que nos permitissem estudar a estabilidade dos preparados da cloropromazina e de efectuar a verificação de pureza da matéria prima utilizada nessas preparações, levou-nos a tentar o estudo de várias técnicas clássicas de doseamento, de possível aplicação a este composto, e ainda outras baseadas na obtenção da coloração vermelha, pela acção de oxidantes em meio ácido. Destas, ensaiámos a reacção obtida com o cloreto férrico. A curva da cor apresenta um máximo de absorção na zona de  $\lambda$  525  $\text{m}\mu$ , e segue a lei de Beer. Porém, verificámos que a cor não é estável logo aos 5 minutos nem estabilizou às 24 horas.

Propomo-nos voltar ao estudo desta reacção com fins de aplicação quantitativa.

No 1.º Suplemento da XV edição da U. S. P., que agora chegou às nossas mãos, vem inscrita a Monografia do cloridrato de cloropro-

mazina, a qual descreve uma reacção colorimétrica com o cloreto férrico para a identificação deste produto.

Dos métodos ensaiados com interesse prático escolhemos os seguintes:

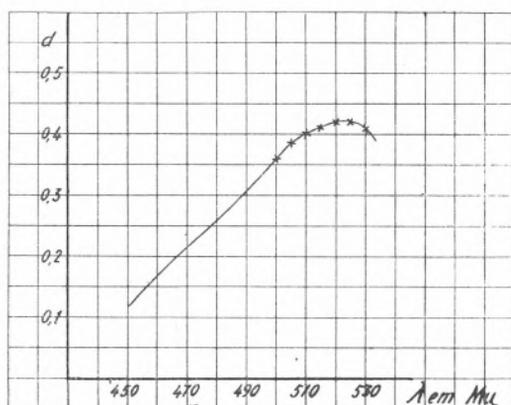
1 — *Acidimetria directa em meio alcoólico em presença de fenolftaleína.* — Técnica referida pelo Lab. Nepera.

Para o produto puro, utilizamos cerca de 500 mg dissolvidos em 100 ml de álcool neutralizado à fenolftaleína e titulamos com OHNa N/10.

A média dos resultados obtidos foi de 98%.

Esta técnica é aplicável a comprimidos, após eliminação dos excipientes por filtração.

A pequena quantidade de corante presente nos comprimidos que ensaiámos, não prejudicou consideravelmente a observação da viragem do indicador.



Curva da cor da Cloropromazina com o Reineckato de Amónio

A média dos resultados obtidos nos vários ensaios foi 96% do teor indicado nos rótulos.

2 — *Extracção da base com éter em meio amoniacal, e titulação do resíduo, por retorno, com ácido clorídrico em presença do vermelho de metilo.*

Para o produto puro pesamos cerca de 125 mg que se dissolveram em 10 ml de água, e, em ampola de decantação, juntaram-se 10 ml de amónia a 10% e extraiu-se com  $5 \times 15$  ml de éter sulfúrico. Os extractos etéreos foram lavados com  $2 \times 10$  ml de água e esta com  $2 \times 10$  ml de éter. Dos extractos etéreos evaporou-se o éter a b/m

e dissolveu-se o resíduo em 10 ml de CIH N/10. Titulou-se o excesso de ácido com OHNa N/10 em presença do vermelho de metilo.

1 ml de CIH N/10 :: 35,53 mg de cloridrato de cloropromazina.

A média dos resultados obtidos em vários ensaios foi 100,5%.

Esta técnica foi aplicada a solutos injectáveis, empregando em cada ensaio um volume equivalente a cerca de 125 mg de cloridrato.

A média dos resultados obtidos em vários ensaios foi de 101 %.

Ensaiou-se também um método acidimétrico em supositórios preparados com cloropromazina-base num excipiente éter-solúvel, extractando o soluto etéreo dos supositórios com um ligeiro excesso de CIH N/10, em várias fracções, titulando o soluto aquoso com OHNa N/10 em presença do vermelho de metilo.

1 ml de CIH N/10 :: 30,89 mg de cloropromazina-base

A média dos resultados obtidos em vários ensaios foi de 102 %.

3 — Aproveitando o precipitado que a cloropromazina forma com o reineckato de amónio, ensaiamos um método de doseamento ponderal e outro colorimétrico:

a) *Método ponderal* — partimos de cerca de 50 mg de cloridrato de cloropromazina que dissolvemos em 20 ml de água e adicionamos de 5 ml de soluto recente de reineckato de amónio T. S. — USP; deixamos no frigorífico por uma hora, agitando algumas vezes; filtramos por placa de vidro poroso G-5, tarada; lavamos o pp. com  $4 \times 5$  ml de água contendo 2 % do soluto de reineckato e depois com  $2 \times 5$  ml de água. Secou-se o p.p. na estufa até peso constante.

1 g de precipitado :: 559 mg de cloridrato de cloropromazina

A média dos resultados obtidos em vários ensaios foi de 99%.

b) *Método colorimétrico* — este método baseia-se na leitura da cor resultante da solução acetónica do precipitado obtido pela cloropromazina com o reineckato de amónio, segundo a técnica atrás descrita.

A curva da cor apresenta um máximo de absorção na zona de  $\lambda$  520  $m\mu$  e segue a lei de Beer, dentro dos limites ensaiados (de 10 a 60 mg/25 ml).

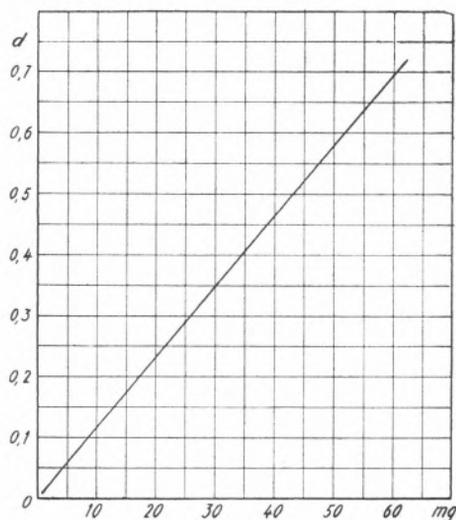
A técnica usada foi a seguinte: Pesar rigorosamente quantidades do cloridrato compreendidas entre 10 e 60 mg; dissolver em 20 ml de água, juntar 5 ml de soluto de reineckato de amónio, deixar no frigorífico por uma hora, agitando algumas vezes. Filtrar por placa porosa G-5, lavar com  $4 \times 5$  ml de água contendo 2% de soluto de reineckato e depois com  $2 \times 5$  ml de água. Escorrer bem e dissolver c p. p. em 5 ml de acetona, filtrar para balão seco, lavar o filtro com  $3 \times 5$  ml de acetona e juntar ao filtrado q. b. de acetona para 25 ml.

Usando tintas de 1 cm de espessura e a acetona com branco, determinaram-se as densidades ópticas no espectrofotómetro UNICAM SP — 500 em  $\lambda$  520 m $\mu$ .

Com os valores obtidos construiu-se uma linha de calibração que usamos para deduzir os resultados dos doseamentos dos ensaios que fizemos posteriormente.

As médias dos resultados obtidos por esta técnica, aplicada a várias amostras de cloridrato de cloropromazina estão entre 98 e 101%.

Esta técnica é aplicável directamente aos solutos injectáveis e as médias dos resultados obtidos nos ensaios de vários produtos injectáveis situam-se entre 96 e 108%.



Linha de calibração da Cloropromazina com Reineckato de Amónio

Na interpretação destes resultados devemos levar em conta que nalguns produtos o teor do princípio activo é referido a cloropromazina-base.

Aplicamos também esta técnica ao ensaio de comprimidos, trabalhando com o extracto aquoso, depois de eliminação dos excipientes, por filtração. A pequena quantidade de corante presente em alguns comprimidos ensaiados não interferiu nos ensaios, pois solubilizou-se pela água e não se dissolveu na acetona.

As médias dos resultados obtidos nos ensaios de vários produtos situam-se entre 96 e 102%.

4) — *Doseamento argentimétrico do tipo do descrito na B. P. para o cloridrato de prometazina.*

As propriedades da cloropromazina não nos permitiram a aplicação da argentimetria directa e por isso ensaiamos com bons resultados a técnica argentimétrica indirecta, agitando vigorosamente ou aquecendo ligeiramente, se necessário, para descorar, após a adição do ácido azótico, tal como refere a B. P. (1953), na monografia do cloridrato de prometazina.

A média dos resultados obtidos pela aplicação deste método a várias amostras de cloridrato de cloropromazina situa-se entre 99,3 e 99,9%.

Este método é aplicável a comprimidos, desde que a quantidade de corante presente não prejudique consideravelmente a observação do final da titulação.

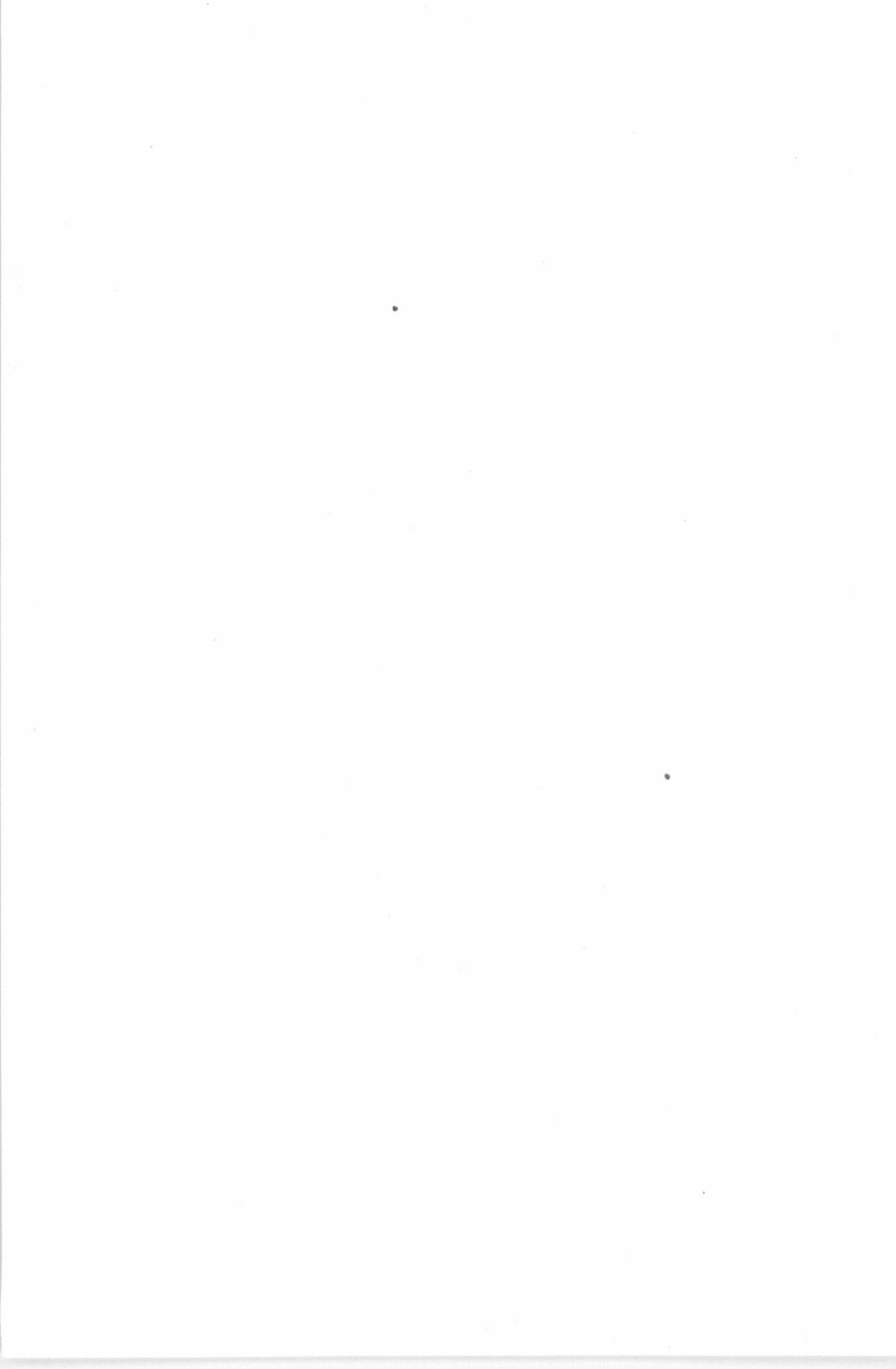
A média dos resultados obtidos pela aplicação deste método a uns comprimidos do comércio foi de 105 %.

