

183
36

ANNAIS

DA

Associação Química do Brasil

DIREÇÃO:

C. E. NABUCO DE ARAUJO JR.

FRANCISCO J. MAFFEI

TAIGOARA AMORIM

SUMÁRIO DESTE NÚMERO:

	Pag.
Fritz Feigl e Hans Sutter — A identificação e determinação de pequenas quantidades de permanganato em presença de grandes teôres de cromatos	1
Benedito Alves Ferreira — A composição de alguns calcários da serie de S. Roque	5
Luiz Baumfeld — Redução do titânio no redutor de Jones	9
B. Gross e L. Ferreira Denard — Efeitos de temperatura em condensadores carregados.	13
Oscar Bergstrom Lourenço e Francisco J. Maffei — A solarização de vidro transparente à radiação ultravioleta	18
Hervasio G. de Carvalho — A relação entre a viscosidade e a temperatura	21
H. Hauptmann, J. França e L. Bruck Lacerda — Em torno da ação estrogênica do cafesterol	29
Gilberto G. Villela — Ação dos extratos antitóxicos do fígado sobre o teôr de glutathionio hepático nas intoxicações experimentais	37
Frederico B. Angeleri — O topázio da mina Inhandjara. As possibilidades de seu aproveitamento em refratários ao calor	42
Waldemar Raoul — O emprego de terpenos de óleos cítricos como solventes	48

PUBLICADOS TRIMESTRALMENTE PELA
ASSOCIAÇÃO QUÍMICA DO BRASIL

DIRETOR RESPONSÁVEL: C. E. NABUCO DE ARAUJO JR.

CAIXA POSTAL 550 — RIO DE JANEIRO

ASSOCIAÇÃO QUÍMICA DO BRASIL



SECRETARIA:

Rua Senador Dantas, 19 — 1.º andar — Rio de Janeiro

Presidente: Theodoreto Arruda Souto
Vice-Presidente: Francisco de Moura
Secretário: C. E. Nabuco de Araujo
Tesoureiro: Francisco J. Maffei

SECÇÕES REGIONAIS:

BAÍA — Escola Politécnica — Salvador
CAMPOS — Caixa Postal 102 — Campos, Est. do Rio
DISTRITO FEDERAL — Rua Senador Dantas, 19 1.º - Rio de Janeiro
PARAÍBA — Avenida Minas Gerais, 114 - João Pessoa, Est. da Paraíba
PARANÁ — Rua 15 de Novembro, 22 - Curitiba - Est. do Paraná
PERNAMBUCO — Av. Rio Branco, 126 - 2 - Recife, Est. de Pernambuco
PIRACICABA — Usina Tamoio, Tamoio, C. P. Est. de S. Paulo
PORTO ALEGRE — Escola de Engenharia do Rio Grande do Sul, Porto Alegre
SÃO PAULO — Predio Martinelli - São Paulo

NOTICIA AOS AUTORES

Ao rever os trabalhos apresentados ao Segundo Congresso da A.Q.B., realizado recentemente em Curitiba, a Comissão de Publicações teve sérios aborrecimentos em dar a esses trabalhos uma fôrma que permitisse a sua publicação.

E' do conhecimento dos membros da A.Q.B. que uma das finalidades da Associação é elevar o padrão das nossas publicações de Química de modo que elas possam contribuir para o bom nome da cultura científica brasileira.

De acordo com essa orientação, organizamos as regras que adiante transcrevemos, às quais os snrs. sócios deverão aderir estritamente afim de que seus trabalhos venham a ser publicados nestes ANAIS.

I — Os ANAIS só publicam, de acordo com as diretrizes da A.Q.B., trabalhos originariamente apresentados aos Congressos ou às Secções Regionais da A. Q. B. Esses trabalhos para serem publicados nos ANAIS deverão ainda conter materia original, ser concisos e apresentar somente as generalidades suficientes para tornar clara a pesquisa ou trabalho relatado.

II — Os trabalhos deverão ser datilografados em papel de 21 x 25 cm, com espaço duplo e apresentados em original.

III — Os trabalhos deverão trazer no cabeçalho o nome do laboratório do qual se originam, o título e, por fim, o nome do autor.

IV — Especial cuidado deve ser dado ao português, evitando tanto quanto possivel expressões, frases ou palavras em linguas estrangeiras mesmo se aporтугuezadas. E' nossa obrigação cultivar o idioma; um grande número de vezes, esses barbarismos não demonstram senão a nossa preguiça mental em traduzir uma idéia em vernáculo.

V — Abreviações de unidades de medida devem ser feitas de acôrdo com as regras da Comissão de Metrologia, algumas das quais são dadas a seguir:

metro	m
centímetro	cm
grama	g
litro	l
centímetro cúbico ou mililitro	..	cm ³ ou ml
miligramma	mg
milímetro	mm
etc.		

observando-se que nessas abreviações não se collocam pontos finais.

VI — As citações bibliográficas deverão ser assinaladas no texto por um número índice entre parentêses e numeradas seguidamente. No fim do artigo será in-

dicada a "Bibliografia" onde serão consignados, com os números correspondentes ao texto, o nome do autor (precedendo, em geral, o sobrenome), o título do trabalho, (se interessar) e, por fim, o nome da revista, (abreviado de acôrdo com as regras de "Chemical Abstracts"), o número do volume, o número da página e, por fim, o ano da publicação entre parênteses. Exemplo:

Bibliografia:

- (1) Kelley, W. P. — Ind. Eng. Chem. **1**, 533 (1909).
- (2) McHargue, J. S. — J. Am. Chem. Soc. **36**, 2532 (1914).
- (3) Bertrand, G. — Compt. rend. **154**, 616 (1912).

VII — Reproduções fotograficas deverão ser destacadas do texto, coladas em uma folha, na qual os dizeres ilustrativos respectivos, deverão ser claramente dactilografados.

VIII — Gráficos deverão ser desenhados com nanquim, em tamanho que admita redução. Deverão trazer, escritas com nanquim, todas as indicações que os tornem compreensíveis à primeira vista.

Os trabalhos apresentados para serem publicados nestes ANAIS deverão, além de conformar-se com as regras acima, ter a forma de apresentação orientada como segue:

I — Introdução: Consistirá de um número reduzido de parágrafos, explicando a oportunidade e significado do trabalho e, se necessário, os objetivos principais. Deve-se, nesta parte, expôr, com a possível brevidade, resultados que, porventura, se encontrem na literatura relacionados com a investigação relatada.

II — Relato da orientação da pesquisa, dos resultados obtidos, e discussão dos mesmos e de suas consequências.

III — Parte experimental, com descrição minuciosa das experiências realizadas.

IV — Sumário abrangendo as conclusões do trabalho.

Supõe-se que o autor de um trabalho científico lhe dê publicidade afim de que outros se possam valer dos dados, observações ou conclusões obtidas. Se o autor tem isso em vista deve, ao terminar o trabalho, considerar que um tipógrafo será o intermediário na propagação da idéia e este nada irá fazer para melhorar a apresentação do trabalho, tornar claras as fórmulas ou corrigir os erros.

ANAIS
DA
Associação Química do Brasil
Volume II — Janeiro-Março, 1943 — Numero 1

[CONTRIBUIÇÃO DO LABORATÓRIO DA PRODUÇÃO MINERAL —
RIO DE JANEIRO]

A IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE PERMANGANATO EM PRESENÇA DE GRANDES TEÓRES DE CROMATO (*)

Por Fritz Feigl e Hans Sutter

As reações de toque não são aconselháveis sómente na marcha sistemática da análise inorgânica ou nos ensaios de identificação; elas permitem também, em muitos casos, a rápida obtenção de dados analíticos nos exames de materiais, rochas e minerais.

Na técnica da análise pelo toque em que se utiliza o papel de filtro, os fenômenos capilares representam, ao lado dos reagentes e das reações específicas, importante papel, qual o de permitir, comumente, aumentar apreciavelmente a sensibilidade das reações de gota. Um exemplo deste fato apresenta-se na identificação que descrevemos de pequenas quantidades de permanganato em presença de cromatos; este caso se apresenta quando se devem identificar, na análise de minérios de cromo (cromitas), após uma fusão oxidante, pequenas quantidades de manganês (apresentando-se os ions sob forma de permanganato e cromato).

(*) Apresentado à Divisão de Química Analítica no 2.º Congresso da A.Q.B. realizado em Curitiba de 26 a 31 de Janeiro de 1943. Publicação autorizada pelo Sr. Diretor do Laboratório da Produção Mineral.

A nova reação de identificação consiste no seguinte: colocando-se sobre papel de filtro uma gota de solução de permanganato de potássio produz-se uma rápida oxidação da celulose do papel; em consequência, forma-se MnO_2 finamente disseminado nos capilares do papel em virtude da redução do $KMnO_4$. Surge então na zona de redução um precipitado homogêneo de MnO_2 em forma de uma mancha circular central cuja cor varia do castanho claro ao escuro, segundo a quantidade de MnO_2 .

A ação sobre a celulose se produz mesmo com soluções muito diluídas de permanganato e consegue-se identificar quantidades mínimas de MnO_2 devido, não só à localização do precipitado do MnO_2 , como ao contraste com o branco do papel. Sob condições de trabalho idênticas, os cromatos alcalinos, mesmo em grande concentração, não têm efeito sobre o papel. A oxidação da celulose pelo cromato é muito vagarosa, embora possa ser acelerada pelos raios ultra-violetas; forma-se então, uma mancha castanha dificilmente solúvel, composta de uma mistura dos óxidos de cromo tri- e hexavalente (cromato de cromo).

No caso de uma solução que contenha cromatos alcalinos ao lado de permanganato, reage, em primeiro lugar, exclusivamente o permanganato, com formação de MnO_2 que permanece como mancha castanha de toque central, enquanto o cromato alcalino difundindo-se capilarmente forma ao redor um anel concêntrico amarelo. Lavando-se com gotas de água, ou mergulhando o papel em água, pode-se dissolver ou afastar por difusão a maior parte do cromato alcalino; desse modo podem-se identificar até traços de permanganato. A lavagem do cromato só é necessária, todavia, quando se trata de pesquisa de traços; normalmente, reconhece-se claramente o MnO_2 , mesmo no caso do papel de filtro se tingir de amarelo com o cromato.

Digno de nota é que a mancha de toque de MnO_2 , a qual se forma com uma solução pura muito diluída de permanganato, é intensificada quando se adiciona cromato alcalino à solução; dessa forma o limite de visibilidade obtido com soluções que contêm cromato é sensivelmente melhorado em relação àquelas que apenas contêm permanganato. Este fato deve atribuir-se à ação do cromato sobre produtos de decomposição da celulose provindos da ação do permanganato, com formação da mistura castanha dos óxidos de cromo, o que intensifica a cor da mancha de MnO_2 : este aumento da sensibilidade da reação provém, assim, de uma oxidação da celulose pelo cromato, induzida pelo permanganato.

Técnica: Coloca-se em papel de filtro espesso (*Schleicher & Schüll* 701) uma gota de solução de cromato neutro ou fracamente ácido e deixa-se embeber. Na presença de permanganato surge uma mancha central, cuja cor varia do castanho claro até o escuro, e que é cercada de um anel amarelo; na ausência de permanganato, surge apenas uma mancha amarela. Tratando-se da identificação de mínimas quantidades de permanganato, aconselha-se executar ensaios em branco com uma solução pura de cromato, mergulhando o papel em água, afim de reconhecer bem as diferenças entre o papel lavado, a mancha da solução pura e a da solução mangânica. Para quantidades inferiores a 5 γ de KMnO_4 em uma gota, é vantajoso esperar cerca de 3 minutos após o toque, antes de executar a lavagem e a comparação, para se ter a segurança de que todo o KMnO_4 tenha reagido. Desse modo pôde-se reconhecer claramente em uma gota (0,05 ml) ainda 0,3 γ de KMnO_4 (0,1 γ de Mn) ao lado de 20.000 γ de K_2CrO_4 (8.000 γ Cr).

Na análise de rochas tem-se, em geral, que identificar ao lado de grandes quantidades do ion CrO_4 , pequenas quantidades de permanganato que se formam no filtrado alcalino proveniente do tratamento com água, da massa produzida por uma fusão oxidante do material com peróxido de sódio; não se deve neste caso examinar a solução alcalina: acidifica-se primeiro com ácido sulfúrico, até conseguir-se uma mudança de coloração do amarelo para o alaranjado (formação de bicromato). Só a solução de bicromato é que deve ser examinada, para a pesquisa de permanganato pelo modo já descrito.

A quantidade do MnO_2 formado e a intensidade da mancha de toque dependem da concentração do permanganato ou melhor da quantidade de manganês na solução-problema. Pôde-se obter uma série de manchas de toque de MnO_2 com soluções padrões de cromato (5%) contendo teores conhecidos e variados de KMnO_4 ; esta série pôde servir de escala para comparação. Executando-se a reação de toque com a solução-problema e encontrando-se uma mancha de intensidade igual na série, pôde-se, por colorimetria, calcular o teor de Mn ou de MnO_4 . Neste processo deve-se cuidar, naturalmente, que as gotas sejam do mesmo tamanho na solução-problema e nas soluções-padrões; para esse fim empregam-se pipetas iguais ou gotas de uma micro-bureta. Neste método de colorimetria de toque podem-se exe-

cutar determinações quantitativas entre teôres limites que variam de 0,5 γ a 100 γ de KMnO_4 por gota, com afastamento de ± 10 a 20%; não obstante, esta precisão é suficiente para uma orientação preliminar ou para um controle da origem de minérios.

Sumario

O processo acima descrito de identificação de permanganato (manganez) ao lado de cromatos (cromo), utiliza o efeito de uma gota de soluto-problema sobre a celulose em que se dá a separação, nos capilares do papel de filtro, do MnO_2 do cromato; este processo é não só mais sensível e específico do que os métodos conhecidos até agora, como ainda é mais rapido e necessita de menor quantidade de amostra.

