

*Revista
Portuguesa
de
Química*

Editada pela
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA
E FÍSICA

VOL. IV

DEZEMBRO 1962

N.º 2

Revista Portuguesa de Química

Editada por

Sociedade Portuguesa de Química e Física

em continuação da

Revista de Química Pura e Aplicada

FUNDADA POR FERREIRA DA SILVA

Director: A. Herculano de Carvalho

Editor: J. Oliveira Cabral

VOL. IV

DEZEMBRO DE 1962

N.º 2

Índice:

Secção A:

DETERMINAÇÃO DO $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ PELA O-TENOILTRIFLUORACETONA EM SOLUÇÃO BENZÉNICA — <i>Maria Regina Sales Grade</i>	97
RADIOACTIVIDADE ATMOSFÉRICA ARTIFICIAL EM LISBOA — <i>F. Barreira</i>	101
AÇÃO INIBIDORA DO QUININO NA PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE PRATA I. COMPLEXOS DE PRATA (I) COM QUININO — <i>J. J. R. Fraústo da Silva</i>	119
A UTILIZAÇÃO DO ACELERADOR DE VAN DE GRAEFF DO L. F. E. N. PARA ESTUDOS DE RADIOGRAFIA INDUSTRIAL — <i>E. N. Teles Pimenta</i>	133

Secção D:

NORMAS PARA A COLABORAÇÃO NA REVISTA	151
---	-----

DETERMINAÇÃO DO $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ PELA O-TENOILTRIFLUORACETONA EM SOLUÇÃO BENZENICA

MARIA REGINA SALES GRADE (*)
Centro de Estudos de Radioquímica (C. E. E. N.)
Faculdade de Ciências de Lisboa
Lisboa - Portugal

Recebida em 5-11-1962

O estrôncio que é um elemento comum na natureza, torna-se deveras pernicioso quando radioactivo; assim acontece com o isótopo do n.º de massa 90. Como alcalino-terroso fixa-se, principalmente nos ossos e pelo seu longo período (28 anos) pode, na verdade produzir danos mais ou menos graves nos indivíduos que o ingerem.

Os métodos clássicos recomendados na literatura para a sua determinação utilizam as precipitações quer como sulfato [1] ou carbonato [2], quer como oxalato [2].

Mas desde que se conhece estar o estrôncio (isótopos 89 e 90) incluído nos produtos de cisão nuclear e, portanto difundido na atmosfera em virtude das explosões atómicas, outros métodos tem sido estabelecidos [3, 4, 5, 6, 7].

Alguns dos trabalhos propostos são tecnicamente complicados [6, 7] e outros só aplicáveis a pequenos volumes e altas actividades [5], não permitindo usá-los com fracas concentrações destes isótopos e em águas sobrecarregadas de sais alcalinos.

O nosso objectivo foi, experimentar uma técnica rápida, fácil de realizar, e dando-nos uma aproximação aceitável no doseamento do estrôncio quando existente em águas naturais, e que não necessitasse de aparelhagem complicada.

(*) Assistente dos C. E. E. N. do Instituto de Alta Cultura.

A extracção por solventes, já utilizada por Mr. François [9], parece ser uma técnica que obedece a estes requisitos.

Como o estrôncio-90 dá por desintegração β , ítrio-90 de 64 horas de período, a determinação do descendente permite, quando em equilíbrio radioactivo, calcular o seu antecessor ou a radioactividade total.

Na verdade, a separação do ítrio foi verificada ser quantitativa a determinado ph [8, 9, 10], usando um processo de extracção com a *o*-tenoiltrifluoracetona (TTA) em solução benzénica.

No entanto há a considerar que este reagente não é específico para o ítrio pois ele extrai numerosas outras espécies químicas; permite, contudo boas separações ao limitar o ph da extracção. No nosso caso somente o Tl^{II} [11] e U^{VI} [12] são os mais sérios contaminantes. Se se suspeita da existência destes elementos em solução, a precipitação prévia pelo carbonato de amónio como adiante se indica, elimina a interferência.

No nosso Laboratório interessava estudar o rendimento da extracção numa gama de concentrações muito fracas abrangendo os limites máximos admissíveis, ou seja para o $^{90}Sr + ^{90}Y$ na água: $8.10^{-7} \mu c / ml$ [13].