\*

Depois de termos enviado o resumo do presente trabalho para o Congresso, chegou-nos às mãos o N.º de Dezembro de 1955 de *Annales Pharmaceutiques Françaises*, que insere a monografia do cloridrato de cloropromazina a inscrever na Farmacopeia Francesa e que adopta para o doseamento do cloro-ião uma técnica argentimétrica do tipo da que havíamos ensaiado.

Na monografia referida no suplemento da U. S. P. foi adoptada para o produto puro uma técnica de doseamento potenciométrica com ácido perclórico em meio acético, e, para os comprimidos uma técnica espectrofotométrica no U. V. em função das densidades ópticas a 254,5 e 277 m $\mu$ .

Desta série de técnicas de doseamento que acabamos de referir, pode escolher-se, praticamente sempre, para qualquer caso uma ou a conjugação de duas delas para doseamento do cloridrato de cloropromazina ou qualquer das suas formas farmacêuticas, de acordo com o material de que se disponha no laboratório.



## A INDÚSTRIA DE CURTUMES

### Evolução e Aspectos Químicos

#### ACTIVIDADES DOS NÚCLEOS

Conferência realizada no Núcleo de Coimbra

em 24-3-1958

por

ANTÓNIO PERES CORREIA AMADO

#### CAPÍTULO I

##### Breve Esboço Histórico

Não pode fixar-se, com precisão, a data remota em que o homem utilizou, pela primeira vez, o couro.

Admite-se que na era dos glaciares, há cerca de 500.000 anos, já os homens primitivos se defendiam dos rigores do tempo envolvendo o corpo em peles de animais, abatidos para fins de alimentação ou mesmo com a finalidade exclusiva de os despojarem de um agasalho natural.

As primitivas peles, usadas tal como saiam do animal, entravam em putrefacção e teriam uma duração mais ou menos precária, consoante o clima, o grau de decomposição das gorduras e a sua quantidade, etc.

Pouco a pouco, o homem dirigiu os seus esforços no sentido de prolongar a durabilidade desse precioso recurso. Assim, as peles teriam sido sucessivamente limpas de aderências e secas ao sol.

Entre os achados arqueológicos que enriquecem os museus de couro, espalhados por todo o mundo, encontram-se pedras largas, delgadas, com uma aresta mais afiada, a que se atribui a função de raspadeiras.

Com elas teriam os primitivos homens alisado as peles após a esfolagem, libertando aderências e gorduras que a experiência de anos tinha considerado nocivas.

Secas pela exposição ao sol, as peles ficavam endurecidas e hirtas. Para as tornar flexíveis e macias, aplicavam-se possivelmente, em rude fricção, miolos de animais, ricos em matérias gordas.

Assim se imprimiram às peles as primeiras características de durabilidade e relativo conforto.

A curtimenta, porém, só apareceu muitos anos depois e seria, como tantas descobertas do homem, resultante do acaso.

A primeira «fábrica» de curtimenta por processos vegetais foi, porventura, um charco ou lagoa onde apodreciam folhas, cascas, raízes, troncos de velhas árvores que libertavam, pela imersão, os taninos e ácido tânico que continham

e estes realizavam, lentamente, uma autentica curtimenta. Deste modo, o couro transformava-se em matéria imputrescível e oferecia ao homem infinitas possibilidades, de sorte que cada geração o aperfeiçoava e adaptava às variadas necessidades da civilização, imprimindo-lhe feições sempre novas que ainda hoje são páginas vivas da história.

No antigo Egipto os artigos do couro constituíam um dos mais importantes negócios. Já não era a primitiva capa que protegia de gelos e intempéries. Multiplicava-se nos objectos de adorno e do uso comum, sandálias, cintos, arreios, vasos, couraças, cadeiras, etc.

As múmias eram, por vezes, transportadas em liteiras com um docel de couro macio pintado de azul suave.

Os Romanos, calçados e vestidos de couro, fomentaram na Ibéria, na Bretanha, na Gália, o florescimento da indústria de curtumes, utilizando os agentes de curtição que a flora local proporcionava. Na Bretanha recorriam os curtidores à casca de carvalho que abundava nas suas imensas florestas. Na Ibéria utilizava-se em grande escala o Sumagre.

Com o correr dos tempos, a curtimenta por taninos vegetais definiu-se em normas e práticas que subsistem ainda nos nossos dias.

O processo comum de curtir consistia em lavar as peles em água corrente e deixá-las, em seguida, durante vários dias, em banhos envelhecidos de água de cal, operação prévia da descabelagem.

Depois de tratadas pela cal e depiladas, as peles eram novamente lavadas e mergulhadas num banho tanante obtido pela maceração de cascas de carvalho, folhas de sumagre, raízes, caules, etc. Nesse banho se curtiem, na longa permanência que durava meses. Secavam-se, depois, ao ar e, por fim, engorduravam-se com óleos e sebo, tornando-se impermeáveis e flexíveis.

A curtimenta vegetal que, como acima dizemos, conserva ainda nos nossos dias as mesmas linhas gerais que a caracterisaram durante muitos séculos, não foi o único processo que o génio dos homens descobriu para adaptar aos usos da vida corrente essa magnífica matéria-prima que é o couro.

Os índios, por exemplo, faziam grandes queimadas nos campos e as cinzas e lexivias residuais eram aproveitadas para a descabelagem dos couros.

A curtimenta realizava-se graças à acção antiséptica do fumo de madeira que simultaneamente as secava e preservava da decomposição.

Os couros fumados são ainda usados pelos índios da América e até por outros povos mais civilizados.

Também a curtimenta mineral, pelo alúmen, remonta aos mais recuados tempos, igualmente obra do acaso, resultante da imersão de peles em banho de água contendo alúmen ou da fortuita substituição do alúmen pelo sal comum.

Os egípcios conheciam este processo de curtimenta e applicavam-no em determinados produtos. As peles ficavam brancas, flexíveis, muito resistentes ao rasgo mas permeáveis à água, o que restringia bastante a sua applicação.

Na Assíria e Babilónia usava-se, segundo se narra em caracteres cuneiformes, um processo de curtimenta mixta, à custa de alúmen e nós de galha. Remedavam-se, deste modo, os inconvenientes da curtimenta mineral pura, mantendo-se, todavia, algumas das suas incontestáveis vantagens. Ainda hoje se pode observar, nos típicos bairros de curtidores de Bagdad, este processo de curtimenta mixta.

Aliás, o alúmen desempenhou também largo papel como mordente na tinturaria dos couros.

Porque, à medida que os povos se civilizavam e criavam hábitos de conforto e de luxo, o couro correspondia sempre às necessidades de cada época, revelando possibilidades infinitas.

Datam da 11.<sup>a</sup> dinastia egípcia, 2.400 ou 2.200 A. C., os primeiros couros pintados de que há notícia.

O Quermes, insecto vermelho provavelmente descoberto pelos egípcios cerca de 2.800 A. C., era applicado na coloração dos tecidos e dos couros, assim como a cochonilha. O alúmen ajudava a sua fixação.

Outras cores eram aplicadas nos couros, como o amarelo obtido da casca da romã, o azul, o verde, etc.

O azul provinha do anil. A fonte produtora do verde é desconhecida, supondo-se que essa cor fosse obtida à custa do amarelo e do índigo embora este, já conhecido em Tebas 3.000 A. C. fosse, isoladamente, de difícil ou nula aplicação na tinturaria dos couros.

Os árabes, grandes curtidores, aplicaram largamente o couro e legaram-nos documentos preciosísimos. Enriqueceram a pintura com novos tons e processos.

Cordova, de característica feição mourisca, celebrou-se pelos seus couros gravados, pelas tapeçarias desenhadas sobre peles de cabra, pintadas a ouro e prata, em valiosos trabalhos de minúcia e arte.

O couro foi também veículo da cultura pois o pergaminho que os monges medievais pacientemente cobriram de formosas iluminuras, era feito de pele de carneiro, paciente e delicadamente preparada pelos curtidores. A indústria teve, na idade média, a sua organização corporativa.

Sofreu, nos fins do século XVIII, as influências da era industrial e as próprias guerras estimularam o seu progresso, fomentando o encurtamento dos tempos de curtimenta para que pudessem satisfazer-se as necessidades dos exércitos em marcha.

A lavoura, os transportes, o mobiliário, o vestuário, as indústrias gráficas pediram o seu concurso e a velha indústria, aparentemente rotineira e sórdida, teve sempre um produto para cada finalidade. Empírica, tradicional, tem um cunho artístico, uma feição universalista que nunca é de mais encarecer.

Depois, a Ciência começou a interessar-se por ela e a descobrir um amplo campo de observação e de estudo.

Em 1763, Dr. Lewis admitiu que em certos tecidos vegetais existiam «princípios adstringentes» que tinham a propriedade de contrair uma fibra animal tornando-a imputrescível. Tais princípios, devidos sempre a uma e a mesma causa, eram solúveis na água e davam colorações determinadas com os sais de ferro.