[CONTRIBUIÇÃO DO LABORATORIO QUÍMICO DO INSTITUTO
GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO DE S. PAULO]

A COMPOSIÇÃO DE ALGUNS CALCÁREOS DA SÉRIE DE
SÃO ROQUE (*)

Por Benedito Alves Ferreira

A composição química dos calcareos do Estado de São Paulo é de um modo geral, muito variavel, especialmente no que se refere ao teor de magnésio.

Do ponto de vista da aplicação industrial, visando a fabricação de cimento, um teor elevado de magnésio torna inutilisaveis os calcareos. Já para a fabricação de cal, essa limitação não existe, preferindo-se mesmo, em certos casos, os calcareos dolomíticos.

O conhecimento do teor de magnésio dos nossos calcareos é pois de alto interesse. Neste trabalho relatamos os resultados de inumeras análises de calcareos da série de São Roque, executadas para o Serviço de Geologia Geral e Geologia Econômica do Instituto Geográfico e Geológico do Estado de São Paulo.

Tendo em vista a sua aplicação técnica, foi julgada desnecessaria uma análise completa, tendo-se, pois, adotado o método de análise sumariamente descrito a seguir.

Método de análise.

- 1) *Perda ao fogo* — Determinada pela calcinação a cerca de 1.000°C, em cadinho de platina, até constancia de peso.
- 2) *Silica e insoluveis* — Determinados pela dupla desidratação de 0,5 g de amostra previamente atacada com HCl (1+1).

(*) Apresentado ao 2.º Congresso da A.Q.B. realizado em Curitiba de 26 a 31 de Janeiro de 1943. Publicação autorizada pelo Snr. Diretor do Instituto Geográfico e Geológico de São Paulo.

PROCEDÊNCIA DA AMOSTRA	Perda ao fogo	Anidrido carbônico (CO ₂)	Sílica e insolúveis	Óxido de ferro (em Fe ₂ O ₃)	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	Óxido de cálcio (CaO)	Óxido de magnésio (MgO)	Analista
	%	%	%	%	%	%	%	
Porto Esperança — Cia. Matogrossense de Petróleo	40,2	—	7,60	0,84	1,66	49,3	ausencia	(1)
Cubatão à 8 km da Fábrica de Papel Paulista	—	23,7	48,0	0,78	1,32	15,8	10,4	(1)
Itapeva	28,8	—	36,1	2,52	1,64	19,1	12,0	(1)
Itapeva	45,5	—	3,13	—	0,90	30,4	20,2	(1)
Itapeva	42,2	—	9,30	—	1,00	28,4	19,0	(1)
Sorocaba	41,0	—	5,40	0,71	0,79	51,0	0,40	(1)
Sorocaba	42,3	41,7	3,68	—	1,01	49,6	2,32	(2)
Sorocaba	43,5	42,6	1,50	—	0,41	52,5	0,88	(2)
Sorocaba	17,2	16,3	30,6	2,87	7,46	35,0	4,50	(4)
Sorocaba	42,7	41,8	2,12	1,67	0,53	50,0	2,58	(4)
Sorocaba	37,0	36,4	10,3	5,48	2,55	38,1	5,65	(4)
Sorocaba	28,7	27,2	19,4	—	5,12	41,8	5,30	(1)
Sorocaba	23,5	22,7	24,9	—	8,20	36,9	6,50	(1)
Sorocaba	43,3	42,5	2,02	—	1,08	53,1	1,49	(1)
Sorocaba	43,5	42,7	2,23	—	0,92	48,1	3,91	(2)
Sorocaba	13,8	11,6	25,8	—	3,41	33,1	19,5	(2)
Sorocaba	10,8	10,0	67,6	—	—	14,8	1,20	(1)
Sorocaba	42,9	41,6	3,23	—	1,25	49,6	2,45	(4)
Sorocaba	42,8	41,4	2,85	—	1,46	51,0	0,90	(4)
Sorocaba	42,7	41,4	2,80	—	1,08	48,2	3,73	(2)
Sorocaba	37,0	36,8	8,20	—	2,40	51,4	1,70	(1)

Sorocaba	13,9	13,4	7,78	26,2	19,6	(1)
Sorocaba	40,4	5,17	2,24	51,2	0,62	(5)
Estrada de S. Paulo a Sorocaba	9,3	43,4	1,60	22,6	11,2	(3)
Estrada de S. Paulo a Sorocaba	38,8	13,4	5,00	25,8	17,0	(4)
Salto de Pirapora — Itupava	38,5	7,80	0,34	49,3	3,05	(3)
Salto de Pirapora — Itupava	38,7	7,00	0,46	47,3	3,78	(3)
Salto de Pirapora — Itupava	35,0	12,3	0,41	44,4	4,22	(3)
Salto de Pirapora — Itupava	41,4	4,08	0,24	52,7	0,98	(4)
Salto de Pirapora — Itupava	35,8	10,8	4,64	41,1	7,71	(2)
Salto de Pirapora — Itupava	41,7	3,72	3,61	50,8	0,69	(2)
Salto de Pirapora — Itupava	37,2	9,72	5,00	46,5	1,31	(2)
Salto de Pirapora — Itupava	19,4	29,6	12,0	28,0	10,7	(2)
Salto de Pirapora — Itupava	34,3	13,6	4,55	44,2	3,10	(4)
Salto de Pirapora — Itupava	39,9	6,24	2,27	50,3	1,58	(2)
Salto de Pirapora — Itupava	38,2	8,38	3,14	48,0	2,10	(4)
Estrada Nova de S. Pedro — Km 0,5	33,0	25,1	2,00	37,0	2,92	(1)
Estrada Nova de S. Pedro — Km 0,2	19,9	54,4	4,34	21,1	traços	(1)
Braço da Pescaria	44,1	0,19	0,08	54,8	0,67	(1)
Pirapora	47,1	1,27	1,28	29,6	21,1	(4)
Pirapora	42,3	8,91	3,12	27,5	18,3	(4)
Pirapora	46,2	1,47	2,01	30,1	20,4	(4)
Pirapora	44,8	2,82	4,07	30,7	18,0	(4)
Pirapora	45,4	2,51	3,40	29,2	19,3	(4)
Pirapora	46,1	2,06	11,6	30,5	20,1	(3)
Faxina	40,0	5,60	1,78	50,8	2,21	(5)

Analistas:
(1) Benedito Alves Ferreira
(2) Antonio Furia
(3) Henrique Husemann Faber
(4) Olga de Campos Viegas
(5) Antonio Marques Soares

- 3) *Óxidos totais R_2O_3* — Determinados no filtrado da determinação da sílica, após oxidação com água de bromo, pela precipitação com hidróxido de amônio.
- 4) *Cálcio* — Determinado no filtrado da separação dos óxidos pela dupla separação com oxalato de cálcio. O oxalato, redissolvido, foi determinado com permanganato.
- 5) *Magnésio* — Determinado nos filtrados da separação do cálcio por dupla precipitação com fosfato de amônio.
- 6) *Anidrido carbonico* — Determinado gravimetricamente por absorção em ascarite depois de tratar 0,5 g de amostra com HCl em aparelho apropriado.

Resultados: As tabelas anexas enfeixam os resultados obtidos nas diversas análises efetuadas e mostram a respectiva procedência das amostras.

[CONTRIBUIÇÃO DO LABORATORIO DA PRODUÇÃO MINERAL —
RIO DE JANEIRO]

REDUÇÃO DO TITÂNIO NO REDUTOR DE JONES (*)

Por Luiz Baumfeld

Estando em fóco, no momento, a fixação de um método de análise do rutilo, resolveu-se, neste laboratório, proceder ao estudo da redução do ion Ti^{++++} no redutor de Jones, afim de verificar as suas possibilidades na dosagem volumétrica do titânio.

Este estudo é uma consequência da introdução do redutor de Jones como meio de redução nas dosagens oxidimétricas realizadas neste Laboratório.

Tomamos como base o trabalho de Lundell e Knowles (1) que chegaram a conclusão de que a redução do titânio no redutor de Jones era quantitativa e tão facil quanto a do ferro.

Trabalhando com soluções padrões de cloreto e sulfato de titânio, obtivemos concordancia satisfatoria dos resultados das determinações gravimétricas, por precipitação com hidróxido de amônio, com os das volumétricas, utilizando o redutor de Jones, oxidação do ion Ti^{+++} pelo sal férrico e dosagem mangano-métrica do ion Fe^{++} obtido.

Esta concordância, mostrou ser quantitativa a redução do Ti^{++++} no redutor, desde que se estabeleça um contáto suficiente do ion com o amálgama.

Devido a ação protetora do mercurio da oxidação do zinco pelo ion hidrogênico, verifica-se quasi exclusivamente a troca de electrons entre o zinco e o ion redutivel.

A velocidade de redução é dirétamente proporcional à diferença de potencial entre os dois sistemas em contáto. O ion Ti^{++++} , sendo um oxidante mais fraco que o Fe^{+++} , será mais dificilmente reduzido do que este, exigindo mais contáto com o

(*) Apresentado à Divisão de Química Analítica no 2.º Congresso da A.Q.B. realizado em Curitiba de 26 a 31 de Janeiro de 1943. Publicação autorizada pelo Sr. Diretor do Laboratorio da Produção Mineral.

zinco amalgamado, o que se consegue aumentando o tamanho da coluna ou diminuindo a velocidade de passagem da solução à reduzir, através do redutor.

Com uma coluna de 28 cm, obtivemos uma redução quantitativa, para uma velocidade de 15 ml/min usando soluções de 0,1% de Ti^{++++} .

*

* * *

Teóricamente, aliás, não há impossibilidade para a redução completa do Ti^{++++} no redutor de Jones. A diferença de potencial entre o eletrodo normal de zinco e o eletrodo normal do sistema titânio-titanoso é de 0,72 Volt.

Esta diferença de potencial é mais alta no início da redução, quanto temos somente zinco amalgamado e o ion Ti^{++++} em contato; ela diminue com o aumento da fração titanosa e do ion Zn^{++} , mantendo, porem, um valor mais do que suficiente para levar a redução até o fim.

A oxidação do amalgama pelo ion a reduzir é feita a custo do zinco da camada superficial (2) que, cedendo electrons ao oxidante, passa ao estado ionico, solubilizando-se e diminuindo a concentração de zinco na superfície do amalgama.

E' necessario então uma difusão de zinco, através da camada de amalgama oxidado, para que a redução se processe com a mesma velocidade, desde que o empobrecimento em zinco deverá corresponder a uma diminuição de atividade redutora, por não ser o mercurio oxidado.

A diminuição na velocidade de passagem de solução através do redutor, não compensará diretamente a diminuição da coluna do amálgama, se não houver uma renovação constante da superfície ativa de zinco.

Quanto menor a percentagem de mercurio, mais facil será a difusão do zinco através da camada de amálgama, e daí a troca de electrons com o oxidante.

A ação do ion hidrogenio diminuindo a rigidez da película, tambem facilita a difusão do zinco.

A diminuição da quantidade de mercurio usada na amalgamação, não poderá ultrapassar um limite mínimo necessario para evitar a ação oxidante do H^+ sobre o amálgama.

Uma forte amalgamação parece prejudicar a redução do titânio.

Experimentalmente verificamos que para duas determinações efetuadas em identidade de condições, com zinco diversamente amalgamado e com uma velocidade de escoamento superior à velocidade ótima (correspondente a uma redução completa), obtivemos melhores resultados com zinco menos amalgamado.

O envelhecimento do amálgama, com uma diminuição da sua capacidade redutora, pôde ser atribuído ao seu enriquecimento em mercúrio, em consequência do consumo do zinco.

*
* *
*

Ensaio feitos iniciando a redução do titânio com zinco granulado e completando-a no redutor de Jones, mostraram ser possível um menor tempo de contato com o amálgama para resultar uma redução completa, permitindo o uso de uma menor coluna de zinco amalgamado ou um aumento na velocidade de escoamento da solução a reduzir.

Devido a instabilidade do ion titanoso ao ar, é ele recebido diretamente numa solução férrica, em grande excesso sobre a quantidade teóricamente necessária à sua oxidação.

Determinações volumétricas realizadas em presença e ausência do CO_2 , foram concordantes entre si, desde que um excesso de cerca de cinco vezes de sal férrico fosse usado, e o tubo do redutor ficasse mergulhado até o fundo da solução férrica.

A difusão do sal titanoso no sal férrico é relativamente lenta, de modo que dificilmente o ion Ti^{+++} sofrerá a ação do ar na superfície.

A ação oxidante do ar, aliás, não é tão forte como poderia parecer. Determinações efetuadas recebendo o sal titanoso diretamente num becher, mostraram que somente cerca de 5% do mesmo sofrem oxidação durante todo o tempo de redução e dosagem (cerca de 20 minutos).

Em soluções contendo concentração apreciável de sulfato de potássio, esta resistência à oxidação é mais pronunciada.

E' ponto a verificar, a possibilidade de formação de sulfatos duplos do tipo ferroso-amoniacoal, mais estaveis do que o sal simples.

Parte experimental

O redutor usado era do tipo Kimble, com 28 cm de coluna de grãos de zinco de menos de 0,5 mm amalgamado com 0,5% de mercúrio.

As soluções de 0,1 a 0,2% de Ti^{++++} e em torno de 5% em volume de H_2SO_4 , foram passadas pelo redutor com velocidades variáveis.

Os resultados obtidos acham-se condensados no quadro anexo. Vê-se por aí, que os melhores resultados, isto é, onde os afastamentos foram menores, correspondem às determinações em que se procedeu à redução com velocidades inferiores a 15 ml/min.