A técnica seguida foi a seguinte: Foram preparadas soluções com concentrações conhecidas de estrôncio-90, em equilíbrio radioactivo com ^{90}Y , por diluição, em solução azótica a $ph=2$, de partes aliquotas numa solução calibrada, de modo que aquele limite estivesse incluído, e além disso, contendo, como arrastador, uma quantidade diminuta de ítrio inactivo (3,5 mg/l).

Um dado volume das referidas soluções foi levado a um ph 6,5 a 6,6 com amónia diluída e agitado com a solução benzenica da TTA (0,06 M), na proporção de 10:3, durante 15 minutos.

O líquido orgânico obtido foi evaporado em cápsula de alumínio de 3 cm de diâmetro, e medido numa instalação contadora. O início da agitação deve ser considerado como o tempo zero, no cálculo da actividade do ítrio, pela expressão geral das desintegrações radioactivas.

As medições da radioactividade foram realizadas num sistema compreendendo uma escala modelo francês (C. E. A.), alta tensão, preamplificador e tubo Geiger Muller com janela de mica de $2,3 mg/cm^2$; a geometria foi de 15 % ao usar padrões de estrôncio-90 + ítrio-90. O tempo decorrido em cada medição prolongou-se até 2 horas, para as soluções mais diluídas. Nas determinações de ph foi usado um *pehâmetro*, modelo Cambridge com a precisão de $\pm 0,02$.

O quadro seguinte indica-nos os valores obtidos:

Fracção da conc. max adm. (C.M.A.) (*)	Volume da sol. activa tratada	Con. em $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ inicial em $\text{m } \mu \text{ c/ml}$	Conc. em $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ extraída em $\text{m } \mu \text{ c/ml}$	Rendimento %
0,02	1000	$0,182 \times 10^{-4}$	$0,175 \times 10^{-4}$	96,1
0,19	100	$1,52 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-4}$	92,4
0,38	100	$3,05 \times 10^{-4}$	$3,02 \times 10^{-4}$	99,0
0,57	100	$4,59 \times 10^{-4}$	$4,25 \times 10^{-4}$	92,8
0,84	250	$6,71 \times 10^{-4}$	$6,35 \times 10^{-4}$	94,6
0,95	100	$7,61 \times 10^{-4}$	$7,19 \times 10^{-4}$	94,5
1,30	250	$10,40 \times 10^{-4}$	$9,55 \times 10^{-4}$	91,8
1,80	250	$14,05 \times 10^{-4}$	$13,14 \times 10^{-4}$	93,5

(*) C. M. A. = $8 \times 10^{-4} \text{ m } \mu \text{ c/ml}$

$$R = 94,3 \pm 2,2$$

Com as soluções mais diluídas (0,02 C. M. A.) houve necessidade de tratar um volume maior de solução (1 litro) e de adicionar também, uma pequena quantidade de estrôncio inactivo (30 mg/l), devido ao tratamento subsequente. O estrôncio e o ítrio foram precipitados pelo carbonato de amónio e amonia, à ebulição, e depois de um repouso de uma noite, decantado o líquido sobrenadante. O precipitado, depois de centrifugado, foi dissolvido numa pequena quantidade de ácido clorídrico e diluído a volume conhecido, seguindo-se o tratamento como se indicou atrás.

O rendimento médio obtido é quase quantitativo e bem reproduzível, o seu valor é: $94,3 \pm 2,2$.

Este método por se ter revelado eficiente vai ser aplicado no doseamento do estrôncio-90 nas águas da chuva, na água distribuída à população de Lisboa e também na do rio Tejo.

Ao terminar esta pequena nota cumpre-me agradecer ao Sr. Dr. A. Baptista do Centro de Estudos de Física (C. E. E. N.) pela amabilidade de ter cedido fontes calibradas de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

RESUMO

Estudou-se a extracção do ítrio-90 pela o-tenoiltrifluoracetona em solução benzénica, com o fim de determinar o estrôncio-90 mais

o ítrio-90 nas águas naturais. O rendimento do processo foi obtido com solução dos dois isotopos em equilíbrio radioactivo e com concentrações da ordem de grandeza dos limites máximos admissíveis. O processo revelou-se eficiente.