Mais tarde, Humphrey Davy, inventor da lâmpada orientadora dos mineiros, observou, com ela, várias espécies de matérias tanantes vegetais, como cascas de hemlock, mimosa, madeira de castanheiro e de quebracho, mirabolano, etc.

Todas estas substâncias contêm o mesmo princípio básico mas revelam propriedades diferentes e darão, conseqüentemente, características particulares à curtimenta. Outros cientistas como Marquer, Mounet e Durand trabalharam no sentido de obter o isolamento dos «princípios adstringentes», o que só foi conseguido em 1777/1778, utilizando-se a nós de galha.

A esse princípio foi chamado *ácido tânico*. Subsistiu, todavia, uma certa confusão porque tal ácido vinha acompanhado de fenóis não tânicos, capazes de dar uma coloração idêntica com os sais de ferro. Shell, em 1786, isolou, definitivamente, o ácido gálico, partindo da mesma fonte.

Davy isolou a catequina e demonstrou que ela não era adstringente e, por isso, não curtia. Estas descobertas despertaram grande interesse científico e os taninos foram, em seguida, estudados e caracterizados.

Embora refratária a inovações e fundamentalmente tradicionalista, a indústria evoluiu pouco a pouco.

Em 1806 aparece a primeira máquina de dividir ou serrar o couro e outras máquinas se sucedem adequadas às várias operações do ciclo da curtimenta.

Novas matérias tanantes são postas à disposição da indústria e a aplicação dos ácidos, visando o aceleração dos tempos da curtimenta, faz-se em escala crescente.

Perkins descobre, em 1856, as tintas artificiais e a indústria de curtumes encontra novas e mais acessíveis fontes para tingir os seus produtos destinados aos mais variados fins.

Depois, na América, descobre-se a curtimenta pelos sais de crômio e a arte de curtir alicerça-se cada vez mais em bases científicas, ampliando as suas possibilidades e despertando um interesse cada vez mais acentuado tanto na química pura como na química aplicada.

Em 1897 teve lugar em Londres o 1.º Congresso dos Químicos da Indústria de Curtumes<sup>(1)</sup> com a prestigiosa presença do ilustre professor Procter, do Colégio de Yorkshire. Outros nomes ilustres como Parker, director dos Laboratórios de Pesquisas, e Seymour Jones deram brilho a este Congresso no qual se fixaram as normas oficiais para a análise de extractos e matérias tanantes.

Em França, é o Sindicato de Couros e Peles que estimula o desenvolvimento científico da indústria, subsidiando, em 1899, a criação da «Ecole de Tannerie de Lyon», dirigida por Louis Meunier. Este insigne professor dedica a sua atenção à curtimenta ao crómio, no que se refere ao índice de floculação das soluções crómicas, neutralização do couro ao crómio, engorduramento e fixação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na pele, etc.

Na Áustria e na Alemanha, já, nessa época, a curtimenta tinha a sua expressão científica pois tinha-se fundado o Instituto de Pesquisas de Viena e a Escola de Freiberg<sup>(2)</sup>.

Cerca de 1915, durante a 1.ª Grande Guerra mundial, a Intendência Militar francesa chamou o professor Meunier para lhe confiar a criação de um laboratório destinado à análise de curtidos, principalmente da sola.

O fabrico rápido, impulsionado pela necessidade de abastecer os exércitos, deu grande impulso à indústria. O processo, descoberto pelo professor italiano Secondo Durio, consistia na aplicação de extractos de tanantes concentrados e da utilização de um bombo ou foulon para curtir.

Passava-se da fase estática dos banhos parados durante meses para a fase dinâmica da sua movimentação.

Este processo permitia modificar em proporções consideráveis a relação entre a pele e as substâncias tanantes consentindo, mesmo, a introdução de substâncias estranhas, por vezes com objectivos fraudulentos (aumento de peso).

A criação de normas oficiais e de laboratórios de análises vinha fazer face a estes inconvenientes, defendendo a qualidade dos produtos do couro, sobretudo da sola.

A evolução continuou até aos nossos dias. Hoje, a Indústria de Curtumes ocupa um lugar importante e o valor da sua produção anual não deve ser inferior a 2 biliões de dollars.

Conserva, por carácter específico, um sector antiquado onde os couros se curtem ainda por processos velhos de muitos séculos.

Mas, na generalidade, a indústria está actualizada, é altamente técnica e continua a absorver a atenção de químicos muito notáveis.

(1) Nesta data formou-se a «Associação Internacional dos Químicos do Couro», refundida em 1917. Eis a tradução do texto integral do artigo 1.º dos Estatutos que regem esta prestigiosa Associação:

«A *International Association of Leather Trade's Chemists (I. A. L. T. C.)* foi fundada em Londres em 28 de Setembro de 1897, com o objectivo de estabelecer métodos internacionais standard para a avaliação dos materiais usados nas indústrias do couro especialmente no que respeita à extração de amostras de vulto aos processos de análises empregados e a forma pela qual os seus resultados devem ser apresentados.

Aspira também a fomentar e promover um conhecimento técnico e científico na indústria e, especialmente, ao melhoramento dos métodos científicos de análise e dos processos de fabrico.

Ela tentará também elevar e proteger o prestígio dos químicos da indústria do couro e especialmente os seus membros.»

Tendo o carácter original desta associação sido destruído pela guerra, foi decidido em 1917 formar uma nova Sociedade com idênticos objectivos, a qual, devido ao seu rápido desenvolvimento, assumiu em 1925 o título de *The International Society of Leather Trade's Chemists (I. S. L. T. C.)*.

(2) A *Versuchsanstalt für Lederindustrie, WIEN*, foi fundada em 1 de Janeiro de 1874 sendo Eitner o seu primeiro Director (de 1874 a 1910). Seguiram-se, na orientação do prestigioso centro de estudos do couro, Kahnstein, Smaic, Salomon, Sagoschen e ainda Stiasny, Cassaleuri, Otto Gerngrons, etc. A *Deutsche Gerberschule, Freiberg i/Sa* foi fundada em 1 de Maio de 1889 e teve entre os seus directores J. Peter Courtier, Prof. Fried Haenlein, W. Vogel, Prof. Fritz Stahler, etc. Nela colaboraram também os ilustres W. Appellins e Prof. J. Paessler.

## CAPÍTULO II

## Fenómenos Químicos da Curtimenta

A química do couro é um dos ramos mais atraentes da Química Industrial mas também um dos mais complexos.

Essa complexidade está inerente às próprias substâncias que entram em reacção e que se encontram no estado coloidal sendo por consequencia mal definida.

O carácter de hermetismo e de rotina que é peculiar da indústria de curtumes dificultou consideravelmente o estudo científico dos fenómenos da curtimenta.

Os operários e técnicos furtaram-se, no início, à colaboração com os químicos e estudiosos.

Por sua vez, estes nem sempre compreenderam a mentalidade do curtidor, desprezaram o importante factor pessoal da intuição que determina o sucesso ou insucesso do trabalho de curtir.

Na verdade, a curtimenta não pode reduzir-se a um conjunto de regras científicas, friamente ordenadas.

O comportamento das peles é tão variado e subtil que é necessário possuir um sexto sentido para apreender gradações de espessura, de aspecto, de flexibilidade, de resistência, de uniformidade, que nenhum aparelho de precisão consegue registar.

Assim, os estudos dos químicos foram longos, custosos e extretamente ingratos. O químico que se debruçar sobre esta indústria tem que possuir grandes conhecimentos teóricos, ser capaz de se aperfeiçoar na ciência pura, ter habilidade para adaptar aos aparelhos delicados e precisos as condições grosseiras da indústria e saber dar real valor ao ponto de vista prático do curtidor.

Vejam, a traços gerais, o encadeamento dos fenómenos de transformação das peles, matéria orgânica putrescível, em produtos curtidos, de grande durabilidade, adaptados aos mais diversos usos da vida comum.

### 1 - Histologia da pele

É óbvio que a histologia da pele tem uma importância capital na fabricação de curtidos.

Como se sabe, histologicamente a pele é constituída por duas partes fundamentais: a *epiderme*, região externa pouco desenvolvida, formando uma pequena orla fina e muitas vezes corada, onde estão inseridos os pelos e outras formações epidérmicas, e a *derme*, camada branca que ocupa a maior parte da espessura da pele.

Esta estrutura varia muito com a idade do animal sendo nos fetos de tal modo simples que estes difficilmente se podem usar na curtimenta<sup>(3)</sup>.

Cerca de 80 % da matéria seca da pele é constituída por Proteínas.

Este facto é fundamental para todos os processos envolvidos na conversão da pele em couro.

Todas as proteínas pertencem a um dos dois grandes grupos: fibrosas e globulares e ambos eles aparecem na pele.

O *corion* ou *derme*, emaranhado de fibras brancas de colagénio, é a principal porção da pele susceptível de se transformar em couro.

Esta proteína fibrosa é a mais importante da pele porquanto a sua reacção com os agentes tanantes constitui a base fundamental da curtimenta.

A espessura dessas fibras é muito maior do lado do carnoz e mais fina junto à flor da pele.

(3) Saliencia-se aqui a arte dos antigos curtidores que conseguiam fabricar pergaminho de peles de feto.

Todas as proteínas são constituídas por cadeias polipeptídicas, de estrutura polimérica. Quando se aquece um polipéptido ou uma proteína com alcalis ou ácidos fortes, ou até mesmo tratando-o com certas enzimas, as ligações polipeptídicas hidrolizam-se formando-se o respectivo amino-ácido.

Presentemente, conhecem-se 21 destes ácidos<sup>(4)</sup>, entrando na constituição das proteínas comuns e todos, com excepção da glicina, possuem um ou mais átomos de carbono assimétrico.

Na molécula proteica podemos considerar 4 tipos de ligações: covalente, electrovalentes, de hidrogénio e «de van der Waals», as quais entram em actividade nas diferentes fases da curtimenta.

Na constituição do colagénio, parte fundamental da pele para fins de curtição, aparecem a prolina, a hidroxiprolina, a glicina e, em pequena escala, amino-ácidos aromáticos. O colagénio é muito rico em azoto devido, especialmente, à glicina.

Caracteriza-se, fundamentalmente, pela grande capacidade de hidratação e inchaço, pela acção prolongada da água fervente transforma-se em gelatina.

A reticulina aparece intimamente ligada ao colagénio, com fibras morfológicamente iguais. Localiza-se, na sua maior quantidade, sobre a flor.

Detenhamo-nos agora sobre a *epiderme*.

Todo o sistema epidermal é constituído por um conjunto de proteínas conhecidas pelo nome de queratinas.

Porque a sua missão específica é cobrir e proteger, essas proteínas são insolúveis na água, nas soluções de sais neutros, alcalis e sais diluídos.