QUADRO GERAL DOS RESULTADOS

Velocidade através do reductor ml/min	TiO ₂ obtido		Afastamentos	
	Gravimetri- camente	Volumetri- camente	g	%
	g	g		
15	0,1068	0,1070	0,0002	0,2
10	0,1068	0,1067	0,0001	0,1
15	0,1068	0,1070 (2)	0,0002	0,2
20	0,1068	0,1070	0,0002	0,2
10	0,1068	0,1074	0,0006	0,6
40	0,1068	0,1056	0,0012	—
30	0,1068	0,1070 (1)	0,0002	0,2
15	0,2207	0,2212	0,0005	0,2
10	0,2207	0,2212	0,0005	0,2
10	0,2207	0,2210	0,0003	0,1
10	0,2122	0,2121	0,0001	0,0
15	0,2122	0,2121 (2)	0,0001	0,0
10	0,2122	0,2121 (2)	0,0001	0,0
10	0,2122	0,2117	0,0005	0,2
50	0,2122	0,2083	0,0039	—
30	0,1392	0,1376	0,0016	—
30	0,1392	0,1380	0,0012	—
15	0,1392	0,1393	0,0001	0,1
15	0,1392	0,1390	0,0002	0,2
30	0,1392	0,1370	0,0022	—
10	0,1392	0,1393 (1)	0,0001	0,1
5	0,1392	0,1393 (1)	0,0001	0,1
150	0,1392	0,1386 (3)	0,0006	—
20	0,1392	0,1235 (4)	0,0157	—
10	0,1392	0,1333 (4)	0,0059	—
10	0,1392	0,1277 (4)	0,0115	—

- (1) Redução prévia com zinco.
 (2) Fervendo as soluções para eliminar o ar e trabalhando em presença de CO₂.
 (3) Solução de 0,02% em TiO₂.
 (4) Sem receber em sal férrico.

Bibliografia:

- 1) G. E. F. Lundell e H. B. Knowles — *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2620 (1933).
 2) Hosmer W. Stone and David N. Hume — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11**, 588 (1939).
 Wallace M. McNabb and Hermam Skolnik — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14**, 711 (1942).

[CONTRIBUIÇÃO DO INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA —
RIO DE JANEIRO]

**EFEITOS DE TEMPERATURA EM CONDENSADORES
CARREGADOS (*)**

Por B. Gross e L. Ferreira Denard

M. Eguchi (1) descobriu que se obtêm eletretos, isto é, corpos dotados de momentos elétricos permanentes quando a cera de carnaúba fundida, pura ou misturada com colofonio, se solidifica sob a ação de intensos campos elétricos. As diversas teorias formuladas nos últimos anos (2) não conseguiram, ainda, fornecer uma explicação satisfatória deste fenômeno. Um primeiro e indispensável passo para esse fim será a investigação sistemática dos efeitos que produzem, em condensadores carregados, as variações de temperatura abaixo do ponto de fusão do dielétrico que se encontra entre as armaduras. A falta de dados nesse sentido motivou o presente trabalho cuja realização foi possível graças ao interesse e a ajuda que encontramos da parte do Diretor do Instituto Nacional de Tecnologia, Professor Dr. Ernesto Lopes da Fonseca Costa a quem deixamos aqui assinalados os nossos agradecimentos.

Técnica de medida

Como corpos de prova foram utilizadas camadas finas de cera de carnaúba, de cerca de 1 mm de espessura e 20 cm² de área, com eletrodos formados por depósito de prata. As amostras foram colocadas dentro de uma pequena estufa, cuja temperatura podia ser variada entre a do ambiente e 80°C. A leitura da temperatura foi feita por meio de um termômetro de mercúrio colocado dentro da estufa ao lado do corpo de prova. Foram aplicadas tensões de aproximadamente 100 V fornecidas por

(*) Apresentado à Divisão de Físico-Química no 2.º Congresso da A.Q.B., realizado em Curitiba, de 26 a 31 de Janeiro de 1943.

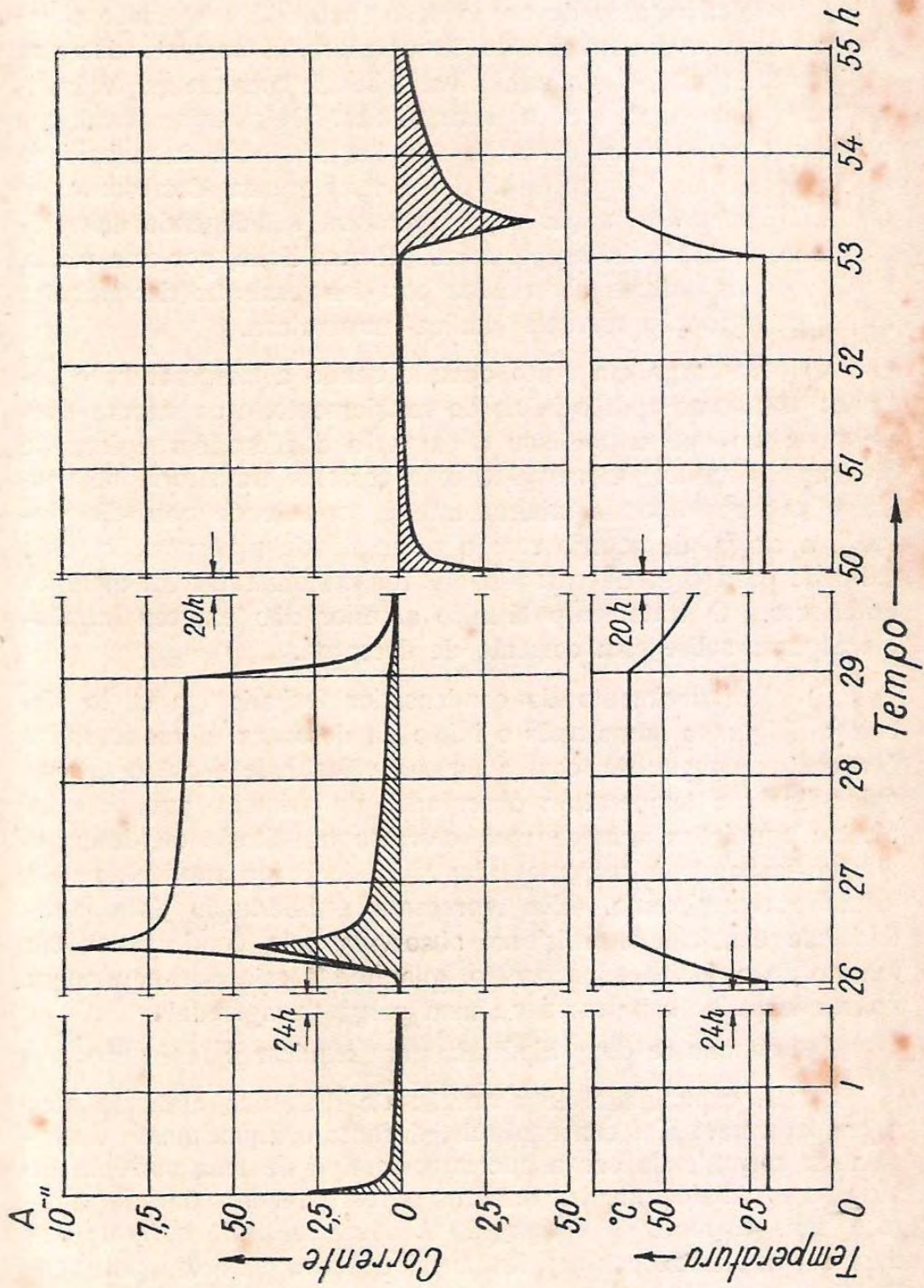
pilhas secas. Para a medida das correntes usou-se um método eletrométrico: em série com o condensador de ensaio, ligou-se uma resistência ôhmica; a queda de tensão produzida nos terminais desta resistência pela corrente a ser medida foi observada por meio de um eletrômetro monofilar. Empregaram-se com sucesso resistências de marca S. S. White, de 10^{10} a 10^{11} Ohm; para evitar correntes superficiais, estas resistências foram embutidas em parafina. A quantidade total de eletricidade acumulada no condensador de ensaio foi determinada pela quantidade de eletricidade armazenada em um condensador de ar ligado em série com o condensador de ensaio e de capacidade grande em relação à deste último. A tensão nos terminais do condensador de ar foi medida com o eletrômetro. Para tempos de aplicação de tensão superiores a 1 seg, a observação foi feita por leitura direta. Para tempos menores, entre 15^{-5} a 10^{-2} seg, usou-se o circuito indicado por Tank (3), com emprego de um pêndulo de Helmholtz (4).

Aspetto geral dos fenômenos observados

A fig. 1 mostra o aspecto geral das correntes observadas em um condensador mantido sob tensão constante e submetido a variações de temperatura. Distinguimos 5 fases da experiência.

1) Carga sendo a temperatura constante: A aplicação da tensão é seguida de uma corrente de absorção. Esta corrente, que pode ser observada durante vários dias, é representada, em escala logarítmica, por uma reta decrescente, de coeficiente angular ligeiramente inferior a 1. Na temperatura do ambiente não se observou um componente ôhmico da corrente.

2) Aquecimento do condensador mantido sob tensão constante: O aquecimento do condensador, realizado cerca de 24 horas após a aplicação da tensão, provoca um crescimento extraordinário da corrente que, no entanto, não aumenta "em fase" com a temperatura, pois passa por um máximo no momento em que a temperatura se torna constante; em seguida decresce e se torna finalmente estacionária, com um valor igual à corrente ôhmica correspondente à respectiva temperatura. Com temperatura crescente, a corrente é, portanto, função da temperatura e função da velocidade de variação da temperatura. Não se observa somente um aumento da corrente ôhmica; a esta corrente superpõe-se uma nova corrente de absorção (corrente transitória de carga), cuja intensidade é comparável, se não superior, àquela produzida pela aplicação da tensão. Quantitativamente, esta



corrente pode ser obtida subtraindo da corrente total a corrente ôhmica correspondente (curva inferior).

3) Resfriamento do condensador mantido sob tensão constante: Com a diminuição da temperatura, a corrente decresce rapidamente; mas, desta vez, a variação da corrente se dá inteiramente “em fase” com a temperatura. Não existe nenhuma corrente transitoria de descarga nem ha influência da velocidade de variação da temperatura. Com temperatura decrescente, a corrente é sómente função da temperatura e independe da velocidade de variação da temperatura. Parece lícito, por esta razão, supor que os valores observados com temperaturas decrescentes forneçam a função corrente ôhmica-temperatura.

4) Descarga em curto circuito sendo a temperatura constante: 24 horas após o início do resfriamento, e na mesma temperatura em que se realizou a carga, o condensador é fechado em curto circuito. Observa-se uma corrente transitoria de descarga que corresponde inteiramente à corrente de absorção durante a carga, de acordo com o princípio de superposição, cuja validade para cera de carnaúba já foi demonstrada em medidas anteriores. O tratamento térmico anterior não exerceu influência alguma sobre esta corrente de descarga.

5) Reaquecimento do condensador fechado em curto circuito: Algumas horas após o início da descarga, o condensador é aquecido novamente, com a mesma velocidade e até o mesmo valor final da temperatura observados no primeiro aquecimento. Nestas condições aparece uma corrente transitoria de descarga que corresponde à corrente transitoria de carga produzida pelo primeiro aquecimento. Ela representa a libertação da quantidade de eletricidade adicional absorvida pelo condensador em virtude do primeiro aquecimento, quantidade esta que permanece no condensador sob forma de uma carga “congelada”.

Apresentam-se duas hipóteses para explicar o fenômeno:

a) A capacidade de absorção do dieletrico aumenta com a temperatura. Em consequência, durante o aquecimento, haverá uma corrente de carga que será do tipo de uma corrente de absorção. Analogamente, durante o resfriamento, deveria aparecer uma corrente de descarga. A ausencia desta corrente poderá ser explicada por um fenômeno de nova natureza, um verdadeiro “congelamento” de eletricidade, motivado, talvez, por uma modificação da constituição química da substância ou da sua viscosidade.

b) A capacidade de absorção é constante, mas a velocidade de carga aumenta com a temperatura. Ao iniciar-se o primeiro aquecimento, o condensador não estava, ainda, realmente carregado; mas a sua carga é rapidamente completada quando a temperatura sobe. Durante o resfriamento sob tensão, a quantidade de eletricidade no condensador se mantém constante. A descarga a baixa temperatura se processa com a mesma lentidão da carga. Ao fim de algumas horas, ou mesmo dias, sómente uma pequena fração da quantidade de eletricidade absorvida no dielétrico terá sido removida. Mas um reaquecimento acelera a descarga, que se processa, então, dentro de algumas horas. Admitindo-se para a corrente de absorção a simples expressão de Schweidler, pode-se avaliar que na temperatura de 25°C o condensador deveria ser mantido em curto circuito durante vários milhares de anos para se remover, somente metade da quantidade de eletricidade que em uma carga de 65°C é absorvida dentro de poucas horas.

Na segunda parte deste trabalho serão expostas separadamente e com mais pormenores as diversas fases da experiência acima indicadas.

Bibliografia:

- 1) M. Eguchi. — *Phil. Mag.* **49**, 178 (1925).
 - 2) A. Gemant. — *Phil. Mag.* **20**, 929 (1935).
M. Eving. — *Phys. Rev.* **36**, 378 (1930).
K. Nakata. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **14**, 63 (1932).
P. A. Thiessen, A. Winkel, K. Herrmann. — *Physik. Z.* **37**, 511 (1936).
 - 3) F. Tank. — *Ann. Physik.* **48**, 307 (1915).
 - 4) Vide B. Gross. — *An. Acad. Brasil. Ci.* **10**, 297 (1938).
-

**SOLARIZAÇÃO DE VIDRO TRANSPARENTE AOS RAIOS
ULTRA-VIOLETA (*)**

Por Oscar Bergstrom Lourenço e Francisco João Maffei

A observação dos biólogos tem mostrado que são realmente eficazes, em terapêutica, as radiações violetas que possuem comprimento de onda nas proximidades de 302 m μ . Essas radiações são conhecidas como radiações "vitais" ou "anti-raquíticas", e para elas o vidro comum é praticamente opaco.

Essa observação tem conduzido ao emprêgo de vidros de composição especial, visando maior transparência a essas radiações, nas janelas e coberturas de hospitais e solários.

Para um mesmo lugar, a intensidade das radiações que atravessam uma placa de vidro, utilizadas no solário, depende da estação do ano, do estado da atmosfera e de sua poluição por fumo ou poeiras, do ângulo de incidência e da espessura da placa. Exerce também influência apreciável, chegando a anular a transparência para as radiações vitais, a camada de pó que, por efeito da humidade, vai aderindo aos poucos à superfície exposta.