RÉSUMÉ

On a étudié l'extraction du ^{90}Y par l'o-tenoyltrifluoroacetone afin de doser le $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ dans les eaux. On a constaté un haut et reproductible rendement dans une série de concentrations environnant la concentration maximum admissible (de 0,02 à 1,8 C. M. A.)

SUMMARY

The extraction of ^{90}Y by o-tenoyltrifluoroacetone in benzenic solution was studied in order to do the determination of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ in fallout contaminated waters. A high and reproducible yield ($94,3 \pm 2,2$) was obtained in range of concentrations from 0,02 to 1,8 in maximum permissible concentrations units.

BIBLIOGRAFIA

- [1] RODIER, J., *L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau Dunod* (1960).
- [2] *Scott's standard methods of chemical analysis*, vol. 1, p. 902.
- [3] PONOMAREVA, L. K. e ZOLOTAVIN, V. L., *Radiochemistry*, vol. 1, n.º 1, pág. 102, tradução de Mr A. G. Maddock (1960).
- [4] MAWSON, C. A., and Fisher (I), CMR 455.
- [5] GLENDENIN, L. E., *Radiochemical studies. The fission product*, 3, 236 (New York 1951).
- [6] STRAUB, C. P., *J. Am. Water Works Ass.*, 47, 4 (1955).
- [7] KAHN, B., e REYNOLD, S. A., *J. Am. W. W. Ass.*, pág. 613 (1958).
- [8] BOLOMEY, R. A. e WISH, L., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4483 (1950).
- [9] FRANÇOIS, M. H. e JEZEQUEL, Mlle M., *C. E. A. Fontenay aux Roses* (1960).
- [10] CHETHAM-STRODE, A. e KINDERMAN, E. M., *Phys. Rev.*, vol. 93, n.º 5, L, pág. 1029 (1954).
- [11] MORRISON, George H. e FREISER, H., *Solvent extraction in Analytical Chemistry* (1957).
- [12] KHOPKAR, Shripad, DE Anil K., *Analyst*, vol. 85, pág. 376 (1960).
- [13] *Manipulation sans danger des radioisotopes*. Agence internationale de l'energie atomique, n.º 1 (Vienne 1958).

RADIOACTIVIDADE ATMOSFÉRICA ARTIFICIAL EM LISBOA

F. BARREIRA

*Comissão de Estudos de Energia Nuclear
Laboratório de Física
Lisboa - Portugal*

1 — *Introdução*

A presença de substâncias radioactivas artificiais na atmosfera, provenientes de explosões ou do funcionamento de grandes instalações nucleares, torna necessário o conhecimento da actividade devida a estas substâncias, para se poderem avaliar as consequências que, deste facto, advêm para as populações submetidas à acção das radiações emitidas por estes radioelementos. Por isso, procura-se conhecer a actividade devida aos produtos contidos nas precipitações (fall-out), entendidas estas no sentido mais geral, ou seja constituídas pelo conjunto de todas as substâncias que caem à superfície da Terra. Estas precipitações arrastam substâncias radioactivas artificiais [5], sendo esse arrastamento efectuado principalmente pela água da chuva.

Estes produtos arrastados pelas precipitações e que caem à superfície da Terra são introduzidos nos alimentos em quantidades que dependem da sua composição química. É o caso particular do teor em cálcio, relativamente ao ^{90}Sr . Por estas razões há, actualmente, certa tendência para aceitar que interessa mais o conhecimento das actividades contidas nos alimentos, em particular o ^{90}Sr , porque são essas que, por ingestão directa, são introduzidas nos organismos vivos e vão provocar uma intensa irradiação interna.

Com o fim de determinar os níveis de actividade existentes na atmosfera (em suspensão) mede-se correntemente a concentração (em actividade) das poeiras radioactivas em suspensão no ar [2, 3, 4, 5, 10].

Os dados obtidos através das determinações da actividade das poeiras que caem sobre a superfície da Terra [17, 18, 19] servem para calcular as doses de radiação recebidas pelas populações que ficam submetidas à sua acção [6, 20, 21]. O conhecimento da concentração das poeiras em suspensão na atmosfera, associado ao conhecimento da velocidade de queda, pode permitir este cálculo de uma maneira indirecta [14].

Neste trabalho damos conta dos resultados obtidos, desde 1956 em Lisboa, em determinações da actividade das poeiras que caem à superfície da Terra e das que são transportadas pelo vento.