Podemos sistematisá-las em dois grandes grupos: queratinas macias e queratinas duras.

As primeiras constituem a epiderme e são as menos condensáveis e, em geral, resistem menos à acção das máquinas.

As segundas, altamente condensáveis, formam os cabelos, as unhas, etc.

A quantidade de queratinas existentes na pele varia muito com a idade do animal.

(As peles finas, por exemplo, apresentam uma proporção de epiderme em relação ao peso total muito superior à das peles grossas). Contêm grande quantidade de enxofre, em virtude de entrarem na sua constituição 2 amino-ácidos<sup>(5)</sup> que o possuem na respectiva constituição.

É a elevada quantidade de cistina existente nas queratinas que dá a estas as propriedades características da insolubilidade e pouco inchaço.

A elastina, caracterizada por ser muito elástica, constitui a parte fundamental da epiderme. É insolúvel e resiste à acção da água fervente. Morfológica e histologicamente difere muito do colagénio.

É amarelada, resiste mais à acção dos alcalis, dos ácidos e, ordinariamente, às enzimas proteolíticas.

Indicámos as principais proteínas fibrosas da pele. Na constituição desta aparecem também proteínas globulares, embora em pequena escala. Entre estas, salientam-se as albuminas e as globulinas, as primeiras insolúveis e as segundas insolúveis na água mas solúveis em soluções diluídas de sais. Ambas coagulam pelo calor.

A desnaturação das proteínas globulares é, talvez, a única propriedade que interessa aos curtidores.

A coagulação por aquecimento das suas soluções é uma das formas mais óbvias de desnaturação. À parte a sua aplicação em certas fases do acabamento dos couros curtidos, são indesejáveis na curtimenta propriamente dita.

(4) Glicina, alanina, leucina, isoleucina, valina, serina, treonina, metionina, cistina, cisteína, prolina, hidroxiprolina, fenilalanina, tirosina, triptofano, arginina, histidina, lisina, hidroxilisina, ácido aspártico e ácido glutâmico.

(5) Cistina e metionina.

## 2 - Trabalhos prévios da Curtimenta - Ribeira

O trabalho de conversão da pele em couro inicia-se com uma série de operações conhecidas por «trabalhos de ribeira». É possível que esta designação provenha da prática primitiva que consistia em mergulhar inicialmente as peles nos cursos de água corrente, à beira dos quais se localizavam, em geral, as oficinas de curtir.

O *molho* é a primeira operação da ribeira e tem por fim remover as matérias estranhas e restituir à pele a humidade perdida no decurso da armazenagem. Durante esta operação é removida parte das proteínas globulares existentes da estrutura fibrosa da pele.

Segue-se a *descabelagem* e a *encalagem*.

Estas duas operações aparecem vulgarmente juntas porque, na prática, quase sempre se fazem simultaneamente. A primeira abrange todos os tratamentos que vizam o relaxamento do tecido epidérmico para efeito da posterior remoção de cabelo, por processos manuais ou mecânicos. Esta operação faz-se hoje, em geral, com um alcali (cal) e uma substância redutora, vulgarmente o sulfureto de sódio<sup>(6)</sup>.

A *encalagem* engloba todos os tratamentos que provocam uma modificação das fibras dérmicas por hidrólise do colagénio.

Durante essa operação, a reticolina perde muito azoto, contrariamente ao que sucede ao colagénio, dando-se a sua purificação e modificação das fibras.

*Wood* afirmava que uma das acções da encalagem era dissolver as substâncias interfibrilares, separando-se, então, as fibras.

Mais tarde, *Roddy* estudou a actuação do  $SNa_2$  e da cal sobre as peles e concluiu que o sulfureto exercia uma acção desnaturizante sobre as proteínas globulares, albuminas e globulinas, dando-se a sua eliminação.

Segundo *McLanghlin*, a encalagem tinha em vista 4 grandes objectivos:

- 1.º - Actuar quimicamente sobre a epiderme da pele permitindo a total remoção do cabelo;
- 2.º - Saponificar parcialmente as gorduras da pele;
- 3.º - Provocar o inchaço da pele;
- 4.º - Predispor as peles para receberem convenientemente o curtume.

Vem, em seguida, a *Purga e Desencalagem*.

Estas operações podem fazer-se simultaneamente no mesmo banho. A «purga» ou «lixo» é uma das operações mais curiosas e importantes. É a única em que só as bactérias ou processos enzimáticos podem actuar e nunca ser substituídos por produtos químicos.

A desencalagem é feita à custa de substâncias desencalantes tais como sais ácidos, sais amoniacais, ácidos orgânicos e inorgânicos, etc.

As finalidades destas operações são as seguintes:

- 1.º - Regular o valor do pH das peles;
- 2.º - Reduzir a proporções convenientes o inchaço provocado pela cal;
- 3.º - Peptizar as fibras;
- 4.º - Remover as proteínas e degradar outros produtos.

Os parágrafos 1.º e 2.º, desencalagem propriamente dita, podem ser considerados como uma neutralização, o 3.º é uma acção parcialmente química e parcialmente enzimática, o 4.º é uma acção predominantemente enzimática.

Após esta operação, as peles apresentam propriedades totalmente diferentes das que adquiriram na encalagem.

(6) Até há pouco anos julgava-se que a cal actuava sobre a raiz do cabelo por uma acção puramente química. Hoje atribui-se-lhe, também, uma importante acção bacteriológica pois os banhos de cal já usados apresentam ao exame microscópico grande densidade de bactérias.

O grão torna-se macio, liso e sedoso e o tecido fica flácido e poroso.

Do cuidado desta operação e da sua técnica particular dependem as condições finais do curtido, principalmente no que respeita ao toque ou consistência.

Segundo Wilson e Merrill, durante a purga (que entra em jogo quando o pH foi levado, pela acção neutralizante da desescalagem, a um valor conveniente) dá-se uma forte digestão das queratoses, à custa das enzimas pancreáticas, proteolíticas e lipolíticas.

A hidrólise das matérias queratinosas será, assim, a função mais importante da purga.

Da pele saem, então, detritos indesejáveis como raízes de cabelo, cabelos finos, pigmentos, gorduras, glândulas sebáceas e tecidos celulares decompostos.

Compreende-se a importância que a eliminação destes detritos representa para as fases posteriores da curtimenta e acabamento das peles.

A purga provoca um verdadeiro colapso no colagénio, obrigando à exedução das mucosidades e resíduos acima mencionados.

Todavia, o mecanismo desta importante operação não está ainda suficientemente esclarecida.

À purga, sucede-se a

## PICLAGEM

operação pela qual a pele absorve grandes quantidades de ácido, impedindo-se o seu inchaço pela adição duma quantidade razoável dum sal neutro, vulgarmente o cloreto de sódio.

Este tratamento é essencial para a curtimenta mineral, porque impede a precipitação e insolubilização dos sais de crómio nas fibras da pele.

Assim terminam os trabalhos da ribeira no decorrer dos quais se expurgam das peles não só as aderências que a conspurcavam (poeiras, excrementos, gorduras, etc., etc.) como ainda os seus elementos naturais, superficiais ou profundos, que não interessam aos fins da curtimenta.

Simultaneamente, faz-se uma preparação para as fases subsequentes, perdipondo os tecidos para a absorpção de substâncias curtientes e suas complexas combinações.

Como a curtimenta das peles não é um fenómeno isolado mas um encadeamento de fenómenos todos intimamente relacionados, é na ribeira que começa, verdadeiramente, a qualidade do produto porque das operações aqui realizadas, até mesmo as de natureza mecânica, depende o êxito ou insucesso das que se seguem e, em última análise, a qualidade do produto.

### 3 - Operações da Curtimenta

#### a) Curtimenta vegetal

Já dissemos que subsiste ainda, em todo o mundo, um sector da indústria de curtumes em que a curtimenta se faz por velhos processos que datam de há milhares de anos.

As peles, depois das operações da ribeira, são mergulhadas em infusões de cascas, raízes ou caules vegetais, ricos de substâncias tâninosas e aí se realiza a sua curtimenta.

Químicos de grande renome têm-se debruçado sobre esta difícil e ainda um pouco misteriosa operação da curtimenta, interpretando-a à base da ciência.

Dessa interpretação e estudo, resultaram grandes progressos para a indústria e a feição química que hoje a caracteriza no seu sector mais evoluído.

Durante muito tempo julgou-se que a curtimenta era simplesmente um processo físico na qual a propriedade adstringente dos taninos existentes em certos tecidos vegetais dava peles duras e contraídas tornadas, assim, imputrescíveis.

Sabe-se hoje que essa interpretação estava errada visto que a curtimenta resulta de verdadeiras reacções químicas entre a matéria tanante e a pele.

*Seguin* (1796) foi o 1.º a verificar que existia na casca de carvalho um princípio susceptível de se combinar com a pele para a transformar em couro.

A *Seguin* se deve o termo «tanino» com o qual identificou o referido princípio.

*Proust*, *Davey* e outros químicos interessaram-se pelo estudo dos taninos vegetais e evidenciaram muitas das propriedades que os caracterizam.

Todavia, só muito tempo depois *Fischer*, de colaboração com *Bergam* e *Karl Freudenberg*, empreendeu investigações sistemáticas no estudo químico do ácido galhotânico.

*Bergman* e *Freudenberg* ligaram os seus nomes prestigiosos ao progresso científico da curtimenta, o primeiro fazendo trabalhos persistentes sobre proteínas e enzimas, o segundo analisando metódicamente vários tipos de taninos.

Hoje as propriedades fundamentais dos taninos são conhecidas e delas destacamos as seguintes como as mais importantes para a indústria:

- a) Combinam-se com a substância dérmica da pele tornando-a imputrescível;
- b) Precipitam com a gelatina;
- c) Dão colorações e precipitações com os sais metálicos, especialmente com os de ferro, etc.

As substâncias activas responsáveis pelo curtume são de natureza fenólica. Os taninos, polifenóis de estrutura complexa, podem classificar-se em:

- a) Taninos hidrolisáveis;
- b) Taninos condensados.

O mais conhecido dos taninos hidrolisáveis é o pirogalhol que dá com os sais férricos uma coloração azul escura.

Encontram-se no castanheiro, sumagre, valónea, mirabolamo, noz de galhas, dividivi, etc., produtos que a indústria largamente aplica, seja sob a forma de cascas trituradas ou ainda sob a forma de extractos concentrados.

Quanto aos taninos condensáveis, são mais estáveis do que os hidrolisáveis.

São também conhecidos pelo nome de flavotaninos.

Não são decomponíveis por hidrolise. Submetidos à destilação seca da madeira dão a pirocatequina, do que resulta serem também designados por «Taninos Catéquicos».