A espessura da placa tem um limite mínimo, fixado pela resistência mecânica; os vidros comumente utilizados, de superfície rugosa, tipo catedral, apresentam uma espessura de 2,5 a 3 mm. Os dados relativos à transparência, encontrados na literatura, referem-se por isso à porcentagem de transmissão, para cada espessura, em lugar do coeficiente de transmissão.

Alem dos fatores acima enumerados, ligados ao maior ou menor aproveitamento dos raios vitais, ha ainda outro, relativo à "solarização", e que consiste em uma redução da transparência do vidro para as radiações ultra-violetas, redução essa produzida

(*) Apresentado à Divisão de Físico-Química, no 2.º Congresso da A. Q. B. realizado em Curitiba de 26 a 31 de Janeiro de 1943.

por essas mesmas radiações. A perda de transparência, que inicialmente é muito grande, vai aos poucos se reduzindo e atinge um limite, mais ou menos rapidamente, consoante a intensidade das radiações incidentes e a temperatura.

Assim, para um vidro do mesmo tipo que o estudado por nós, Coblenz e Stair (1) verificaram, com exposição ao arco de mercúrio, a 15°C, uma perda de 10% na transparência para a raia 302 m μ , depois de 1 hora, e uma perda de 3,6% nas 10 horas subsequentes, obtendo perdas maiores com a mesma exposição, isto é, 13% e 4,8% a 70°C. Em exposição à luz natural verificaram que a velocidade de solarização se aproxima do limite, ao fim de quasi um mês, com um decréscimo de transparência muito acentuado nos 12 primeiros dias.

O fenômeno da solarização é atribuído a reações fotoquímicas na massa de vidro, em que tomam parte ativa traços de Fe e Mn, e se denuncia por uma fraca coloração violacea ou amarelada. Coblenz e Stair verificaram de fato que, em amostras de vidros preparados cuidadosamente, isentas daqueles elementos, não se produz solarização. Na amostra por nós estudada a solarização foi acompanhada de ligeira coloração amarelada do vidro.

Os resultados aqui apresentados prendem-se ao estudo de uma amostra de vidro "Uviol-Jena", de superfície rugosa, tipo catedral, destinado à cobertura de um solário.

Utilizamos pequenas placas cortadas da amostra, cujas superfícies foram aparelhadas e polidas, de modo a formarem lâminas de faces paralelas. Cortadas ao meio, a metade de cada placa foi solarizada pela ação das radiações ultra-violetas de uma lâmpada de Hanau, durante 48 horas, à distância de 30 cm.

As medidas foram feitas com um microfotômetro de célula foto-elétrica, sobre o enegrecimento produzido na chapa fotográfica pela raia 302 m μ do espectro de Hg, antes e depois de atravessar a placa, utilizando-se a relação T/T_0 entre as transparências das linhas do espectrograma produzidas pela raia 302 m μ depois de atravessar o vidro (T) e sem atravessar o vidro (T_0), no espectrógrafo de quartzo de Zeiss.

Os resultados medios obtidos para uma placa de 2,4 mm foram os seguintes:

	% <i>Transparência</i>
Antes da solarização	64
Depois	46

Esses resultados são coerentes com os achados pelos autores citados, para o mesmo tipo de vidro, de uma espessura de 2,3 mm e que foram, no vidro original, 58% e no solarizado 43%.

Afim de estabelecer comparação com a solarização natural deixámos exposta ao ar livre, durante dois anos, uma placa retirada da mesma amostra. Após esse tempo, as superfícies foram aparelhadas e polidas, para se obter a lâmina de faces paralelas, afim de poder efetuar as medidas. O resultado obtido para a transmissão não é comparavel com o da solarização artificial, pois obtivemos uma transmissão de 58% para a placa de 2,5 mm.

Esse resultado inesperado parece mostrar que o fenomeno da solarização se verifica com maior intensidade na superfície, não atingindo profundamente a massa do vidro, pois a amostra acima sofreu um desgaste de cerca de 0,3 mm nas superfícies, para efeito de polimento.

Uma primeira verificação foi feita submetendo-se metade da lâmina já solarizada pela luz natural, à ação da luz da lâmpada de vapor de mercúrio, à distância de poucos milímetros, durante uma hora. A transmissão para a raia 302 m μ passou a 41% com este tratamento.

Outras comprovações, entretanto, se tornam necessarias, tais como desgaste e repolimento de lâminas, já solarizadas e de transmissão previamente determinada, assim como solarização de varias placas empilhadas pelo mesmo feixe de radiações.

Nos trabalhos consultados (2) não encontramos menção relativa ao fato de a solarização não atingir profundamente a placa de vidro. Sendo pouco numerosos os dados que possuímos atualmente a respeito, acham-se em curso outras experiências com vistas a maior elucidação do assunto.

Bibliografia:

- (1) Coblenz, W. W. e Stair R. — *J. Research Natl. Bur. Standards* **3**, 629 (1929).
 - (2) *Id. Ibid.* **13**, 773 (1934).
-

A RELAÇÃO ENTRE A VISCOSIDADE E A TEMPERATURA

Por Hervasio Guimarães de Carvalho

Consideremos, como Lucatu (1), um líquido de viscosidade η elevada e de fraca tensão de vapor p , e inversamente. Para uma variação dp de tensão de vapor, poderemos escrever:

$$dp = - \frac{apd\eta}{\eta} \quad [1]$$

$$\frac{dp}{p} = - \frac{ad\eta}{\eta} \quad [2]$$

Igualando a relação [2] à equação de Clapeyron, aplicada à tensão de vapor de um líquido, teremos:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT \quad [3]$$

$$- a \frac{d\eta}{\eta} = \frac{\lambda}{RT^2} dT \quad [3a]$$

Em que λ representa o calor de vaporização do líquido. Integrando ambos os membros das igualdades teremos:

$$\log_e p = - \frac{\lambda}{RT} + \log_e k \quad [3b]$$

e

$$a \log_e \eta = \frac{\lambda}{RT} + \log_e k_1 \quad [3c]$$

Passando do logaritmo à função, teremos:

$$p = k e^{-\frac{\lambda}{RT}} \quad [3d]$$

e

$$\eta = k_1 e^{\frac{\lambda}{aRT}} \quad [3f]$$

No ponto crítico, λ se anula e se chega a:

$$p = k \quad e \quad \eta = k_1$$

ou sejam:

$$k = p_c \quad e \quad k_1 = \eta_c$$

Poderemos, pois, escrever:

$$p = p_c e^{-\frac{\lambda}{RT}} \quad [3g]$$

e

$$\eta = \eta_c e^{\frac{\lambda}{aRT}} \quad [3h]$$

Como o calor de vaporização varia com a temperatura, partindo da fórmula de Kirchhoff (3) (4) (13), poderemos exprimir as relações [3g] e [3h] do seguinte modo:

$$p = p_c e^{-\frac{\lambda_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} (c_{pgas} - c_{pliq}) dT}{RT}} \quad [3i]$$

e

$$\eta = \eta_c e^{\frac{\lambda_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} (c_{pgas} - c_{pliq}) dT}{aRT}} \quad [3j]$$

A equação de Kirchhoff pode, porem, ser expressa, por comodidade, por uma representação assintótica da forma (*):

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha T + \beta_1 T^2 + \dots) \quad [4]$$

em que λ_0 , embora determinado, não representa necessariamente o calor de vaporização à temperatura do zero absoluto, posto que a relação [4] não é válida para baixas temperaturas. Poderemos escrever, portanto:

$$p = p_c e^{-\frac{\lambda_0 (1 + \alpha T + \beta T^2 \dots)}{RT}} \quad [4a]$$

$$\eta = \eta_c e^{-\frac{\lambda_0 (1 + \alpha T + \beta T^2 \dots)}{aRT}} \quad [4b]$$

(*) A representação assintótica é possível uma vez que o calor específico pôde ser expresso por uma relação de forma:

$$C_p = a + bt + cT^2 \dots \text{ bem como a diferença } (C_{\text{pgas}} - C_{\text{pliq}})$$

Regnault (3) foi o primeiro a representar a variação do calor latente de vaporização por uma expressão da forma:

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha T) \quad [5]$$

Medidas recentes de λ , porém, vieram modificar os coeficientes dados por Regnault, para a água, no intervalo de 0°C a 200°C e, por elas, torna-se necessario acrescentar um termo em T^2 ; todavia, a expressão [5] é sensivelmente válida para o intervalo de 0°C e 100°C, e, de um modo geral, para todos os líquidos normais, à pressão de uma atmosfera.

Em verdade, é difícil encontrar uma função que traduza bem a variação de λ até o ponto crítico pois, se esta é de início, sensivelmente retilínea, podendo ser representada por expressões dos tipos:

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha T)$$

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha T + \beta T^2) \quad [6]$$

a linha representativa dos valores reais de λ se encurva fortemente, quando a temperatura se aproxima do valor crítico, indo incidir normalmente ao eixo das temperaturas.

A integração da relação [2] dá a equação de Lucatu:

$$p \tau_1^k = 10^k \quad [7]$$

em que k depende da constituição química e a permite dar uma idéia do grau de associação do líquido. O valor de a , para líquidos normais, é próximo de 4,5 sendo inferior a esse valor para líquidos associados. Como nestes ultimos, a associação varia com a temperatura, e em consequencia o valor de a , a relação [4b] só é applicavel a líquidos em que o valor de a permanecer constante no intervalo considerado.

Para o caso da agua, Lucatu atribue a a o valor 2,1, a 0°C, e o valor 4,5 a 300°C, supondo deste modo que, nesta temperatura, a agua deixa de ser líquido associado.

Se, por um momento, admitissemos, como Watt (5), o calor de vaporização invariável com a temperatura, as expressões [3] e [3a] integradas dariam as seguintes equações:

$$\log_e p = -\frac{\lambda}{RT} + C$$

$$a \log_e \gamma_1 = \frac{\lambda}{RT} + C'$$

passando ao logaritmo vulgar, teremos:

$$\log p = A - \frac{Q}{T} \quad [10]$$

$$\log \gamma_1 = -A' + \frac{Q'}{T} \quad [11]$$

A expressão [10] é a equação empírica de August e Roche (1828 e 1830) (6) aplicada à tensão de vapor. A expressão [11], que também pode ser escrita:

$$\gamma_1 = kl^{\frac{\beta}{T}}$$

é idêntica às equações de d'Andrade e Lewis (16), bem como à de lei empírica de Hugel (7):

$$\log \gamma_1 = -A + \frac{B}{T}$$

Fazemos notar, porém, que na expressão [3h] encontrada, λ não é uma constante como nas demais, pois varia com a temperatura.

Com o fito de comparar resultados, aplicamos a equação [11] ao benzeno. Obtivemos duas equações, cujos resultados se acham na tabela seguinte, ao lado de valores obtidos experimentalmente.

Temperatura °C	Dados exper- imentais $10^3 \tau_i$	Calculado	Calculado
		$\log(10^3 \tau_i) = -1,036 + \frac{541,96}{T}$	$\log(10^3 \tau_i) = -1,0378 + \frac{541,98}{T}$
10	7,57	7,571	7,539
20	6,47	6,512	6,485
30	5,61	5,657	5,634
40	4,92	4,961	4,940
50	4,36	4,384	4,366
60	3,89	3,904	3,888
70	3,50	3,500	3,485

Se na relação [3] adotarmos para λ o valor $\lambda_0 (1 + \alpha T)$, que é válido no intervalo de temperatura considerado, e integrarmos, teremos:

$$\log_e p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha \lambda_0}{R} \log_e T + C \quad [12]$$

$$a \log_e \tau_i = \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{\alpha \lambda_0}{R} \log_e T + C' \quad [13]$$

Passando ao logaritmo vulgar, vem:

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C \log T \quad [14]$$

$$\log \tau_i = -A' + \frac{B'}{T} + C' \log T \quad [15]$$

A equação [14] é a conhecida equação empírica de Dupré e Bertrand (4), (8), (3), (14), válida para largo intervalo de temperaturas.

Procurámos aplicar a equação [15], que encontrámos, análoga à de Dupré, a líquidos normais e associados, no sentido de verificar a sua validade. Na escolha de líquidos normais, adotamos os critérios seguintes: (Ramsay e Shields), valor de k

próximo de 2,12, regra de Trouton, parachor, relação de Duns-
tan, o critério de Lucatu mencionado e, em particular, o pro-
cesso da relação crítica.

Atribuimos a $\frac{P_c V_c}{T_c}$ valores próximos de 22,21, que se ob-
tem da equação de Dieterici, universalmente aceita, e o valor
21,8 obtido a partir da equação de Wohl (9), recomendada por
Nernst (10), E. Calvet (11) e outros autores, como sendo uma
das melhores, se bem que até certo ponto empírica.

Para a relação entre a densidade crítica e a ideal, atribui-
mos valores fornecidos pelas equações anteriores, isto é, 3,695
e 3,81. Utilizando dados de um trabalho de R. Lautié (12),
resolvemos usar líquidos cujos valores das referidas relações
fossem próximos de 22 e de 3,75.

Por dispormos de uma tabela de viscosidade de alguns lí-
quidos a várias temperaturas, dada por Mac Dougall (14), re-
solvemos utilizá-la, por julgarmos esses resultados mais precisos
que os de nossas experimentações.

Os resultados são extremamente concordantes, como se pode
ver nas tabelas que se seguem.

B E N Z E N O

Valores calculados com a equação:

$$\log (10^3 \eta) = - 6,0206 + \frac{772}{T} + 1,7015 \log T.$$

Temperatura °C	Valor de $10^3 \eta$ calculado	Valor de $10^3 \eta$ observado
10	7,570	7,57
20	6,480	6,47
30	5,614	5,61
40	4,920	4,92
50	4,355	4,36
60	3,888	3,89
70	3,500	3,50

C L O R O F Ó R M I O

Valores calculados com a equação:

$$\log (10^3 \eta) = 3,47126 + \frac{204,7112}{T} - 1,3860 \log T$$

Temperatura °C	Valor de $10^3 \eta$ calculado	Valor de $10^3 \eta$ observado
0	6,990	6,99
10	6,257	6,25
20	5,637	6,63
30	5,100	5,10
40	4,640	4,64
50	4,239	4,24
60	3,890	3,89

Aplicamos a equação [15] a líquidos de associação simples, como álcooes, com bons resultados. Para o álcool etílico encontramos a seguinte equação empírica:

$$\log (10^3 \eta) = 4,153 - \frac{61,79}{T} - 1,0976 \log T$$

cuja aplicação se pode ver na tabela seguinte, com valores aproximados até 0,003 milipoise.