2 — *Parte experimental*

2.1 — *Determinação da actividade das poeiras que precipitam*

2.1.1 — *Método de medida*

Para determinar a actividade das poeiras que precipitam à superfície da Terra, empregámos o método do papel gomado [1, 6, 7, 17] que oferece vantagens apreciáveis sobre qualquer dos outros também usados, devido à sua simplicidade e facilidade de manejo. Para a recolha das poeiras que precipitam têm sido empregados também vasos de altas paredes ou colheitas de amostras do solo.

Qualquer dos outros processos implica um tratamento laboratorial bastante complexo, o que o torna mais difícil e moroso de executar. O papel gomado, depois de exposto à acção das poeiras, é incinerado e medida a actividade das cinzas. Na incineração pode ter lugar uma perda de actividade que atinge por vezes os 10 % [7], devida à libertação de radioelementos voláteis, em particular, o iodo e o ruténio. Este inconveniente é, no entanto, altamente compensado pela enorme simplicidade experimental que o método oferece.

Um estudo muito completo relativo ao mecanismo da retenção de poeiras [8] mostrou que estas se depositam sobre o papel, por efeito de forças electrostáticas, por impacto directo ou por acções resultantes dos turbilhões que se formam na superfície do papel. A fixação e retenção de poeiras sobre papel são modificadas quando a sua queda é acompanhada por queda de chuva e nestas circunstâncias o carácter solúvel ou insolúvel, hidrófobo ou hidrófilo, é factor importante, no rendimento de fixação. As partículas hidrófobas são mais facilmente retidas no papel, por manifestarem uma apreciável tendência para se separarem das gotas de água que as acompanham.

As poeiras retidas pelo papel podem ser deslocadas pela chuva que caia posteriormente, sendo este efeito particularmente sensível para as solúveis e hidrófilas. As hidrófobas não são praticamente arrastadas. Pode obviar-se a este inconveniente, retendo sobre o papel a água da chuva que aí cai e deixando que se evapore. Por isso, o suporte horizontal onde está fixado o papel deve ser rodeado por paredes verticais que com ele constituam um tabuleiro onde a água fique depositada [16].

Com o método do papel gomado podem obter-se rendimentos de colecção da ordem dos 63 % [1, 6], que em tempo seco podem atingir 85 % [18]. Estes rendimentos foram determinados, supondo que ao método do vaso das altas paredes corresponde um rendimento de 100 %. Apesar de todos estes inconvenientes, o processo mostra-se muito sensível pois que um aumento de fundo da ordem de 10^{-4} r/h está associado a um aumento de actividade da ordem de 10^6 d/m.ft² [7].

2.1.2 — Realização experimental

O nosso esquema de trabalho foi a seguinte: uma folha de papel gomado, com a área de 880 cm² (22 × 40 cm ou 29,3 × 30 cm) foi colocada horizontalmente, sobre um suporte de madeira, no telhado do laboratório, em cada segunda-feira. A folha foi retirada na segunda-feira seguinte, à mesma hora, completando-se assim uma exposição de 7 dias. Utilizou-se um papel comercial (1) que é gomado nas duas faces, embora uma só seja utilizada. A face inferior, não utilizada, manteve-se coberta pela protecção com que é fornecida pela fábrica.

No fim do período de exposição retira-se o papel do suporte e enrola-se com a face exposta para o interior, com o fim de evitar o deslocamento das partículas retidas. Antes de enrolar, destaca-se a protecção da face inferior.

A amostra, constituída pelo papel enrolado pela forma indicada, é colocada num cadinho e calcinada na mufla a 600° C durante 3 horas. As cinzas são retiradas quantitativamente para um porta-amostras de alumínio, distribuindo-as uniformemente e comprimindo-as com uma prensa manual, para evitar perdas e para as fixar.

Passadas 24 horas, depois do fim da exposição, mede-se a actividade β total das cinzas com um tubo G. M. de janela, associado a um equipamento electrónico de contagem, convencional.

(1) Tesaprint 10; P. Beiersdorf & Co.A.-G. Hamburg.

A instalação foi calibrada com carbonato de potássio, tendo-se em conta o efeito da absorção própria que se corrigiu em todas as amostras a medir.

O fundo da instalação é de cerca de 10 c.p.m. e a eficiência de 20 % para o ^{40}K .