Por oxidação e polimerização dão produtos vermelhos, insolúveis na água, conhecidos pelo nome de flobafenos. Com os sais férricos dão colorações verde-escuras.

Pertencem aos taninos condensados os que existem no quebracho, mimosa, mangrove, etc.

A reacção mais característica para distinguir estes dois tipos de taninos é a do aldeído fórmico em presença do ácido clorídico.

Aquecendo uma solução dum extracto tânico fortemente acidificada com ácido clorídico e juntando-lhe formol, os taninos condensáveis precipitam enquanto os hidrolisáveis se mantêm em solução.

Na prática, os taninos têm uma grande importância para os curtidores devido à sua adstringência característica<sup>(1)</sup>.

O quebracho possui grande adstringência e por isso grande afinidade para a pele.

Já o gambier e sumagre são pouco adstringentes e, em consequência, de reduzida afinidade.

É óbvio que a fixação ou combinação dos taninos, ou seja dizer-se a curtimenta, depende de vários factores sendo a concentração hidroniónica talvez a mais importante. A fixação é bastante mais activa para valores de pH baixos.

---

(1) A adstringência dos taninos depende, além de outros factores dos seguintes: peso molecular do tanino, grau de pureza, (relação entre o tanino e solúveis totais), concentração hidroniónica da solução, carga eléctrica das partículas, natureza dos aniões e sais neutros presentes, etc.

Thomas e os seus colaboradores interpretam a curtimenta como sendo a electroneutralização de 2 componentes portadores de cargas opostas: o colagénio com carga positiva, os taninos com carga electronegativa.

A fixação do tanino é máxima quando o colagénio atinge maior diferença de potencial, isto é quando a sua carga positiva é mais elevada.

Aplicando ácidos fortes e fracos para obter o mesmo valor do pH, constataram que a fixação do tanino é inversamente proporcional à constante de ionização dos ácidos e por isso tal fixação é maior quando se empregam ácidos fracos.

A fixação é máxima para valores de pH relativamente baixos.

A acidez vai influir, como é lógico, no aspecto final do couro, no seu peso e noutras características.

Mas não é só a acidez que tem influência na fixação dos taninos: a temperatura, a natureza das matérias tanantes e as condições em que são aplicadas, a concentração, etc., desempenham, igualmente, um papel muito importante e, porventura, acrescentam novas dificuldades à ciência e arte de curtir, ainda misteriosa e impenetrável em alguns dos seus aspectos.

Num esboço rápido mencionaremos algumas teorias que pretendem explicar a curtimenta:

SEGUIN, em 1795, sugere que se trata apenas de um sal proveniente de reacção da pele (substância básica) com matérias tanantes (substância ácida).

KNAPP, em 1858 admite que a curtimenta é um fenómeno puramente físico no qual o tanino forma um revestimento à volta das fibras conjuntivas da pele.

Para STIASNY trata-se dum fenómeno de absorção de substâncias semi-coloidais que tem por consequência final a transformação dos grupos líofilos do colagénio em grupos líofobos.

Para McCANDLISH e ATKINS havia 2 tipos de reacção entre o colagénio e os taninos. A 1.<sup>a</sup>, reacção ácido-base, passa-se entre o tanino e os grupos amínicos do colagénio; é responsável pelo tanino fixado e depende do valor do pH. A 2.<sup>a</sup> é uma reacção de condensação de vários tipos, envolvendo a substituição da água pelos taninos, sendo esta responsável pelas matérias solúveis combinadas.

MEUNIER, FREUDENBERG, emitem também interpretações químicas do mesmo fenómeno.

Modernamente, GUSTAVSON admite que a curtimenta é devida às duas reacções seguintes:

- a) Uma reacção entre o tanino adstringente, carregado negativamente, e os grupos básicos do colagénio, de carga positiva.  
Esta reacção, que é fundamental, passa-se rapidamente.
- b) Uma reacção secundária, ocorrida entre os grupos peptídicos e independente do pH.

Assim pretendem os químicos classificar e compreender um fenómeno que os curtidores, hábil e pacientemente, provocam, com o fim de tornar imputrescível e útil um despojo que, abandonado a si próprio, não tarda em entrar em decomposição.

É ocioso estabelecer confronto entre a pele em tripa (\*) e a pele curtida pois sabe-se que a primeira é putrescível e a segunda não; que o colagénio apresenta um carácter líofilo, sendo sensível ao inchamento conforme o pH do meio, tornando-se líofobo depois de curtido; que, submetida à acção da água fervente, a pele em tripa gelatina-se, o que não sucede depois de curtida, etc.

(\*) É assim designada a pele já depilada e livre de gorduras e aderências (operações prévias da curtimenta), apta a receber a curtimenta.

Para esta transformação radical contribuem fenómenos de pura química, alguns ainda mal definidos.

E os curtidores, seguindo por processos de rotina e intuição ou fundamentando-se em bases científicas, agem num vasto campo cheio de surpresas.

### b) Curtimenta Mineral

(Sais básicos de crómio)

A descoberta da curtimenta por sais básicos de crómio deve-se a SCHULTZ. Já em 1858 Knapp verificara que os sais de crómio tinham a propriedade de curtir. Todavia, a aplicação prática desta descoberta e a sua introdução nos processos industriais só foi conseguida por Schultz, com tal divulgação e eficiência que os curtidores americanos começaram a adoptar este processo em grande escala.

Também nesta descoberta o acaso desempenhou papel predominante. Schultz, vendedor de anilinas para a industria textil, lembrou-se de experimentar sobre um bocado de pele em tripa determinado processo de aplicação de corantes à base dum mordente apropriado.

Surpreendido com os resultados obtidos (transformação da pele em tripa em couro curtido), applicou-se, orientou convenientemente os ensaios, venceu as dificuldades iniciais e, por fim, o novo processo de curtir teve a sua expressão definitiva e prática. Todavia, só em 1905 se deu a este processo a interpretação química exacta.

Deve-se a Eitner essa interpretação, implícita na seguinte reacção estequiométrica:



Ao sal básico  $Cr(OH)SO_4$  que se forma já na fibra dérmica da pele, é atribuída a função ou capacidade de curtir.

O enxofre resultante da decomposição do tiosulfato deposita-se nos interstícios das fibras sobre a forma coloidal dando ao couro acabado uma grande flexibilidade e ainda a resistência a temperaturas elevadas, o que constitui vantagem apreciável nos couros que, em aplicações industriais, necessitem de ser vulcanizados.

Martin Dennis, também de nacionalidade americana, seguiu a linha de investigações de Knapp e conseguiu um processo de curtimenta mineral unicamente com um banho de sais básicos de crómio<sup>(\*)</sup>.

Este processo muito aperfeiçoado, é hoje predominantemente utilizado não só porque se torna de mais fácil verificação química como ainda por proporcionar certas vantagens na qualidade final do produto fabricado.

O desenvolvimento da química das proteínas e dos complexos do crómio ampliou o campo de conhecimentos na curtimenta por processos minerais.

Assim como sucede nos taninos, a curtimenta pelo crómio depende de variados factores, de entre os quais salientamos os seguintes: a natureza e composição da solução da piclagem, efeito dos iões presentes no banho, relação entre o peso das peles e a quantidade da solução tanante, temperatura do banho, percentagem de  $Cr_2O_3$  e, fundamentalmente, a basicidade da solução de crómio e o seu valor de pH, etc.

Todos estes factores são susceptíveis de influenciar a fixação do crómio sobre a fibra dérmica e condicionam, por conseguinte, a qualidade final do produto fabricado.

E para conseguir condições que proporcionem uma curtimenta perfeita, uniforme, adequada aos vários aspectos em que o couro se apresenta, os curtidores modernos têm que possuir sólidos conhecimentos e fazer constantes verificações

(\*) O processo Schultz é feito com 2 banhos, destinando-se o segundo a fazer a redução por meio de um sulfito.

químicas, acentuando-se assim o carácter verdadeiramente científico duma indústria apagada, aparentemente fácil e rotineira<sup>(10)</sup>.

Vejamos agora, tal como fizemos para a curtimenta pelos taninos, as várias teorias que pretendem explicar a curtimenta pelo crómio:

KNAPP, dentro do seu conceito de que a curtimenta é um fenómeno puramente físico, encara-a como sendo a cobertura da superfície externa das fibras da pele por um composto insolúvel de crómio, produzido por hidrólise.

STIASNY considera-a uma fixação de ácido hidrolisado pela pele e uma absorção simultânea do crómio básico proveniente do licôr difundido através da pele.

A primeira teoria da interpretação química da curtimenta ao crómio deve-se a WILSON e tem, hoje, apenas um valor histórico.

Para Wilson, o colagénio actuando como um ácido e o hidróxido como uma base combinavam-se para dar um sal muito estável, o colagenato de crómio.

Em 1922 THOMPSON e ATKINSON lançam uma nova teoria referente aos complexos aniónicos existentes nas soluções de crómio.

Estes combinam-se com a pele formando um sal.

SEYMOUR-JONES demonstrou que esta hipótese não pode aplicar-se, na generalidade, às peles curtidas com licores contendo complexos não aniónicos.

Todavia, a sugestão de Atkinson e Thompson teve, além de outros méritos, o de chamar a atenção dos químicos para os compostos aniónicos e para a necessidade de explicar a sua combinação com a pele.

Hoje podemos estabelecer dois conceitos gerais:

- 1.º - Reacções que envolvem ambos os grupos específicos dos reagentes.
- 2.º - Reacções que estão mais particularmente ligadas à deposição do crómio dentro das fibras colagénicas.

Da primeira é partidário Stiasny que afirma que só possuem propriedades tanantes os complexos de crómio que tenham na sua molécula grupos hidroxílicos e, assim, a interpretação da curtimenta pelo crómio é semelhante à da curtimenta por agentes vegetais.

Os grupos OH do agente tanante, vão ligar-se às fibras colagénicas da pele.

Os grupos líofílos do colagénio transformam-se, por efeito das reacções que se passam entre os seus grupos activos e os grupos OH do agente tanante, em grupos líofobos.

Quanto à segunda teoria, ELOIDE e SIEGMUND admitem que a curtimenta ao crómio a um banho é devida a um processo de deposição.

A pele fixa o ácido livre da solução de crómio tornando-se este fortemente básico.

A solução, com propriedades altamente curtientes, dissemina-se através das fibras da pele depositando um substractum de compostos de crómio que reagem com os centros activos das proteínas.

A curtimenta mineral por meio dos sais básicos de crómio constitui hoje a parte fundamental da indústria de curtumes e a sua descoberta representa um dos passos mais decisivos no progresso desta indústria.

Outros processos de curtir, todos obtidos à custa da investigação química, são modernamente usados.

Far-lhe-emos breve referência num dos capítulos seguintes, ficando, aqui, esboçados os métodos característicos e mais importantes da curtimenta.