A L C O O L E T I L I C O

Temperatura °C	Valor de $10^3 \eta$ calculado	Valor de $10^3 \eta$ observado
0	17,90	17,90
10	17,52	17,52
20	17,16	17,16
30	17,81	17,81
40	16,47	16,47
50	16,13	16,13
60	15,81	15,81
70	15,49	15,49

Se desejamos aplicar a fórmula a um intervalo de temperatura maior, em que a variação de λ seja de forma

$$\lambda_0 (1 + \alpha T + \beta T^2)$$

as equações depois de integradas serão:

$$\log p = A - \frac{B}{T} + C \log T + DT \quad [16]$$

$$\log \tau_1 = -A' + \frac{B'}{T} + C' \log T + D'T \quad [17]$$

De um modo geral, quando fazemos:

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots)$$

as formulas terão os aspetos seguintes, que são os mais gerais:

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT + ET^2 + \dots$$

$$\log \tau_1 = -A' + \frac{B'}{T} + C' \log T + D'T + E'T^2 + \dots$$

Não tivemos oportunidade de verificar estas últimas relações, por não dispormos de dados relativos a pressões superiores a uma atmosfera, para varios líquidos.

Bibliografia.

- (1) Lucatu, Emmanuel. *Compt. rend.* **207**, 1403 (1938).
- (2) Bertoud, A. *Précis de Chimie Physique*, pag. 11 e 112.
- (3) Bruhat, G. *Cours de Thermodynamique*, pag. 199, 274, e 276.
- (4) Boll, M. e Fery, A. *Physique*, II, pag. 126.
- (5) Chappuis e Berget *Leçons de Physique Générale*, I. pagina 613.
- (6) Eucken, A. *Physikalischen Chemie*, pag. 135 e 166.
- (7) Hugel, G. *Bull. soc. chim.* 1495 (1936).
- (8) Witz, A. *Thermodynamique a l'usage des Ingenieurs*, pag. 170 e 181.
- (9) Wohl, A. *Z. physik. Chem.* **87**, 1 (1914) e **99**, 207 (1921).
- (11) Nernst, W. *Traité de Chimie Générale*, pag. 229.
- (11) Calvet, E. *Química General*, I, pag. 68.
- (12) Lautie, R. *Bull. soc. chim. Mem.* 1136 (1936).
- (13) MacDougall, F. H. *Physical Chemistry*, pag. 99 e 290.
- (14) Id. *Ibid.* pag. 82.
- (15) Mee, A. T. *Physical Chemistry*, pag. 271.
- (16) Lewis, D. T. *J. Chem. Soc.* 1061 (1938).

EM TORNO DA AÇÃO ESTROGÊNICA DO CAFESTEROL (*)

Por H. Hauptmann, J. França e L. Bruck Lacerda

Quando o cafesterol foi isolado pela primeira vez, seus descobridores, K. H. Slotta e K. Neisser (1) dirigiram sua atenção à possibilidade de uma ação fisiológica deste interessante composto, que se encontra em quantidade de 1%, aproximadamente, no grão do café. Baseando-se em experiências de Thales Martins, comunicaram eles que 2,5 mg de cafesterol provocariam éstro completo na camondonga castrada. Mais tarde, porém, H. Hauptmann, P. Sawaya e L. B. Lacerda (2), num estudo das propriedades fisiológicas do cafesterol e alguns de seus derivados, não puderam confirmar aquela observação, constatando, ao contrário, que 4 mg de cafesterol não provocaram éstro algum na rata castrada. Este resultado foi confirmado por A. Wettstein, H. Fritzsche, F. Hunziker e K. Miescher (3) que, baseando-se em experiências de E. Tschopp, comunicaram que mesmo com doses de 30 mg de acetato de cafesterol não se observava éstro na rata castrada. Parecia-nos resolvida essa questão, quando, em princípios de Dezembro do ano passado fomos postos a par, pelo Departamento Nacional do Café, de uma afirmação feita por P. N. Chakravorthy, no "Buffalo Meeting da American Chemical Society", realizado a 7 de Setembro de 1942, sobre a ação estrogênica que possuiriam tanto o cafesterol como um seu tetrahydro derivado. Por uma nota prévia, de conteúdo puramente químico, desse autor, (4) julgamos que este último corresponde, embora ainda não puro, ao nosso tetrahydrocafeesterol I, que chamaremos ox-cafestandiol A, adotando a nomenclatura de A. Wettstein e colaboradores, que isolaram esse mesmo produto, com ponto de fusão idêntico ao do nosso. À vista disso, reto-

(*) Apresentado na Sessão Mensal da Secção de S. Paulo da A.Q.B., realizada em 23 de Fevereiro de 1943.

mâmos o assunto. Isso, aliás, se mostrou tanto mais oportuno quanto R. D. de G. Paula, apresentou ao 2.º Congresso da Associação Química do Brasil — (26 a 31 de Janeiro de 1943) — um trabalho (5) em que, baseando-se em experiências de I. Mattoso, afirma que 6,6 mg de sua fração CB 1, pelo seu ponto de fusão analoga ao nosso cafesterol crú, provocam êstro em camandongas castradas.

Quanto ao cafesterol, os resultados dos nossos novos estudos demonstram claramente que, em estado puro, ele não possui ação estrogênica. 30 mg não provocaram êstro algum na rata castrada (Foto n.º 1).

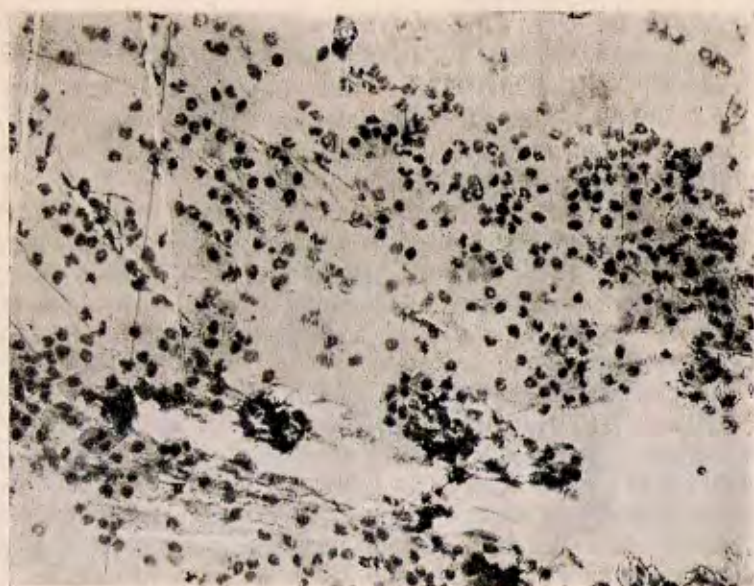
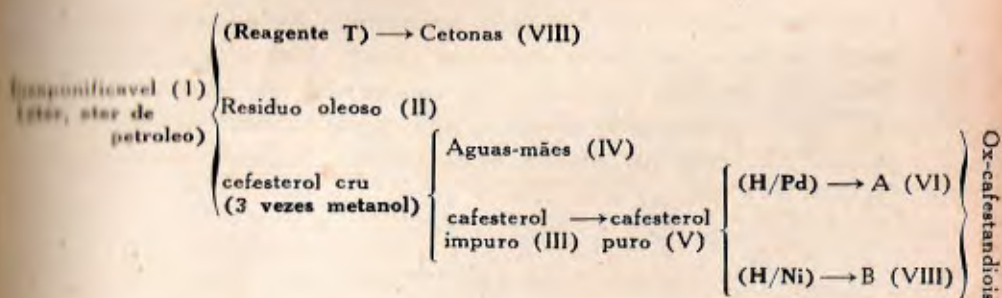


Foto n.º 1 — Esfregaço da mucosa vaginal depois da aplicação de 30 mg de cafesterol.

À vista disso, supuzemos que as divergências entre os diversos autores poderiam ser provocadas por contaminação do cafesterol com outras substâncias de ação estrogênica que o acompanhassem no óleo de café. Por um exame minucioso desse óleo, do seu insaponificável, e das diferentes frações em que dividimos o insaponificável, deveria ser descoberta a substância contaminadora. O esquema n.º 1 mostra a maneira pela qual foi subdividido o insaponificável.



Esquema n.º 1

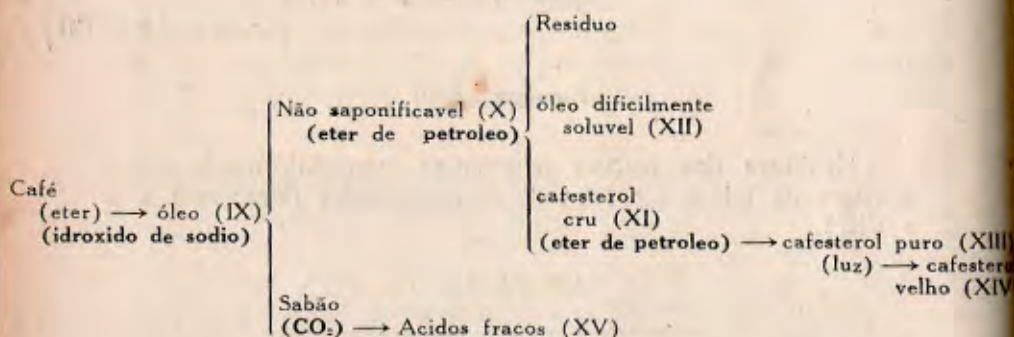
Nenhuma das frações mostrou-se estrogênicamente ativa; constam da tabela n.º 1 as doses empregadas (Frações I a V e VIII).

TABELA N.º 1

Fração	Dose mg	Ação	Contem menos UR/g do que	Fração	Dose mg	Ação	Contem menos UR/g do que
I	90	—	11	IX	2280	—	0,4
II	120	—	8,5	X	100	—	10
III	30	—	33	XI	30	—	33
IV	117	—	8,5	XII	90	—	11
V	30	—	33	XIII	50	M	—
VI	9	—	111	XIV	30	—	33
VII	1	—	1000	XV	100	—	10
VIII	36	—	29	Estrona	0,001	+	1 g = 1000000 UR

O óleo que empregámos para esta série de experiências foi obtido industrialmente, por extração com éter de petróleo, a temperatura relativamente alta. Lembrámo-nos, então, que o cafesterol de Slotta e Neisser foi obtido por extrações do café com éter, e, no intuito de excluir qualquer possível fonte de erro, resolvemos seguir literalmente o método de preparação seguido por esses autores. Nem o óleo assim obtido (veja o esquema n.º 2), nem o seu insaponificável, nem o cafesterol crú ou puro isolados daí, mostraram qualquer ação nas doses indicadas na tabela n.º 1 (frações IX a XIII). O que poderia ter escapado

à isolação seria uma substância fracamente ácida, talvez com função fenólica, que ficaria junto aos sabões, durante a extração. Tratámos, por isso, a solução dos sabões com gás carbônico e extraímos o precipitado formado, que deveria conter tal substância; não pudemos provar nesse extrato qualquer atividade (fração XV) (esquema n.º 2).



Esquema n.º 2

Como última causa que nos ocorreu, imaginámos que durante as transformações que o cafesterol sofre, quando exposto ao ar, e, especialmente, à luz, se formasse um produto ativo. (fração XIV). A experiência fisiológica demonstrou, porém, que tal não acontece.

Ao comparar os métodos empregados pelos diversos autores, notámos que os resultados positivos, onde isso nos chegou ao conhecimento, foram obtidos com camundongas, ao passo que as experiências de A. Wettstein e colaboradores e as nossas foram executadas em ratas. É sabido que as camundongas apresentam o estro quando injetadas com quantidades de estrona de cinco a dez vezes menores do que as necessárias às ratas (6). Foi por isso que resolvemos também experimentar as nossas frações mais importantes em camundongas, mas nem o insaponificavel, nem o cafesterol cru ou puro, nas doses indicadas na tabela n.º 2, mostraram qualquer atividade estrogênica, pelo ensaio do esfregaço da mucosa vaginal. Também não causaram aumento do peso do útero, apesar de ser este ensaio muito menos específico.

TABELA N.º 2

SUBSTÂNCIAS	Dose mg	Peso uterino médio		Esfregaços vaginais
		fresco	fixado	
Óleo de sésamo ...	—	12	6	negativos
Não saponificável ..	15	M	—	—
Não saponificável ..	5	8	3	negativos
Cafesterol crú	2	10	3	negativos
Cafesterol puro ...	5	12,4	3,8	negativos
Cafesterol velho ..	5,1	10,4	2,4	negativos
Estrona	0,002 (*)	49	19	positivos

(*) Não foi constatada a dose mínima ativa nesta série de experiências.

Resta ainda a questão da atividade do tetrahidroproduto. Examinámos ambos os ox-cafestandiois (7) e não encontrámos neles a procurada atividade, nas doses indicadas na tabela n.º 1 (frações VI e VII).

Para se poder fazer uma idéia de quão grandes foram as doses que empregámos, comparamo-las com a mínima dose ativa de estrona. Sob as condições das experiências feitas em ratas, a dose mínima que, com segurança provoca estro, é de 1 γ de estrona. (foto n.º 2). Isto quer dizer que 1 g de estrona contém 1000000 de unidades-rata. Se as doses constantes da tabela n.º 1 fossem ativas, 1 g de cada preparado conteria o número de unidades-rata indicado na última coluna dessa tabela. Como, porém, não mostraram atividade alguma, podemos afirmar com toda a segurança que cada preparado só pôde conter menos unidades-rata do que aquele número indicado.