2.1.3 — *Comportamento do papel gomado na colecção de poeiras*

Estando o papel sujeito a condições atmosféricas muito diferentes, quando exposto, para colectar as poeiras, achámos conveniente verificar, previamente, como se mantinha a sua capacidade de retenção.

Já outros autores [8] tinham mostrado, em condições laboratoriais, que nem a armazenagem, nem a acção das radiações ultravioletas, nem temperatura ou humidade elevadas alteravam apreciavelmente as características do papel, por eles empregado.

Procurámos saber, nos nossos ensaios, em primeiro lugar, em que medida é que o papel utilizado mantinha a sua capacidade de retenção durante os sete dias que durava a exposição, tanto mais que as condições atmosféricas eram muito variáveis, podendo ir de chuva intensa até temperaturas relativamente elevadas, capazes de provocar uma secagem importante da cola. Por isso, colocámos, em suportes análogos, nas mesmas condições, 4 colectores de papel gomado, iguais, no início de um período de amostragem. Um deles deixa-se durante todo o período, sendo portanto retirado só ao fim de 7 dias, ao passo que os outros se vão retirando ao fim de intervalos menores. Quando se completam os 7 dias, todos os colectores são tratados da forma anteriormente indicada, procedendo-se à medida da actividade β das cinzas.

Se o colector perdesse as suas propriedades ao fim de um período de tempo inferior ao da amostragem, verificaríamos que os colectores mantidos a partir desse instante não apresentariam aumento de actividade, por se ter anulado a capacidade do papel para reter as poeiras que sobre ele caem.

No quadro I registam-se os resultados de 14 ensaios realizados segundo o esquema indicado. As primeiras experiências tiveram lugar em Fevereiro e as últimas em Agosto, tendo-se assim sujeitado os colectores a condições atmosféricas muito diferentes.

Na fig. 1 representam-se grãficamente os resultados que se registaram no quadro I, tendo-se procedido a uma normalização para mais

QUADRO I

ENSAIO	NÚMERO DE DIAS DE EXPOSIÇÃO						
	1	2	3	4	5	6	7
1	20		29		52		2212
2		514	235		765		1410
3					266		309
4		23		33		24	418
5		9	65				254
6		26		22			23
7		8		17	17		20
8		2		257			378
9		22		22			29
10		6		32			188
11		51		61			66
12		11			2		15
13		9		17			23
14		10		19			53

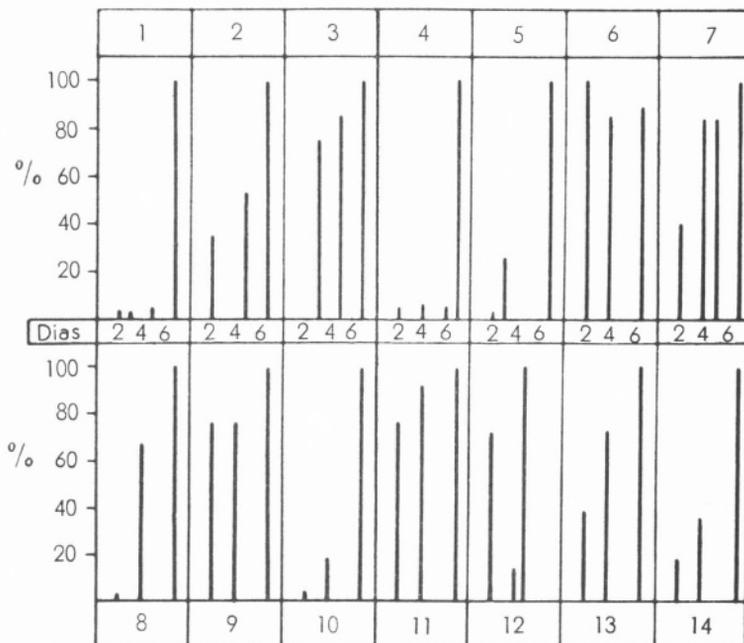


FIG 1

fácil expressão gráfica. A observação do quadro ou da figura mostra que os colectores são funcionantes durante todo o tempo que dura a exposição semanal, mantendo-se portanto as características do papel no que diz respeito à capacidade de retenção de poeiras, apesar de terem variado muito as condições atmosféricas. A observação da figura põe ainda em evidência que a fixação de poeiras se deu predominantemente, para alguns ensaios, no início, para outros no fim e para outros ainda, dum maneira regular, durante toda a amostragem.