(10) Uma prova muito comum a que os curtidores submetem os couros, para se certificarem se estão completamente curtidos consiste na prova de resistência à água fervente. Corta-se um pequeno círculo de couro cuja configuração se desenha, por contorno, num papel. Mete-se em água fervente e, ao fim de 3 minutos, ajusta-se ao desenho inicial e vê-se se houve contracção.

Um couro bem curtido não apresenta qualquer diminuição de superfície.

## CAPÍTULO III

## Trabalhos de Acabamento

Depois de curtidos, os couros sofrem as operações de acabamento que variam conforme o fim a que se destinam.

Estas operações, embora acentuadamente mecânicas, possuem também um aspecto químico que tem acompanhado a evolução da ciência.

O acabamento visa, principalmente, conferir ao couro as qualidades específicas que a sua ulterior aplicação prática exige.

Assim, procuram os curtidores tingir ou gravar os couros, dar-lhe mais flexibilidade pela impregnação de gorduras, torná-los mais ou menos espessos, rugosos ou lisos, uma infinidade de características a que não é alheio o aspecto comercial do produto.

Usam-se, para cobertura da superfície dos couros, pigmentos variados que podem ou não ser tingidos e devem ter em vista não só a função decorativa como a permeabilidade do couro ao ar e ao vapor de água, etc.

Tais pigmentos devem possuir rigidez, resistência e elasticidade, sendo estas características asseguradas, em geral, pelas caseínas, nos pigmentos solúveis a água, as resinas nos pigmentos plásticos e os ésteres nitrocelulósicos nas lacas celulósicas.

Certas propriedades de flexibilidade são ainda asseguradas com óleos sulfonados, sobretudo quando se utilizam as caseínas.

A aplicação dos pigmentos, no estado líquido, faz-se por fricção manual, com escovas de peluche, ou por jactos intensos, por meio de pistola de ar comprimido.

A porosidade natural do couro facilita a infiltração do plastificante na fibra dérmica mas a percentagem do pigmento deve ser convenientemente doseada de forma a constituir resistência à humidade e à fricção sem, contudo, prejudicar a flexibilidade e uniformidade da superfície coberta.

O pigmento plastificado depois da sua aplicação, constitui uma fina película que, em grande parte, se fixa nas irregularidades do grão da flor da pele.

Em geral, quanto mais fina é esta película maior é a sua resistência.

Há, todavia, casos em que é necessário aplicar um pigmento mais espesso que penetre até ao corium da pele.

Os acabamentos com base na caseína foram pela primeira vez aplicados durante a 1.<sup>a</sup> grande guerra.

Seguiram-se-lhes os nitro-celulósicos, de grande resistência à fricção. Mais recentemente, apareceram os acabamentos plásticos em que se utilizam resinas sintéticas acrílicas.

Os pigmentos solúveis na água são feitos à base de proteínas (entre estas, destacam-se, fundamentalmente, as caseínas), resinas naturais, gomas, ceras e albuminas, tintas dissolvidas, etc.

A dureza natural do pigmento assim obtido é corrigida com a adição conveniente de óleos os quais facilitam, além disso, a dispersão do pigmento e sua lenta infiltração.

O couro não perde as características que a curtimenta lhe confere e obtém macies e brilho.

A fixação dos pigmentos faz-se com uma solução de formol.

Em geral, as peles não se apresentam ao curtidor com as flores limpas. O mais comum é aparecerem prejudicadas com defeitos graves e indeléveis, alguns adquiridos durante a vida do animal (marcas a fogo, riscos de arame farpado, cicatrizes e sulcos de agulhão, cicatrizes de feridas, etc.), outros obtidos depois do abate, por deficiência da conservação do despojo (manchas de sal, acção parasitária, fermentações e decomposições parciais da matéria orgânica, etc.).

Para que as peles prejudicadas com estes grandes defeitos possam ser recuperadas, os curtidores removem a flor por meio dum lixamento superficial

e usam, na sua cobertura, acabamentos plásticos feitos à base de resinas sintéticas poliacrílicas e polivenílicas, prensando em seguida.

É óbvio que o tingimento dos couros tem evoluído consideravelmente desde que *Perkins*, em 1856, descobriu a primeira anilina básica — a púrpura de Tiro.

As anilinas azóicas lançadas no mercado em 1880 constituíram contributo importante da química aplicada à indústria.

Eram, todavia, de aplicação delicada e pouco prática visto que tinham de ser preservadas da acção da luz e do calor.

Em 1884 *Röttiger* introduz, com o seu «vermelho-congo» a primeira tinta directa dando um dos mais decisivos passos na história dos corantes obtidos por via química.

Na indústria de curtumes, a escolha do corante não é um problema fácil porque há que atender à natureza da pele, ao modo como foi curtida, a fim a que se destina, etc.

Exigem-se, todavia, certos caracteres fixos como boa aderência, intensidade de cor, resistência à luz, etc.

No acabamento dos couros pesados, destinados geralmente a sola, um dos problemas que mais preocupa os curtidores é a uniformidade da cor.

Durante a secagem, feita geralmente por suspensão, as substâncias instáveis que no decorrer da curtimenta se acumulam à sua superfície combinam-se com o oxigénio do ar formando matérias resinosas, de cores muito escuras.

Estas oxidações aumentam proporcionalmente à subida da temperatura e constituem manchas que prejudicam o aspecto do couro, desvalorizando-o.

Para evitar tais inconvenientes, a secagem dos couros pesados tem que fazer-se lentamente, tanto quanto possível a temperatura e ventilação uniformes, o que requer grande atenção e instalações adequadas.

Neste breve apontamento, pretendemos evidenciar que a curtimenta é uma sucessão de fenómenos químicos, desde que as peles entram nas primeiras águas da «ribeira» até às fases últimas do acabamento.

Ao longo deste curioso processo de transformação, há um vasto campo para estudo que atrai os homens de ciência, cada vez em maior número.

## CAPÍTULO IV

### Ciência e Indústria

Nos capítulos anteriores, tivemos ensejo de citar os nomes de notáveis homens de ciência que se dedicaram ao estudo dos fenómenos da curtimenta procurando interpretá-los à base da química e da biologia.

Ao interesse científico seguiu-se, como sempre sucede, um interesse de natureza industrial eminentemente prático e criador.

As grandes fábricas de anilinas não prestavam, no início, atenção especial à indústria de curtumes destinando para o couro os mesmos corantes sintéticos especificamente estudados para os têxteis.

Cerca de 1912, a importante firma alemã B. A. S. F. estimulou a criação do Instituto de Couro de Darmstadt e aí se levaram a efeito, sob o vigoroso impulso e inteligente direcção de Stiasny, importantes estudos não só dos fenómenos observados na indústria tradicional como ainda visando a criação de novos

produtos de curtimenta. Assim se obtiveram, por síntese química, produtos desta natureza que foram sucessivamente aperfeiçoados a ponto de *Küntzel* sucessor de *Stiasny*, poder afirmar em 1937, textualmente, o seguinte:

«Mercê de tenaz e incansável trabalho, conseguiu-se nos laboratórios de investigação das grandes empresas da indústria química estudar e desenvolver produtos que não só se assemelham pelas suas propriedades curtientes aos produtos naturais como ainda, em alguns aspectos, por exemplo a cor e a solidez à luz, os ultrapassam.»<sup>(1)</sup>

A primeira guerra mundial estimulou, na Alemanha, a produção dos produtos sintéticos de curtimenta para suprir a falta dos curtientes tradicionais, como seja o quebracho proveniente, na sua maior parte, das florestas da Argentina. Além de acelerarem a curtimenta, estes produtos de síntese têm ainda a vantagem de conferir aos curtidos, sobretudo à sola, uma cor clara e uniforme. A sua natureza sulfônica provocou, em determinada altura, controvérsia científica pois admitiu-se a hipótese de se formar, no interior do couro, ácido sulfúrico livre e de os sulfo-grupos poderem exercer, com o tempo, uma acção proteolítica prejudicial.

Esta objecção foi completamente rebatida em 1933 e os tanantes sintéticos continuaram a divulgar-se, dia a dia mais aperfeiçoados. São hoje largamente aplicados em combinações com as soluções crômicas com fins de branqueamento, maior consistência, melhor neutralização, etc.

Existem, também, processos de curtimenta pelo ferro e pelo zinco mas não têm grande expansão. A curtimenta ao crómio é hoje a mais divulgada tendo suscitado nas últimas décadas interessantes estudos de natureza química.

Além destes tipos de curtimenta pura, os curtidores fazem combinações especiais do crómio com o vegetal, crómio com sintéticos, etc., obtendo produtos de maior resistência e maior flexibilidade.

As resinas, largamente usadas como produtos de acabamento, prestam valioso contributo na curtimenta de solas e de calfes. Uma actividade acentuadamente científica desenvolve-se em torno da indústria de curtumes que é assiduamente solicitada para experimentar produtos novos e pôr em prática modalidades diferentes.

Os indicadores radioactivos têm sido usados nesta indústria.

Com efeito, os químicos alemães fizeram já ensaios com radioisótopos em presença da pele.

As conclusões revelam, por exemplo, que os agentes tenso-activos são bem fixados pela pele mas absorvidos em quantidade mínima, perdendo-se certa quantidade durante as operações da encalagem, desencalagem e neutralização.

As auto-radiografias de cortes verticais dos couros curtidos ao crómio mostram uma forte fixação quando na operação do curtume intervieram agentes tenso-activos.

Esses agentes são quase uniformemente distribuídos em profundidade e superfície, como se verifica pelos cortes verticais e horizontais.

Estas pesquisas foram feitas no domínio da química dos taninos, sobretudo na família das catequinas.

Um dos isótopos mais largamente usado é o radiocarbono-14, que emite partículas  $\beta$  de fraca energia, tendo um período de cerca de 5.580 anos.

No domínio da curtimenta, as características variáveis da pele (função da idade, proveniência, espessura, etc.), tornam as pesquisas consideravelmente difíceis, tanto sob o campo teórico como prático.

<sup>(1)</sup> O único tanante natural sólido à luz até agora conhecido é o sumagre da Sicília.

O volume elevado dos banhos em que decorre a curtimenta constitui também dificuldade a ponderar para o êxito do estudo.

No caso da curtimenta ao crómio, é preciso escolher um radioisotopo de crómio cujo período e natureza das radiações sejam conhecidas.

Usa-se, para esse efeito, o  $\text{Cr}_{51}^{12}$  que pode ser incorporado sob a forma de sulfato básico.

Depois do curtume, o banho residual será concentrado e analisado, determinando-se a radioactividade e a quantidade de crómio residual.

Por confronto, avaliaremos a quantidade de crómio absorvido e a actividade do isotopo distribuído na pele.

O exame autoradiográfico dos cortes horizontais e verticais dar-nos-á o aspecto da distribuição do isotopo.