Todos os autores concordam em que o cafesterol mostra toxidez quando aplicado em doses altas. Também nós observámos isso. O não saponificável é tóxico em doses acima de 100 mg e o próprio cafesterol, em doses de 50 mg. Estas observações marcaram o limite para as quantidades aplicáveis.

Das nossas observações aqui comunicadas fica patente que nem o cafesterol puro, nem seus tetrahidroderivados, nem tampouco o insaponificável ou qualquer de suas frações nem o pró-



Foto n.º 2 — Esfregaço da mucosa vaginal da rata depois de aplicar a dose de 1 g de estrona.

prio óleo de café mostram atividade estrogênica nas doses empregadas, que, aliás, são bastante altas, em comparação com as doses ativas de estrona.

Desde que H. Hauptmann e J. França (8) e, independentemente, A. Wettstein e colaboradores (9) provaram a existência de um anel de oxigênio na molécula do cafesterol, sabemos que nela existe um elemento de construção que não foi até hoje observado em nenhum composto com atividade estrogênica. Para decidir-se se no futuro o cafesterol poderá servir como matéria prima à preparação de substâncias com ação estrogênica ou de outros hormônios, é indispensável conhecer-se melhor a constituição do mesmo. As observações de A. Wettstein e colaboradores (10) e as nossas (9), todavia, diminuem as esperanças que se possam ter nutrido neste sentido, uma vez que ficou pouco provável tratar-se de um esterol.

As experiências em ratas foram executadas pelo Sr. Diretor Koch-Weser, nos Laboratórios das Indústrias Farmaceuticas Endoquímicas S/A. (diretor Prof. Dr. K. H. Slotta); as em camundongas, pelo Prof. Dr. José Ribeiro do Valle, do Instituto Bu-

tantã. A todos eles consignamos aqui os nossos mais sinceros agradecimentos.

Ao Departamento Nacional do Café, na pessoa do seu D.D. presidente, Dr. Jayme F. Guedes, agradecemos o auxílio financeiro prestado aos nossos trabalhos.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das substâncias. — As frações I a VII foram obtidas seguindo o método de J. França (7), as frações IX e XIV segundo Slotta e Neisser (1). Para a obtenção da fração cetônica (VIII) tratámos 10 g de não saponificável com 3 g de reagente T, segundo A. Girard (10), obtendo assim 150 mg de cetonas. Para a obtenção da fração XI deixámos passar gás carbônico pela solução dos sabões, após sua extração com éter. Quando a solução se tornou neutra, foi submetida a uma nova extração com éter; seco o extrato com sulfato de sódio e evaporado o éter, obteve-se a fração XV. Os tetrahidroprodutos foram preparados como vem indicado no trabalho de J. França (7).

Preparação das soluções fisiológicas. — As quantidades pesadas das substâncias foram dissolvidas em alguns cm³ de álcool absoluto, e, depois de juntada a quantidade necessária de óleo de sésamo, evaporou-se o álcool em banho maria, passando-se, pela solução, uma corrente de gás carbônico.

Experiências em ratas (11). — Para cada preparado empregou-se uma série de cinco ratas, cada uma das quais recebeu a dose indicada na Tabela n.º 1 dissolvida em 3 cm³ de óleo de sésamo e subdividido em seis porções iguais. No primeiro dia se fizeram tres, no segundo duas e no terceiro uma injeção, controlando-se o esfregaço da mucosa vaginal 92, 96 e 100 horas após a primeira injeção.

Experiências em camundongas. — As soluções das substâncias em óleo de sésamo foram injetadas subcutaneamente durante 4 dias, em doses de 0,1 a 0,5 cm³ em cada dia; no sexto dia, os animais foram autopsiados, e pesados os cornos uterinos (12) em balança de torsão, antes e depois da fixação em Bouin durante 24 horas. Foram também feitos os esfregaços vaginais no início, no meio e no fim do tratamento. Para controle, foram também injetados solução de estrona e óleo de sésamo puro.

Bibliografia:

- (1) K. H. Slotta e K. Neisser — *Memórias do Instituto Butantã*, **11**, 71 (1937) — *Ber.* **71**, 1991, 2342 (1938).
 - (2) H. Hauptmann, P. Sawaya e L. B. Lacerda — *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. Química n.º 1*, 181 (1942).
O trabalho estava pronto em 1941, tendo sido retardada a sua publicação por causas estranhas ao assunto.
 - (3) A. Wettstein, H. Fritzsche, F. Hunziker e K. Miescher. *Helv. Chim. Acta.* **24**, 332 E (1941).
 - (4) P. N. Chakravorthy e M. M. Wesner. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2235 (1942).
 - (5) R. D. de G. Paula — *Estes anais*, no prélo.
 - (6) C. Bromskov. *Die Methoden der Hormonforschung II*, 120 e segs.
 - (7) J. França — *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo — Química n.º 1*, 141 (1942).
 - (8) H. Hauptmann e J. França — *J. Am. Chem. Soc.* no prélo.
 - (9) A. Wettstein e K. Miescher. — *Helv. Chim. Acta.* **25**, 718 (1942).
 - (10) A. Girard e G. Sandulesco — *Helv. Chim. Acta* **19k**, 1095 (1936).
 - (11) E. Allen e E. Doisy — *J. Am. Med. Ass.* **81**, 819 (1923),
Am. J. Physiol. **68**, (1924); **69**, 577 (1924).
B. Zondek — *Klin. Wochsch.* **8**, 2229 (1929).
vide J. Pereira — *O Hospital* **12**, n.º 3.
 - (12) E. Buldring e J. H. Burn — *J. Physiol.* **85**, 320 (1935).
-

**AÇÃO DOS EXTRATOS ANTITÓXICOS DO FÍGADO SOBRE O TEOR
EM GLUTATIONIO HEPÁTICO NAS INTOXICAÇÕES
EXPERIMENTAIS (*)**

Por Gilberto G. Villela

A proteção obtida pelos extratos hepáticos antitóxicos sobre diversas intoxicações experimentais já foi por nós demonstrada amplamente em trabalhos anteriores (1) (2) (3). Na presente nota procuramos estudar a ação desses extratos sobre o teor em substâncias redutoras do fígado expressas em glutatio-nio total.

A ação antitóxica do glutatio-nio, que é o composto sulfidri-lado mais importante dos tecidos, foi posta em evidência desde os trabalhos de Voegtlin e seus colaboradores. Na defeza quí-mica do organismo, o glutatio-nio constitue um elemento de maior importância. Thompson e Voegtlin chamaram a atenção para o papel desintoxicante deste tripeptídeo sobre numerosas substân-cias agressoras tais como o arsenico, o cobre, o cianeto de sódio, o azul de metileno, etc. (4). A toxidez dos arsenicais (As_2O_3) é diminuída e mesmo abolida pela injeção de glutatio-nio crista-lizado na proporção de 10 moléculas de GSH para 1 molécula de arsenico (Rosenthal e Voegtlin) (5). Na hepatite pelo arse-niato de sódio, o teor em glutatio-nio do fígado diminue acentua-damente, conforme verificaram Binet, Weller e Goulard (6). Da mesma forma, a intoxicação pelo cloroformio causa uma baixa deste tripeptídeo no fígado (Gersholowitz e Gampbell, Binet e Weller). Pela injeção de neoarsfenamina em ratos (250 mg/kg) Brown e Kolmer conseguiram também a queda do GSH do fi-gado e de outros órgãos (7).

O fígado sendo o órgão mais rico em glutatio-nio e sendo também um dos mais atingidos nas intoxicações experimentais,

(*) Apresentado à Divisão de Química Biológica, no 2.º Congresso da A.Q.B., realizado em Curitiba, de 26 a 31 de Janeiro de 1943.

torna-se portanto o órgão de escolha para o estudo quantitativo do grão de intoxicação.

Em nossas experiências empregamos de preferência o camondongo, por ser este o animal de experiência em nossos estudos sobre a ação dos extratos antitóxicos.

O teor em glutathionio total (GT) foi estabelecido primeiro em animais normais ou submetidos a jejum de 12 horas. A diminuição que se opera pelo jejum é pequena como também observaram Binet e Weller para o coelho e o rato. Preferimos, por isso, englobar todas as médias normais porque as variações se mantêm proporcionais no jejum e fora dele nos animais intoxicados.

A técnica de determinação empregada foi simplificada, sendo dosados os redutores totais expressos em GT. As variações das duas frações reduzida e oxidada do glutathionio será objeto de novas investigações.

A técnica da dosagem é a que segue:

O animal é sacrificado depois de anestesiado rapidamente com éter e o fígado retirado cuidadosamente. Este órgão é limpo de suas aderências e livre da vesícula biliar, enxuto em papel de filtro para a retirada do sangue e pesado. Estas operações duram perto de 5 minutos. O tecido hepático é então bem triturado em gral de porcelana em presença ácido tricloracético de 10% (5 cm³).

Fazem-se mais duas extrações com 2,5 cm³ cada uma, filtrando-se e lavando-se o filtro com os líquidos de extração. O volume é completado para 10 cm³ com a mesma solução de ácido tricloracético. Tomam-se 2 cm³ do filtrado em balão de Erlenmeyer de 20 cm³ e juntam-se 2 cm³ de ácido sulfúrico 2N e mais 1 cm³ de solução de iodeto de potássio 0,01 N, empregando-se a goma de amido como indicador interno. O aparecimento da cor azul persistente indica o final da reação. O volume gasto de iodato é multiplicado por 5 e pelo fator que representa o valor em glutathionio da solução de iodato. O título do iodato foi determinado com uma solução de glutathionio contendo 200 mg em 100 cm³ de solução contendo 5 cm³ de ácido sulfúrico 2N.

O resultado foi referido a cada fígado e a 100 g de tecido hepático, calculado pelo peso de cada fígado.

Nos animais normais encontramos para cada fígado os valores médios de 2 a 2,5 mg de GT e de 200 a 280 mg para 100 g de tecido.

A intoxicação aguda pelo neo-arsenobenzol, neo-arsolan ou pelo arsolan determina uma baixa acentuada dos valores em GT

do fígado, sobretudo quando a dose se aproxima da dose mortal. O tetracloreto de carbono mesmo em doses não mortais é capaz de fazer decrescer o GT de 40 a 50% do normal. As doses do extrato antitóxico que protegem os animais de 60 a 70% da dose mortal são por si suficientes para manter o nível do glutathionio hepático. Embora exista uma certa proporcionalidade entre a dose do tóxico e a diminuição do GT, não nos foi por enquanto possível estabelecer uma relação definitiva.

Para cada lote de animais tornou-se mister determinar a percentagem de morte e o valor do extrato, dada a variabilidade na resistência natural dos animais ao tóxico.

Na tabela I resumimos os resultados por nós obtidos pela intoxicação com o tetracloreto de carbono injetado subcutaneamente. E' interessante notar-se que o extrato elevou o GT mesmo quando a dose tóxica é dupla.

TABELA I

TÓXICO	Dose cm ³	GT em mg para 100 g de fígado		Média GT em mg por fígado	N.º de animais
		Variações	Média		
Tetracloreto de carbono	0,05	93 — 169	139	1,46	10
Tetracloreto de carbono	0,1	98 — 124	110	1,00	10
Tetracloreto de carbono + extrato antitóxico	0,1 0,2	86 — 135	122	1,12	10
Tetracloreto de carbono + extrato antitóxico	0,2 0,4				
Normais	—	169 — 256	216	2,32	15

No que respeita à intoxicação pelo arsenico (néo-arsenobenzóis) os resultados são também muito nítidos e o extrato antitóxico que protege contra o tóxico faz igualmente elevar o GT do fígado. E' o que resumimos na tabela II.

Como os resultados com o néo-arsenobenzol (914 Bayer), o néo-arsolan (Instituto Bacteriológico do Chile) ou o oxiarsolan (chileno) são perfeitamente comparáveis levando-se em conta as doses, resolvemos juntá-los numa mesma tabela.

TABELA II

TÓXICO	Dose mg	GT em mg para 100 g de fígado		GT em mg por fígado	N.º de animais
		Variações	Média		
Neo-arsenobenzol . . .	6	178 — 221	206	1,78	10
Neo-arsolan	5	211 — 259	204	1,75	12
Neo-arsolan	2	218 — 300	251	1,78	10
Neo-arsolan + extra- to tóxico	5 0,4 cm ³	197 — 266	229	2,55	20
Normais testemunhas	—	214 — 401	283	2,20	20

O emprego de um extrato mais ativo protege o fígado da queda do GT mesmo quando a dose do tóxico é elevada como se depreende da experiência abaixo.

TABELA III

TÓXICO	Dose	GT em mg/ por fígado	GT em mg para 100 g
Oxiarsolan	12 mg	1,12 — 1,17	120 — 131
Oxiarsolan + extrato antitóxico . . .	{ 12 mg 0,4 cm ³	2,26 — 2,85	220 — 304

A dose de 12 mg de oxiarsolan é uma dose que mata de 90 a 100% dos animais.

Foi por isso necessário sacrificar alguns animais antes de completar o prazo de morte. Em todos os casos as análises foram sempre feitas 12 horas depois da injeção do tóxico, tanto para o tetracloreto de carbono como para os arsenicais.

Conforme mostram as tabelas acima, as variações são mais nítidas quando se considera o GT para cada fígado e não para 100 g de fígado, porque os tóxicos fazem baixar o peso do órgão e por conseguinte aumentam o GT quando se faz o cálculo em percentagem.

Não se sabe ainda qual seja o mecanismo pelo qual o glutathionio impede a intoxicação. Embora se tenha aventado a hipótese de uma combinação direta entre o grupo SH do glutatio-

nio e a substância tóxica, o mecanismo antitóxico deve ser muito mais complexo e variado (8). Igualmente não está demonstrado que o tripeptídeo liberte glicina, ácido glutâmico e cisteína para fins de neutralização dos tóxicos como supõe Waelsch. Da mesma forma o aumento do GT no fígado do animal injetado não se deve à presença de glutathionio no extrato, visto que a quantidade injetada do extrato contém cerca de 0,12 mg de GSH e o aumento observado no fígado é consideravelmente maior.