Procurámos também ensaiar a reprodutibilidade do método empregado, colocando para isso dois colectores de papel, lado a lado, durante um período completo de amostragem, procedendo depois para ambos, no fim do período, da forma indicada.

Realizámos 11 ensaios cujos resultados se registam no quadro II. À excepção do ensaio 4, em que há disparidade manifesta, podemos

QUADRO II

ENSAIO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. ^a amostra	254	378	20	13	180	66	11	7	23	14	10
2. ^a amostra	268	439	29	3	232	56	15	4	17	15	13

afirmar que para todos os outros há concordância muito razoável. Fez-se ainda um outro em que foram utilizados 4 colectores, simultaneamente. Os resultados obtidos são os seguintes: 179, 194, 192 e 137 c.p.m. Os desvios, em relação ao valor médio, são respectivamente 2,3, 10,8, 9,7 e 22,2 %.

Estudámos ainda o método experimental quanto à reprodutibilidade e aditividade através da seguinte experiência: colocam-se dois colectores no início do período de amostragem, sendo um deles mantido durante todo o tempo que esta durou e o outro substituído no fim do segundo dia. O substituinte permanece entre o segundo dia e o quarto. Um terceiro fica exposto entre o quarto dia e o sexto e, por fim, mais um é mantido durante o último dia. Assim um colector estará exposto durante 7 dias e os outros, na totalidade, também os sete dias. Foram efectuadas numerosas experiências segundo este esquema. Os resultados são concordantes e mostram que existe estabilidade e aditividade dentro dos limites a exigir para este processo.

A título de exemplo relata-se a última experiência que forneceu os seguintes resultados:

Colector durante sete dias	114 c.p.m.
1.º Colector durante dois dias	16 c.p.m.
2.º Colector durante dois dias	64 c.p.m.
3.º Colector durante dois dias	32 c.p.m.
4.º Colector durante um dia	16 c.p.m.

128 c.p.m.

Interessou-nos ainda averiguar se o papel possuía qualquer actividade devida a substâncias utilizadas no seu fabrico. Realizaram-se experiências em branco, tendo-se verificado que as cinzas do papel, não exposto às poeiras, não apresentavam qualquer actividade.

2.2 — Determinação da actividade das poeiras transportadas pelo vento

Para obter uma informação semi-quantitativa da actividade das poeiras transportadas pelo vento, montámos um colector num cata-vento, com a superfície colectora disposta segundo um plano perpendicular à direcção do vento. Este processo foi utilizado pela primeira vez por Blifford, Lockart e Baus [9] que empregaram redes metálicas, como colectores. A actividade fixada nas redes metálicas era retirada com ácido azótico e acetona que se evaporavam, medindo-se a actividade do resíduo da evaporação.

Posteriormente, estes autores empregaram gaze cirúrgica, que se pode calcinar, obtendo assim maior facilidade experimental.

Foi com esta modificação que operámos. A superfície colectora é constituída por um rectângulo de gaze cirúrgica suportada num quadro metálico com uma superfície útil de 32×32 cm². Nestas condições, pode supor-se que, em valor médio, o volume de ar que passa na gaze durante uma semana é de cerca de 10^7 litros. A actividade colectada é muitas vezes superior àquela que se regista num colector horizontal, apesar da eficiência da gaze, na colecção de poeiras, não dever ultrapassar 1 %.

A gaze foi colocada no quadro ligado ao cata-vento em cada segunda-feira, sendo retirada passados 7 dias, tal como foi indicado para o papel gomado. Calcina-se nas mesmas condições, medindo-se também a actividade β total das cinzas.

Este processo só pode fornecer dados semi-quantitativos visto que a actividade medida é função do volume de ar que atravessa o colector e, portanto, da velocidade do vento que não registámos. Trata-se, no entanto, dum processo expedito, rápido e económico que permite obter indicações suficientes para a detecção duma alteração apreciável no nível de actividade contida nas poeiras em suspensão no ar. Outro inconveniente do método consiste nas perdas provocadas pelo arrastamento de poeiras pelas chuvas, impossível de evitar.