Verifica-se, pois, que químicos investigadores, profissionais esclarecidos, professores ilustres, continuam a interessar-se pelos fenómenos da curtimenta, enriquecendo sucessivamente o património científico e abrindo à indústria de curtumes possibilidades cada vez mais amplas<sup>(12)</sup>.

Estes químicos e investigadores agrupam-se em Associações e Escolas que hoje disfrutam de grande reputação.

Na Inglaterra, a *Leather Research Association* desenvolve uma obra notável de investigação, divulgando os resultados através da *International Society of Leather Trade's Chemists* e das várias escolas técnicas de que as mais notáveis se situam em Leeds, Londres e Northampton.

Na França, a Escola de Lyon continua uma obra de divulgação e estudo que tem honrosas tradições.

Colaborando com ela, o *Institut de Recherches pour les Industries du Cuir* mobiliza a actividade de químicos notáveis, dedicados à investigação científica no campo do couro.

Na Alemanha, continua a desenvolver trabalho de grande mérito a escola de Darmstadt e outros centros de estudo se notabilizam, destacando-se os Institutos de *Reutlinger* e *Freiberg*.

A Suíça, tem o seu *Bureau de Recherches de Saint Galen*, a Áustria o *Instituto de Pesquisas de Viena*, a Itália possui Associações de Químicos e centros de investigação, etc.

Na América faz-se sério trabalho de investigação na *Universidade de Cincinnati* e noutras escolas técnicas e centros de Pesquisas.

A par destes estudos realizados em Institutos e Escolas de natureza oficial, desenvolvem as grandes indústrias químicas um trabalho de investigação que tem sido um dos principais impulsionadores da Indústria de Curtumes.

Na *Bayer*, na *Basf*, na *Geigy*, na *Ciba* e noutras organizações industriais da França, Inglaterra e Estados Unidos, trabalham químicos competentes e professores de elevada categoria mental cuja atenção se concentra nos fenómenos essenciais da curtimenta.

Em laboratórios dotados dos requisitos mais modernos, tendo anexas secções experimentais que são verdadeiras fábricas de curtumes, estudam-se os delicados problemas desta indústria aproveitando as mais recentes descobertas da Química pura que possam ter aplicação prática na transformação das peles em couro curtido.

---

(12) Decai por captura de um electrão orbital seguindo-se a emissão de radiações  $\gamma$  com uma energia de 0,32 MeV e tem um período de 26,5 dias.

(13) O Professor Dr. Fred O'Flaherty, da Universidade de Cincinnati, fez, recentemente, experiências curiosas injectando aureomicina, em soluções adequadas, nas peles de bovinos (despojos) para as preservar de alterações antes de serem submetidas à curtimenta.

Deste modo, a indústria de curtumes afasta-se cada vez mais do empirismo tradicionalista em que esteve mergulhada durante muitos séculos e estrutura-se, tecnicamente, sobre fundamentos científicos onde predomina acentuadamente a Química. E é natural que assim suceda.

Nesta época em que os grandes recursos da investigação procuram pôr à disposição das populações do mundo bens de consumo mais abundantes e melhores, não pode desprezar-se uma matéria prima que a natureza coloca ao alcance do homem, dotado de qualidades intrínsecas inegaláveis.

Cite-se, a título de curiosidade, e sem o mais leve intuito publicitário, que estudos médicos de reconhecida idoneidade evidenciam que o couro supera, sob o ponto de vista de higiene, todos os produtos que pretendem substituí-lo nos seus usos tradicionais.

Estas razões de higiene são tão evidentes que na Checoslováquia se proíbe, na confecção de calçado de criança, a aplicação de solas que não sejam de couro. Na Inglaterra desenvolve-se uma campanha do mesmo sentido.

É óbvio que, quanto mais evoluída estiver a indústria de Curtumes, mais competentes e esclarecidos hão de ser os técnicos que a dirigem.

Por isso se nota em todo o mundo a formação de Associações dos Químicos da Indústria do Couro onde se agrupam os cientistas e os práticos que assumem responsabilidades de orientação técnica nas fábricas. Estas Associações publicam os seus Boletins Técnicos, cheios de interesse, contendo, por vezes, o relato de verdadeiros trabalhos de investigação química.

Promovem, além disso, reuniões nacionais e internacionais estas últimas com o carácter de Congressos. O V Congresso da União Internacional de Químicos da Indústria do Couro efectuou-se em Roma, de 15 a 20 de Setembro de 1957 participando químicos e curtidores de 20 nações, entre elas a França, Alemanha, Inglaterra, Itália, Espanha, Bélgica, Suécia, Suíça, Áustria, Holanda, Tchecoslováquia, Índia, Polónia, África do Sul, Estados Unidos da América e a Rússia.

Citam-se alguns nomes dos professores e homens de ciência que deram brilho a este Congresso: Dr. Gustavson, da Suécia; professor Chambard, da França; professor Grassman, Dr. Wolf, Dr. Otto e professor Küntzel, da Alemanha; professor Burton e Dr. Forsyth, da Inglaterra; Dr. Turley, dos Estados Unidos; Drs. Engler e Ganser, da Suíça; professor Kubelk, da Tchecoslováquia; professor Kikhailov, da Rússia; Erberto Durio, da Itália, etc.

A indicação destes nomes prestigiosos encerra uma homenagem e, simultaneamente, visa pôr em evidência o interesse que a Química pura dispensa à Indústria de Curtumes<sup>(14)</sup>.

É óbvio que este interesse é impulsionado por razões de carácter profissional. Os curtidores e os fabricantes de produtos químicos adaptam-se aos tempos actuais e procuram conhecer a fundo os fenómenos químicos que constituem a curtimenta para os poderem condicionar racionalmente, com vista à obtenção de melhores produtos e menores custos de produção.

Mas não deve desprezar-se o aspecto por assim dizer oficial de ciência neste campo, isto é, a função das Escolas Técnicas de Curtimenta e das Universidades como centros de formação e divulgação.

Parece-nos que destes dois pontos — Indústria e Universidade, deveriam partir duas grandes linhas convergentes que suscitassem a formação de centros de estudo, laboratórios de pesquisas e escolas técnicas de preparação profissional.

Não cabe no âmbito deste modesto trabalho o desenvolvimento de semelhante ponto de vista mas ousamos sugerir que encaremos objectivamente o panorama português neste sector.

(14) De 17 a 21 de Setembro de 1958 realizou-se em Bruxelas mais um Congresso do «Conselho Internacional dos Curtidores». O tema foi o seguinte:

«O couro, indispensável ao bem estar do homem. Melhores produtos para uma vida melhor».

Apesar do movimento científico que se desenvolve em todo o mundo à volta da Indústria de Curtumes, com inclusão da própria Espanha onde há Escolas Técnicas de Curtimenta, Associação de Químicos do Couro, fundada em 1950 e apreciáveis esforços de investigação científica neste domínio, em Portugal não temos qualquer escola profissional de curtumes nem se vislumbram tentativas para agrupar os técnicos e químicos desta indústria numa Associação congénere das que se encontram na maioria das nações.

Não há, entre nós, químicos do couro e os técnicos cingem-se aos ensinamentos que as revistas de divulgação lhes trazem do estrangeiro.

Existem, todavia, valores na indústria e fora dela, susceptíveis de se apaixonar pelos assuntos de investigação e realizar trabalho útil.

E porque estamos certos de que se for possível congregá-los a Indústria e a própria Nação serão prestigiadas e enriquecidas, ousamos propôr que este núcleo de Química tome a seu cargo fomentar a criação da ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DOS QUÍMICOS DA INDÚSTRIA DO COURO.

Fica a ideia expressa, como solicitação dirigida aos técnicos curtidores, aos estudiosos e aos químicos experientes.

O campo de trabalho é complexo mas tem atractivos incontestáveis.

E se a sugestão for concretizada numa ulterior expressão prática, este simples trabalho que um modesto prático da Indústria se permite trazer a tão douta assembleia não terá sido em vão.

#### BIBLIOGRAFIA

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| <i>Fundamentals of Leather Science</i>                       | D. Woodroffe                 |
| <i>Principles and Processes of Light Leather Manufacture</i> | P. I. Smith                  |
| <i>Leather Manufacture</i>                                   | D. Woodroffe                 |
| <i>Leather and Craftsmanship</i>                             | John W. Waterer              |
| <i>Principles of Leather Manufacture</i>                     | Procter                      |
| <i>Progress in Leather Science</i>                           | B. L. M. R. A.               |
| <i>Modern Practice in Leather Manufacture</i>                | Wilson                       |
| <i>The Chemistry and Technology of Leather</i>               | O'Flaherty, Roddy and Lollar |
| <i>The Chemistry of Leather Manufacture</i>                  | McLaughlin — Theis           |
| <i>The Chemistry of Tanning Processes</i>                    | Gustavson                    |
| <i>A Hand Book on Chrome Tanning</i>                         | D. Woodroffe                 |
| <i>La Tannerie</i>   | L. Meunier et C. Vaney       |
| <i>La Chimie de la Fabrication du Cuir</i>                   | J. A. Wilson                 |
| <i>La Fabrication du Cuir ao Chrome</i>                      | M. C. Lamb                   |

*The Journal of the American Leather Chemists  
Association*

*Revue Techniques des Industries du Cuir*

*Journal of the S. L. T. C.*

*Handbuch der Gerbereichemie und Lederfa-  
brikation*

*Das Leder*

*Gerbereichemisches — Taschenbuch*

Von Grassmann

A. Küntzel



## CRÍTICA DE LIVROS

**Methoden der organischen Chemie.** (Houben-Weyl). 4.<sup>a</sup> ed., completamente refundida. Editada sob a direcção de Eugen Müller. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Band III - *Physikalische Forschungsmethoden. Teil 1.* 1955. DM 162.

Band IX - *Schwefel-, Selen-, Tellur-verbindungen.* 1955. DM 218.

Band XI/2 - *Stickstoffverbindungen II und III.* 1958 DM 155.

A Biblioteca da Sociedade Portuguesa de Química e Física recebeu, recentemente, enviados pelo Editor, os três volumes acima mencionados da importante obra «Methoden der Organischen Chemie».