Conclusões

As intoxicações experimentais pelo tetracloreto de carbono e pelos arsenobenzóis em camundongos, determinam baixa sensível no teor de glutathionio total do fígado. O emprego de extratos antitóxicos de fígado, preparados conforme a técnica por nós descrita em trabalhos anteriores, protege os animais das intoxicações e causa a normalização do conteúdo em GT do fígado dos animais injetados.

Bibliografia:

- (1) Villela, G. G. — *Hospital* **21** (2) 201 (1942).
 - (2) Villela, G. G. — *Acta Med.* **9** (3) 85 (1942).
 - (3) Villela, G. G. — *Rev. Brasil. Biol.* **2** (3) 365 (1942).
 - (4) Thompson, J. W. e Voegtlin, C. — *J. Biol. Chem.* **70**, 739 (1926).
 - (5) Rosenthal, S. M. e Voegtlin, C. — *J. Pharmacol.* **39**, 347 (1930).
 - (6) Binet, L., Weller, G. e Goulart, H. — *Presse Med.* **75**, 1323 (1937).
 - (7) Brown, H. e Kolmer, J. A. — *J. Pharmacol.* **35**, 417 (1929).
 - (8) Harrow, B. e Sherwin, C. — *Ann. Rev. Biochem.* **4**, 275 (1935).
-

O TOPÁZIO DA MINA INHANDJARA. AS POSSIBILIDADES DE SEU
APROVEITAMENTO EM REFRAATÓRIOS AO CALOR (*)

Por Frederico B. Angeleri

Descoberta em fevereiro de 1941, pelos técnicos do Instituto Geográfico e Geológico do Estado de São Paulo, a jazida de volframita de Itupeva, nas cercanias de Jundiá, nela também foi encontrado topázio, impregnando a rocha matriz, alcançando um teor médio de 2%.

O Instituto Geográfico e Geológico ao qual foi atribuída a supervisão dos estudos e exploração da referida mina, encaminhou, em Dezembro de 1941, ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, uma amostra de topázio, afim de que fossem procedidos estudos sobre as propriedades abrasivas (**). Dêse mineral, aplicação industrial que, no momento, se afigurava como a mais provável.

A interessante composição química do topázio calcinado chamou, desde logo, a nossa atenção para as possibilidades de emprego desse material como refratário (***). Alguns ensaios preliminares com o minério bruto foram achados tão interessantes, que foi estabelecido um plano de pesquisa, visando o aproveitamento do mineral em questão sob dois aspectos: a) para refratários de alto teor de alumina e b) dos sub-produtos resultantes da calcinação (compostos de fluor).

(*) Apresentado à Divisão de Química Tecnológica no 2.º Congresso da A.Q.B., realizado em Curitiba, de 26 a 31 de Janeiro de 1943.

(**) Algumas tentativas realizadas por uma indústria paulista de abrasivos não deram, ao que se alega, bons resultados, atribuindo-se o defeito à falta de tenacidade do material em apreço.

(***) É preciso assinalar que a possibilidade de emprego do topázio como refratário já havia sido encarada teoricamente por alguns autores. Vejam-se, por exemplo: F. H. Riddle — "The possibility of andalusite as a refractory" (1931) e "Symposium on the physical chemistry of the alumina-silica refractories", J. Am. Ceram. Soc. 16, 54 (1933).

Verificou-se, posteriormente, realizando uma busca bibliográfica, que alguns trabalhos originais haviam sido publicados recentemente na América do Norte, sobre esse assunto, em consequência da descoberta da mina de topázio de Brewer Mine, em South Carolina, ocorrida em 1937 (1), (2), (3) e (4).

Localização, ocorrência e condições de extração da mina Inhandjara

A área mineralizada atualmente em atividade dista 2,5 km da estação de Itupeva (ramal Ituana), município de Jundiá e se acha localizada na Fazenda Inhandjara, à margem direita do rio Jundiá. Apenas a volframita está sendo explorada no momento, realizando-se a extração a céu aberto e em galerias. O minério é concentrado por processos gravimétricos até um teor médio de 70% de óxido de tungstênio (WO_3), sendo assim exportado.

O topázio acha-se juntamente com a volframita, cassiterita, blenda, molibdenita, pirita, etc. em filões de quartzo, encaixotados em rochas gneissicas, pertencentes à formação arqueana. Geneticamente, relacionam-se estes filões com o magma ácido formador do conhecido granito de Itú. O topázio, porém, não ocorre apenas na massa filonal, como também nas rochas encaixotantes.

O filão principal aflora numa extensão de 300 metros com uma possança média de 1 metro e com uma profundidade (já verificada por sondagens) da ordem de 35 metros. Além desse filão conhecem-se mais três dispostos paralelamente e equidistando entre si de 50 metros aproximadamente.

Nos filões, o topázio se apresenta em cristais de tamanho variável, que chegam às vezes, segundo o eixo, a atingir 15 cm; nas rochas encaixotantes assume os característicos das rochas conhecidas por "Greisen" ou ialomito e é, em média, de muito menor porte do que aquele ocorrente na massa filonal. Nestas, todavia, ocorre em proporção muito mais elevada, chegando a alcançar valores da ordem de 40% em alguns pontos.

Se bem que as pesquisas sistemáticas estejam ainda em início, é de se presumir que as reservas de topázio atinjam vários milhares de toneladas. O aproveitamento do minério das rochas encaixotantes dependerá de seu eventual valor econômico.

Propriedades petrográficas e óticas do topázio nacional

Os cristais de topázio da massa filonal apresentam-se geralmente com um tom avermelhado; numerosos mostram-se periféricamente impregnados de outros minérios como o quartzo, volframita, cassiterita, etc. A estrutura dos fragmentos impregna-

dos é, de modo geral, muito mais porosa do que aquela dos cristais mais puros, efeito este que ressalta mormente após a cozedura. Contudo, a refratariedade não é muito afetada por essa contaminação.

Pode-se considerar o topázio como pertencendo aos minerais do grupo da silimanita.

São os seguintes alguns dos característicos mais importantes do topázio de Itupeva:

Composição química teórica .	$[(Al F)O]_2 \cdot SiO_2$
Sistema cristalino	Ortorômbico
Caráter ótico	Positivo
Clivagem	Perfeita
Peso específico real	3,56 g/cm ³
Dureza (Mohs)	7 a 8

Os resultados da análise química abaixo transcritos, foram obtidos com uma amostra média de cerca de 30 kg de topázio de Itupeva.

SiO ₂	32,8%
Al ₂ O ₃	53,2%
TiO ₂	0,2%
Fe ₂ O ₃	2,2%
F	18,0%

Algumas análises efetuadas sobre diferentes lotes revelaram pequenas variações na composição, mais acentuadas no caso do ferro, cujo teor oscilou entre 2 e 4,5%.

Comportamento ao calor

A refratariedade ou temperatura de fusão dos cristais mais puros do topázio de Itupeva é da ordem de 1.880°C. Nos cristais fortemente impregnados é de 1.820°C aproximadamente.

A variação do peso específico real do topázio nacional após calcinação é a seguinte:

Temperatura de calcinação °C	Peso específico real (g/cm ³)
20°	3,56
500°	3,53
1050°	3,39
1300°	3,14
1450°	3,14

A temperatura de franca decomposição do material parece residir ao redor de 1.100°C. A 1.300°C observa-se uma decomposição quasi completa. Pôde-se observar durante os ensaios que a decomposição do material também é afetada pelo tempo de cozedura e pela granulometria. Com efeito, em calcinação a 1.030°C, cristais puros e grandes acusaram uma perda em pêso de cêrca de 0,5%, enquanto que a mesma se elevou a mais de 3% para o material pulverizado. A temperatura de decomposição do minério deve provavelmente tambem ser influenciada pelas impurezas presentes.

A côr do minério torna-se acentuadamente mais escura pela ação do calor: vermelho carregado em presença de atmosfera oxidante e marrão escuro em atmosfera redutora.

Em atmosfera oxidante, entretanto, depois da eliminação do fluor, a côr passa a branco amarelado. Os cristais impregnados, caracterizam-se não só pela maior porosidade como tambem pelo tom escuro.

A dureza não sofre praticamente alteração pela ação da cozedura e a moagem do minério, tanto no estado cru como no cozido, se processa com relativa facilidade.

A porosidade cresce, entretanto, por efeito do aumento de volume. Grosso modo, varia a porosidade no material cru de 0,3 a 7% e no material calcinado a altas temperaturas, de 10 a 20%.

Depois da calcinação a 1.480°C a composição de uma amostra média do topázio de Itupeva era a seguinte:

SiO ₂	25,2%
Al ₂ O ₃	71,3%
TiO ₂	0,2%
Fe ₂ O ₃	2,9%
F	não determinado

Ensaio de preparação de massas refratárias

Para os ensaios em apreço partiu-se de material calcinado a 1480°C.

Foi preparado um número consideravel de corpos de próva em que se variou a granulometria, o teôr de argila e a prensagem. A temperatura de cozedura foi de 1480°C para todos os casos.

Os corpos de prova preparados foram cilindros com 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura.

Uma argila plástica, com um teor aproximado de alumina de 40 %, depois de calcinada, foi o único agente de ligação

empregado. Essa argila entrou em proporções de 5 a 40 % nas massas, de forma que o teor total de alumina nas mesmas, oscilou entre 58 e 70 %.

Tres misturas puderam ser submetidas, até o momento, a ensaio. Os resultados desses ensaios encontram-se enfileirados na tabela seguinte:

Composição da massa	60 % topázio 40 % argila	80 % topázio 20 % argila	95 % topázio 5 % argila
Prensagem (kg/cm ²) ..	300	300	300
Temperatura de cozedu- ra (°C)	1480°	1480°	1480°
Pêso específico aparente (g/cm ³)	2,12	2,10	2,03
Porosidade (% em vo- lume)	32,5	33,1	35,4
Refratariedade sob carga (2 kg/cm ²):			
Início de deformação (°C)	1500°	1490°	1560°
Ruptura brusca	1650°	1590°	não verificada até 1650°, temperatura máxima alcançada.

E' muito provavel que o esmagamento brusco verificado em dois casos possa ser corrigido ou alterado com o uso de uma argila mais apropriada, assim como a porosidade que se manteve, em média, relativamente elevada.

Sumario

O minério de topázio de Itupeva, em virtude do consideravel volume de sua ocorrência e do alto teor de alumina (depois da eliminação do fluor sobretudo) e baixa percentagens de impurezas, é um material que pode ter vasto campo de aplicação na indústria cerâmica.

Alguns dos resultados conseguidos no ensaio de massas refratárias são de molde a encorajar futuras pesquisas neste sentido.

O apreciável teor de fluor, cuja eliminação se torna necessária para a aplicação desse minério em produtos cerâmicos, tem um possível aproveitamento industrial (*).

Ao Dr. Jesuino Felicissimo do Instituto Geográfico e Geológico, que nos forneceu as informações relativas a parte geológica deste trabalho, consignamos aqui nossos sinceros agradecimentos.

Bibliografia:

- (1) Pardee, J. T., Glass, J. J. e Stevens, R. E. *Am. Mineral.* **22**, 1058 (1937).
- (2) Bradley, R. S., Schroeder, F. W. e Keller, W. D. *J. Am. Ceram.* **23**, 265 (1940).
- (3) Stuckey, J. L. e Amerol, J. J. *Am. Ceram. Soc.* **24**, 77 (1941).
- (4) Burgess, B. C. *Bull. Am. Ceram. Soc.* **21**, 135 (1942).

(*) O fluor no topázio da mina Inhandjara. As possibilidades de seu aproveitamento industrial, por Luciano Barzaghi e Frederico B. Angeleri. Trabalho apresentado ao 2.º Congresso da Associação Química do Brasil, realizado em Curitiba, de 26 a 31 de Janeiro de 1943 a ser publicado nestes ANAIS.

O EMPREGO DE TERPENOS DE ÓLEOS CÍTRICOS COMO SOLVENTES

Por Waldemar Raoul

As matérias primas estrangeiras, de que ainda precisamos no nosso parque industrial, estão sujeitas, como é natural, às restrições impostas pela guerra. Os dissolventes, de modo particular a essencia de terebintina, cada vez mais se mostram deficientes para as nossas necessidades industriais. E as quantidades disponíveis só podem ser adquiridas em condições especiais e não raro por preços elevados.

Cumpria, então, que se procurasse, dentro de nossos próprios recursos, uma solução para o caso. Os estudos que empreendemos, e de que a seguir damos o resultado, não visam sem dúvida resolver o problema; apenas representam uma contribuição ou um ponto de partida para trabalhos mais completos.

No Instituto Nacional de Tecnologia, procuramos encaminhar o assunto, estudando diversos produtos.

Dentre todos o que mais se assemelha à essencia de terebintina foi uma mistura de compostos orgânicos quimicamente conhecida como terpenos, do grupo dos hidrocarbonetos, tendo por fórmula bruta $C_{10}H_{16}$.

Durante muito tempo a constituição destes compostos, como também as suas principais propriedades, eram desconhecidas. Atualmente estão completamente elucidadas, graças aos trabalhos de Wallack e outros. Encontram-se na natureza fazendo parte da constituição de certos óleos essenciais, principalmente daqueles extraídos dos frutos cítricos. São justamente os terpenos extraídos dos óleos essenciais cítricos que estudamos e que constituem o assunto deste trabalho. O óleo essencial da casca de laranja, o mais rico de terpenos pode constituir, no momento, a principal matéria prima para a sua obtenção.

O óleo essencial concentrado, proveniente da desterpenação, é de natureza estavel não suscetível de ter alteradas as propriedades aromatizantes. A desterpenação do óleo pode ser total ou parcial, e, em ambos os casos, os produtos obtidos tem aplicação industrial. Os terpenos resultantes como sub-produtos poderão suprir o nosso mercado de dissolvente substituto da essencia de terebintina. Conforme veremos mais adiante pelos resultados da sua análise, poderíamos denominar este dissolvente, "terebintina de laranja". Sem duvida, a ausencia de terebintina não é obtida dos frutos cítricos e sim das coníferas. O seu principal constituinte é, no entretanto, um terpeno.

Tendo em vista a sua aplicação como solvente na indústria de tintas e vernizes, em substituição à essencia de terebintina, fizemos um estudo comparativo das suas constantes, empregando quasi que totalmente os métodos analíticos aconselhados por Henry A. Gardner (*Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 1939), e por I. G. *Farbenindustrie*.

Na análise determinamos as seguintes constantes:

- 1) Aparência
- 2) Côr
- 3) Cheiro
- 4) Densidade
- 5) Índice de refração
- 6) Poder rotatório
- 7) Limite de ebulição
- 8) Taxa de evaporação
- 9) Ponto de fulgor
- 10) Resíduo a 100°C.
- 11) Polimerização

Para as sete primeiras determinações empregamos os processos comuns.

Taxa de evaporação — Em um papel de filtro de espessura uniforme (n.º 598 *Schleicher & Schüll*) coloca-se 0,5 cm³ do solvente, determinando-se, então, o tempo exigido para a completa evaporação.

Toma-se como unidade o tempo necessário para a evaporação do éter etílico, de maneira que os números mencionados representem a relação entre os dois tempos.

Polimerização — Colocam-se 20 cm³ de ácido sulfúrico 38N (equivalente a 100,92% de H₂SO₄), em um frasco de Babcock, graduado e resfria-se com gelo.

Adicionam-se, então, vagarosamente com uma pipeta 5 cm³ do solvente, tendo-se o cuidado de que a temperatura seja no máximo de

60°C. Quando cessar o desenvolvimento de calor, coloca-se o frasco em banho-maria, mantendo-se a temperatura a 60-65°C durante 10 minutos.

Misturando-se bem o conteúdo do frasco, agita-se este vigorosamente durante meio minuto, seis vezes seguidamente, sem estar arrolhado. Resfria-se até a temperatura ambiente, enche-se o frasco com ácido sulfúrico concentrado até que a parte não polimerizada alcance a graduação do frasco.

Centrifuga-se durante 4 ou 5 minutos com uma velocidade de 1.200 R. P. M. ou durante 15 minutos a 900 R. P. M., ou então, deixa-se em repouso durante 12 horas. Calcula-se, em seguida, a percentagem de óleo não polimerizado, observando-se a consistência, e a côr, determinando-se o índice de refração a 20°C.

Estudamos a sua solubilidade em diversos dissolventes como também a sua ação sobre a cera de carnaúba, a de licurí, sobre óleos vegetais secativos, etc.

Nos quadros 1 e 2 damos as constantes da essencia de terebintina mencionadas por Gardner e as de diversas misturas de terpenos, obfidias nesta Divisão.

QUADRO N.º 1 — ESSENCIA DE TEREBINTINA

Aparências: Clara, livre de substâncias em suspensão e água.

Côr: Ligeiramente amarelada ou incolor.

Cheiro: Suavemente aromático.

	LLL-T-791a		LLL-T-792	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
Densidade 15,5 C.	0,875	0,860	0,875	0,860
Índice de refração (nD) a 20°C	1,478	1,465	1,483	1,463
Resíduo depois da polimerização com H ₂ SO ₄ 38N, volume (por cento)	2,0		2,0	
(Este resíduo deve ser viscoso e de côr escura).				
Ponto de ebulição inicial a 760 mm de pressão	160°C	150°C	157°C	150°C
Distilado abaixo de 170°C a 760 mm de pressão (por cento)	—	90	—	90

QUADRO N.º 2 — MISTURA DE TERPENOS CÍTRICOS

Aparência: Clara, livre de substâncias em suspensão e água.

Côr: Ligeiramente amarelada ou incolor.

Cheiro: Característico do óleo essencial de laranja.

	1	2	3	4	5	6
Densidade a 15°,5C	0,8461	0,8477	0,8473	0,8478	0,8460	0,8512
Índice de refração (nD) a 20°C. . .	1,4717	1,4707	1,4709	1,4715	1,4707	1,4717
Resíduo depois da polimerização c/ H ₂ SO ₄ 38N, volu- me (por cento).	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Na determinação do ponto de ebulição inicial, observamos que a ebulição começa entre 50-55°C, porém rapidamente a temperatura se eleva até 175°C e conforme veremos adiante, a maioria das misturas de terpenos cítricos destila até este ponto.

Comparando com as constantes da essencia de terebintina aconselhadas por Gardner, vemos que existem pequenas diferenças em algumas determinações, enquanto que em outras se tornam mais acentuadas.

Pelo que observaremos depois, as suas qualidades como dissolvente na indústria de tintas e vernizes são praticamente idênticas às da essencia de terebintina.

QUADRO N.º 3 — CONSTANTES DOS TERPENOS CÍTRICOS

	1	2	3	4	5	6
Poder rotatório (100 mm) .	+99°,00	+97°,76	+97°,44	+98°,68	+98°,63	+97°,63
Límite de ebulição	55—177°C	55—177°C	55—177°C	55—177°C	55—177°C	55—177°C
Taxa de evaporação	60,0	60,0	59,5	59,7	60,0	59,9
Ponto de fulgor	55°C	55°C	55°C	56°C	56°C	56°C
Resíduo a 100° C.	0,17 %	0,18 %	0,18 %	0,17 %	0,18 %	0,17 %

QUADRO N.º 4 — SOLUBILIDADE DOS TERPENOS CÍTRICOS

	1	2	3	4	5	6
No alcool em todas as proporções	Completa	Completa	Completa	Completa	Completa	Completa
No éter etílico em todas as proporções	”	”	”	”	”	”
No sulfeto de carbono em todas as proporções	”	”	”	”	”	”
No éter de petróleo em todas as proporções.	”	”	”	”	”	”
No benzol em todas as proporções	”	”	”	”	”	”
No toluol em todas as proporções	”	”	”	”	”	”

Estas misturas de terpenos são ótimos solventes do fósforo, do enxofre, dos óleos vegetais secativos e não secativos, da cera de licuri, da cera de carnaúba, da borracha, etc.

Submetendo-se as diversas misturas de terpenos a uma destilação fracionada com coluna retificadora, obtivemos os seguintes resultados:

QUADRO N.º 5

	1	2	3	4	5	6
Até 175°C ..	4,5 %	9,0 %	3,7 %	5,0 %	7,5 %	7,0 %
175-176°C ..	81,0 %	80,0 %	79,0 %	75,0 %	78,0 %	81,0 %
176-180°C ..	14,5 %	11,0 %	17,3 %	20,0 %	14,5 %	12,0 %

As constantes destas frações são as seguintes:

1) Até 175°C.

QUADRO N.º 6

	1	2	3	4	5	6
Densidade a 15°C	0,8420	0,8430	0,8435	0,8416	0,8430	0,8420
Índice de refração a 20°C. . .	1,4721	1,4724	1,4800	1,4730	1,4750	1,4720
Poder rotatorio (100 mm). . . .	+ 92,00	+ 93,04	+ 93,00	+ 92,70	+ 93,00	+ 92,60

2) 175-176°C.

QUADRO N.º 7

	1	2	3	4	5	6
Densidade a 15°C	0,8486	0,8471	0,8480	0,8470	0,8480	0,8480
Índice de refração a 20°C. . .	1,4712	1,4714	1,4714	1,4714	1,4720	1,4712
Poder rotatorio (100 mm) . . .	+ 99°,92	+ 98°,80	+ 98°,90	+ 99°,50	+ 99°,70	+ 99°,70

3) 176-180°C.

QUADRO N.º 8

	1	2	3	4	5	6
Densidade a 15°C	0,8560	0,8537	0,8560	0,8550	0,8590	0,8596
Índice de refração a 20°C. . .	1,4739	1,4730	1,4740	1,4735	1,4739	1,4739
Poder rotatorio (100 mm) . . .	+ 89°,60	+ 89°,60	+ 88°,80	+ 88°,60	+ 89°,00	+ 89°,00

Pela destilação fracionada observamos que a maior fração é aquela que destila entre 175-176°C e que deve ser constituída na sua quasi totalidade pelo limoneno destrógiro e levógiro com uma quantidade pequena de dipenteno (d.l. limoneno).

As constantes do limoneno são as seguintes, segundo *Allen-Commercial Organic Analysis* Vol. IV e Ernest J. Parry — *The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes*, Vol. II.

QUADRO N.º 9

	d-limoneno	l-limoneno	d-l-limoneno
Ponto de ebulição	175-176°C	175-176°C	175-176°C
Densidade 15°C	0,850	0,8472	0,849
Índice de refração a 20°C	1,4750	1,4746	1,4750
Poder rotatorio (100 mm)	+ 105°,0	— 105°,0	0°

A fração que destila entre 175-176°C tem as suas constantes muito semelhantes às do limoneno.

No poder rotatorio encontramos uma diferença superior a 5°. Sendo o d-l-limoneno óticamente inativo, a sua presença sómente poderá diminuir o desvio ótico. Podemos ainda admi-

tir que o d-limoneno predomina devido ao sinal positivo do ângulo. Segundo a obra citada de Allen, o óleo essencial de laranja contém 90% de dextrolimoneno.

Conforme veremos adiante é esta fração que possui as melhores qualidades como dissolvente.

As outras frações são ainda constituídas de terpenos acusando um menor poder rotatório.

Comparando com as especificações de Gardner para a essência de terebintina, vemos que esta destila cerca de 90% abaixo de 170°C, enquanto que na mistura de terpenos cítricos, a maior fração, em média 80%, destila a uma temperatura um pouco mais acima, 175-176°C.

O pineno, principal constituinte da essência de terebintina, possui as seguintes constantes:

QUADRO N.º 10

	d- α -pineno	l- α -pineno	d-l- α -pineno
Ponto de ebulição	155-156°C	155-156°C	155-156°C
Densidade a 15°C	0,864	0,865	0,862
Índice de refração a 20°C	1,4656	—	1,4655
Poder rotatório (100 mm)	+ 48°,4	— 48°,6	0°

Estas diferenças nas constantes entre os dois principais constituintes da essência de terebintina e da mistura de terpenos cítricos praticamente não influem sobre as propriedades de ambos os dissolventes. Ambos são instáveis possuindo um núcleo benzênico com menos de três ligações duplas.

Aplicação

Realizamos os seguintes trabalhos sobre a aplicação dos terpenos do óleo essencial de laranja:

- 1) Diluímos uma parte de tinta Duco com uma parte de terebintina de laranja.

Como padrão procedemos da mesma maneira com a essência de terebintina de pinho.

Fizemos aplicação das tintas assim diluídas e observamos que em ambos os casos o tempo de secagem foi o

mesmo, como também a resistência da película e o brilho depois da tinta seca.

Em seguida deixamos as duas tintas durante uma semana à temperatura de 10°C, não havendo separação do dissolvente.

- 2) Preparamos um verniz dissolvendo 25 g de resina de Jatobá em 25 g de terebintina de laranja e para comparação um outro verniz da mesma concentração preparado com essencia de terebintina de pinho.

Ambos apresentaram a mesma cor, porém com odôres diferentes. Aquele cujo dissolvente eram terpenos cítricos, tinha o cheiro característico do óleo essencial de laranja, sendo, menos viscoso do que o outro preparado com essencia de terebintina.

Observamos, ainda, durante a sua preparação que a resina de Jatobá se dissolve mais rapidamente nos terpenos cítricos do que na essencia de terebintina.

Aplicando-se ambos os vernizes sobre uma superfície limpa e desengordurada, em toda as experiências realizadas notamos que aquele cujo dissolvente era a terebintina de laranja, secou a poeira, em um tempo muito menor, do que o outro.

A sua secagem final foi ainda mais rápida mostrando-se a película, depois de seca, mais resistente. Devido a ser mais fluído, a sua aplicação torna-se mais fácil.

Em seguida preparamos as duas fórmulas seguintes de vernizes, aconselhadas pelo Dr. Winfield G. Scott C. E. (*Formulas and Processes for Manufacturing Paints, Oils and Varnishes*) substituindo a resina de Dammar pela de Jatobá: uma com terebintina e a outra com terpenos cítricos.

QUADRO N.º 11

1)	Resina de Jatobá	49,54 %	Resina de Jatobá	49,54 %
	Essencia de terebintina	18,29 %	Terpenos cítricos	18,29 %
	Nafta 54° (Benzina)	32,17 %	Nafta 54° (Benzina)	32,17 %
2)	Resina de Jatobá	50,28 %	Resina de Jatobá	50,28 %
	Essencia de terebintina	36,20 %	Terpenos cítricos	36,20 %
	Nafta 54° (Benzina)	13,52 %	Nafta 54° (Benzina)	13,52 %

Das suas aplicações observamos que os vernizes que foram preparados com terpenos, cítricos-nafta, solubilizavam mais rapidamente a resina de Jatobá, produzindo uma solução mais fluída, tornando o verniz de mais facil aplicação decantando mais depressa as impurezas.

Mais uma vez verificamos que os vernizes preparados com terpenos cítricos secam mais rapidamente do que os outros. Conforme as experiências já mencionadas podemos substituir a benzina pelos terpenos cítricos.

- 3) Confirmada a solubilidade das ceras de licuri e de carnaúba, preparamos soluções contendo 10% e 20% de ceras, observamos que depois de resfriadas não houve separação do solvente.

Verificamos ainda que a fração que destila entre 175-176°C, constituída pelo limoneno é a que possui as melhores qualidades como dissolvente, produzindo ótimos vernizes.

Apresentamos assim algumas das aplicações dos terpenos, cujos estudos no entanto, continuam no I. N. T.

Resumo

O produto obtido pela desterpenação de certos óleos essenciais, especialmente o de laranja, que contem mais de 90% de hidrocarbonetos terpenicos, constitui um ótimo dissolvente para a indústria de tintas e vernizes. Embora diferindo pelas suas constantes das especificações segundo Gardner, da essencia de terebintina, pelas experiências mencionadas no presente trabalho poderá substituir como dissolvente a referida essencia.

Parecendo à primeira vista uma indústria para tempo de guerra, enquanto for difícil a importação da essencia de terebintina, no período de paz a sua obtenção poderá continuar empregando-se casca de laranja e laranja de refugio como materias primas.

O óleo essencial desterpenado, parcial ou totalmente, é mais estavel, sendo de grande aceitação nos meios industriais de perfumaria e cosmetica.