A 1.<sup>a</sup> Parte do volume III, em que se tratam «Métodos Físicos de Investigação», é um tomo de 954 páginas, com 448 ilustrações, que compreende os seguintes capítulos: 1 - *Métodos Termodinâmicos*, pelo Dr. W. Luck; 2 - *Execução de Experiências de Cinética*, pelo Prof. Dr. R. Huisgen; 3 - *Determinação de Densidade*, pelo Dr. H. Kienitz; 4 - *Determinação da Solubilidade*, pelo Dr. H. Kienitz; 5 - *Determinação da Tensão de Vapor*, pelo Dr. H. Kienitz; 6 - *Determinação do Peso Molecular de Substâncias de Peso Molecular Baixo*, pelo Dr. K. Rast; 7 - *Determinação do Peso Molecular de Substâncias Macromoleculares*, pelos Prof. Dr. G. V. Schulz, Dr. H. J. Cantow e Dr. G. Meyerhoff; 8 - *Tensão Superficial e Actividade Superficial*, pelos Prof. Dr. K. L. Wolf e Dr. R. Wolff; 9 - *Métodos Calorimétricos*, pelos Dr. Becker e Prof. Dr. A. Magnus; 10 - *Determinação da Forma das Moléculas com Auxílio de Modelos Especiais e de Modelos de Calotes Atómicas*, pelo Prof. Dr. G. Briegleb; 11 - *Análise Estatística de Medições Físicas*, pelo Dr. H. Kienitz; 12 - *Métodos de Investigação da Química dos Cristais e Microscopia*, pelo Prof. Dr. R. Mosebach; 13 - *Métodos de Caracterização e Investigação dos Cristais Líquidos*, pelo Dr. C. Wiegand; 14 - *Métodos de Espectrometria de Massa*, pelos Dr. L. Jenckel e E. Dörnenburg; 15 - *Determinação e Aplicação dos Átomos Radioactivos na Química Orgânica*, pelo Dr. H. Götze; 16 - *Determinação Analítica e Aplicação dos Isótopos Não-radioactivos*, pelo Dr. H. Hoyer.

O volume IX trata de «Métodos Químicos Especiais — Preparação e Transformação de Compostos de Enxofre, Selénio e Telúrio». É um tomo de 1337 páginas, com 9 figuras e 89 tabelas, dividido em três partes. A primeira parte, relativa aos compostos de enxofre, compreende os seguintes capítulos: 1 - *Mercaptanos e Tiofenóis*, pelo Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 2 - *Polissulfuretos de Alquila e Hidrogénio*, pelo Prof. Dr. H. Böhme; 3 - *Dissulfuretos*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 4 - *Polissulfuretos*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 5 - *Sulfuretos (Tioéteres)*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 6 - *Derivados do Tiaciclopropano*, pelo Prof. Dr. A. Schönberg; 7 - *Compostos de Sulfónio*, pelo Dr. J. Goerdeler; 8 - *Mercaptais e Mercaptois*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 9 - *Sulfóxidos e Sulfiniminas*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 10 - *Sulfonas e Sulfoximinas*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 11 - *Ácidos Sulfénicos e Derivados dos Ácidos Sulfénicos*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 12 - *Ácidos Sulfinicos Alifáticos*, pelo Dr. M. Quaedvlieg; 13 - *Ácidos Sulfinicos Aromáticos*, pelo Dr. F. Muth; 14 - *Ácidos Sulfónicos Alifáticos e seus Derivados*, pelo Dr. M. Quaedvlieg; 15 - *Sulfocloração segundo C. F. Reed*, pelo Dr. H. Eckoldt; 16 - *Ácidos Sulfónicos Aromáticos*, pelo Dr. F. Muth; 17 - *Anidridos de Ácidos Sulfónicos Aromáticos*,

pelo Dr. F. Muth; 18 - *Halogenetos de Ácidos Sulfônicos Aromáticos*, pelo Dr. F. Muth; 19 - *Derivados Azotados Funcionais dos Ácidos Arilsulfônicos*, pelo Dr. F. Muth; 20 *Ésteres de Ácidos Sulfônicos Aromáticos*, pelo Dr. F. Muth; 21 - *Esteres de Ácidos Tiosulfônicos e Tiosulfínicos*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 22 - *Tioaldeídos e Tiocetonas*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 23 - *Tioácidos e seus Derivados*, pelos Prof. Dr. A. Schöberl e Dr. A. Wagner; 24 - *Derivados Sulfurados de Anidrido Carbônico*, pelos Dr. M. Bögemann, Dr. S. Petersen, Prof. Dr. O.-E. Schultz e Dr. H. Söll.

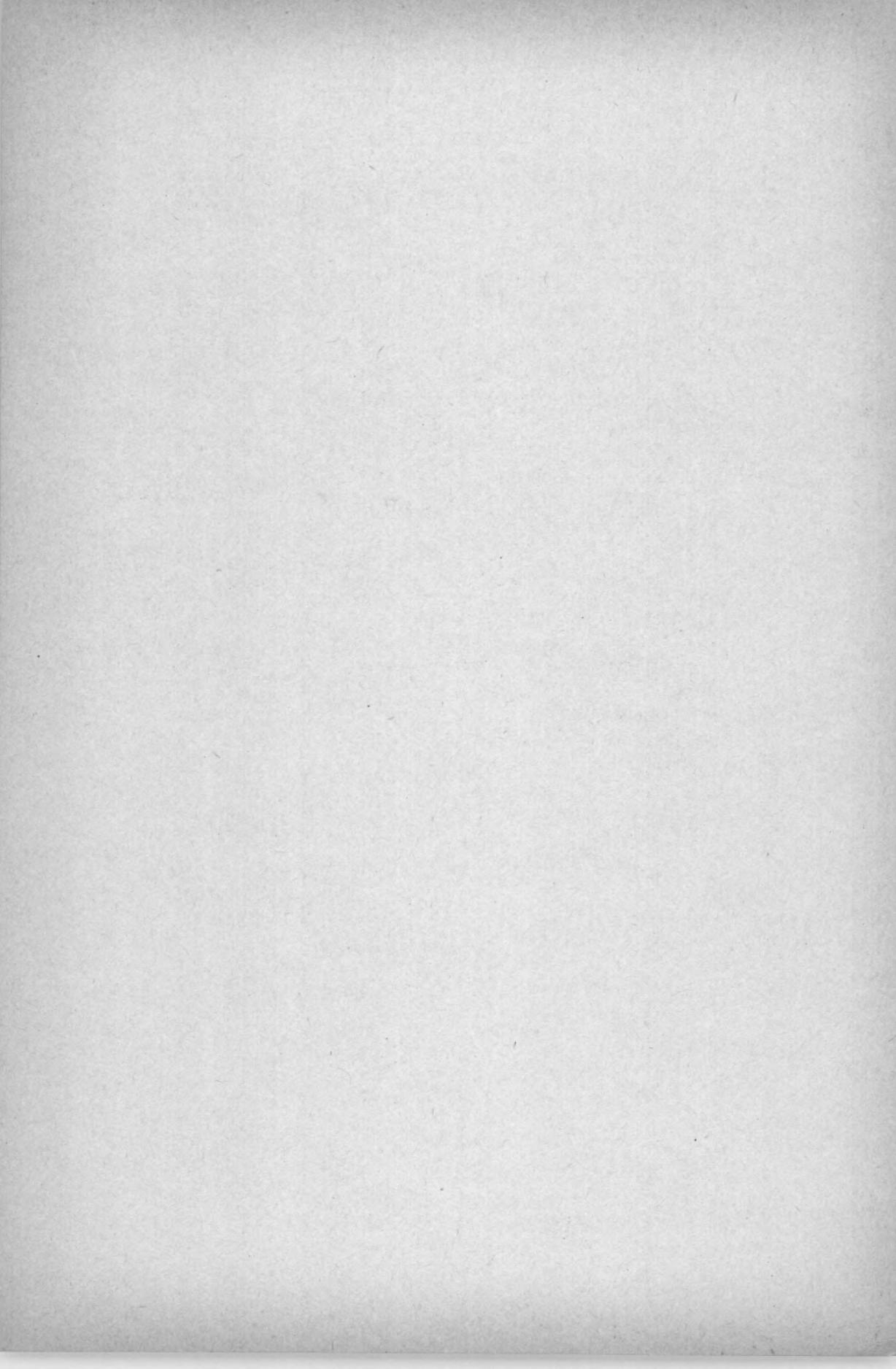
A segunda parte do volume IX, relativa aos compostos de selênio e telúrio, é da autoria do Prof. Dr. H. Rheinboldt, e compreende os seguintes capítulos: 1 - *Cianetos de Selênio e Telúrio como Matérias Primas para a Preparação*; 2 - *Selenois*; 3 - *Telurois*; 4 - *Selenetos e Derivados*; 5 - *Teluretos e Derivados*; 6 - *Disselenetos*; 7 - *Diteluretos*; 8 - *Polisselenetos e Compostos Mistos Análogos com Enxofre, Selênio e Telúrio*; 9 - *Ésteres dos Oxácidos de Selênio e Telúrio*; 10 - *Ácidos Selenônicos*; 11 - *Ácidos Selenínicos e Derivados*; 12 - *Ácidos Telurínicos e Derivados*; 13 - *Ácidos Selenénicos e Derivados*; 14 - *Compostos de Telurenio*; 15 - *Compostos de Selênio e Telúrio derivados do Anidrido Carbônico e do Ácido Carbônico*; 16 - *Compostos de Selênio e Telúrio derivados de Compostos Carbonílicos*; 17 - *Compostos de Selênio derivados de Ácidos Carboxílicos*.

Finalmente, a terceira parte do volume IX, escrita por Dr. A. Wagner, trata da: *Nomenclatura dos Compostos de Enxofre*.

O volume XI, 2.<sup>a</sup> Parte, trata de compostos de azoto, constituindo um tomo de 844 páginas, com 8 figuras, e abrange os seguintes capítulos: *Aminas, 2.<sup>a</sup> Parte, Obtenção de Derivados*, pelos Dr. H. Freytag, Dr. F. Möller, Dr. G. Pieper e Dr. H. Söll; *1,2 e 1,3-Alquileniminas*, pelo Dr. H. Bestian; *Aminoácidos e seus Derivados*, pelos Prof. Dr. Th. Wieland, Dr. R. Müller e Dr. E. Niemann, Prof. Dr. L. Birkofer, Prof. Dr. A. Schöberl, Dr. A. Wagner e Dr. H. Söll; *Lactamas*, pelos Dr. H. Schnell, Dr. J. Nentwig e Prof. Dr. Th. Wieland; *Compostos de Amônio Quaternário*, pelo Dr. J. Goerdeler; *Compostos de Azoto e Enxofre*, pelo Dr. A. Dorlars.

A simples enumeração dos capítulos destes três volumes, e dos nomes que os subscrevem, dispensa qualquer comentário acerca do valor de *Methoden der organischen Chemie*. O seu preço é, talvez excessivo para que um químico possa ter esta obra na sua estante, mas a sua presença na biblioteca dum laboratório em que se trabalhe em Química Orgânica é, sem dúvida, indispensável.

J. C.



Composto e impresso nas Oficinas Gráficas de  
*RAMOS, AFONSO & MOITA, LDA.*  
R. Voz do Operário - S. Vicente de Fora - Lisboa