Os ensaios em branco, realizados com a gaze, mostraram que esta apresenta uma certa actividade antes de ser exposta. Pensámos que fosse devida à presença de sais de potássio, empregados no seu fabrico e que não tivessem sido completamente eliminados. Procedemos a uma lavagem com água abundante, tratamento este que se revelou suficiente para eliminar a actividade própria da gaze. Por esta razão, todos os colectores foram cuidadosamente lavados com água, antes de serem expostos.

3 — Resultados

Nas figs. 2, 3, 4 e 5 estão indicados, gràficamente, os resultados obtidos, durante os anos de 1956, 1957, 1958 e 1959, com os colectores de papel gomado. Nas figs. 6, 7, 8 e 9 registam-se os resultados correspondentes aos mesmos anos e obtidos com o colector montado no cata-vento. Na quadro III indicam-se os valores médios.

QUADRO III

ANO	CATA-VENTO		PAPEL GOMADO	
	Número de determinações	Valor médio $m_{\mu c}/m^2$	Número de determinações	Valor médio mc/km^2
1956	9	6,2	9	4,5
1957	49	16,9	47	2,2
1958	40	26,9	40	5,1
1959	29	11,0	22	2,8

Para algumas amostras, com maior actividade, quer do papel gomado quer do cata-vento, procedemos à determinação da actividade durante vários dias para estudar a respectiva decadência. Quando se seguiu a amostra durante intervalos de tempo relativamente curtos, obteve-se uma decadência exponencial. Quando se seguiu a evolução

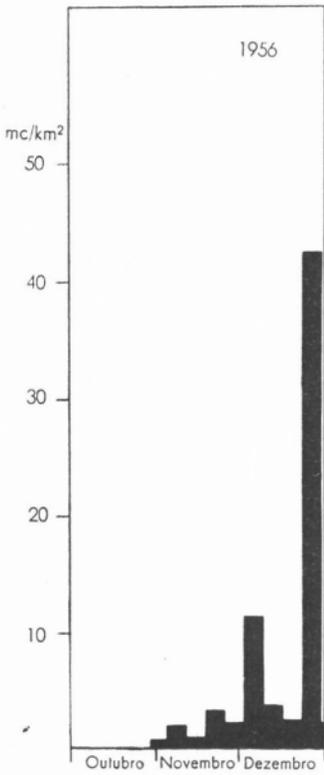
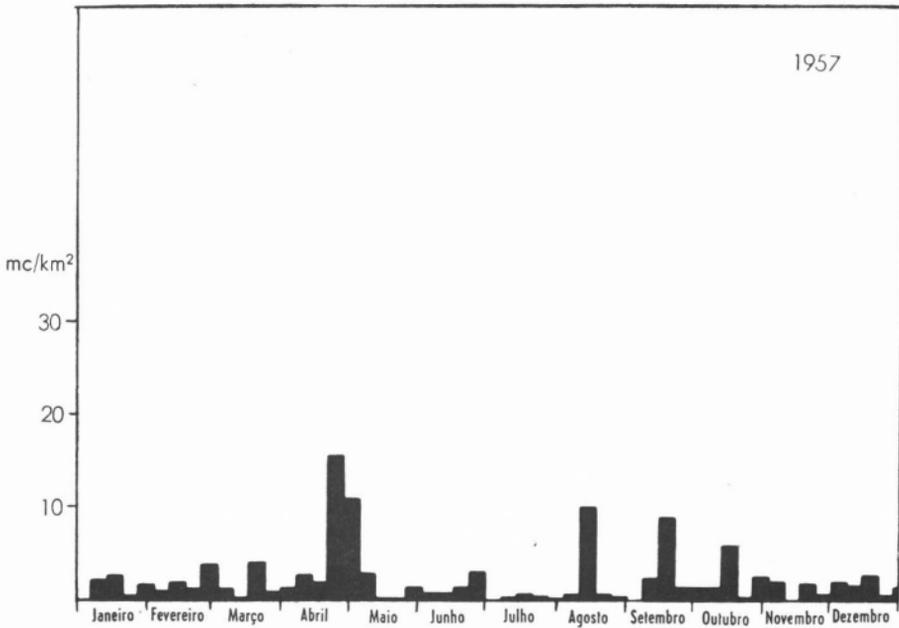


FIG. 2

FIG. 3



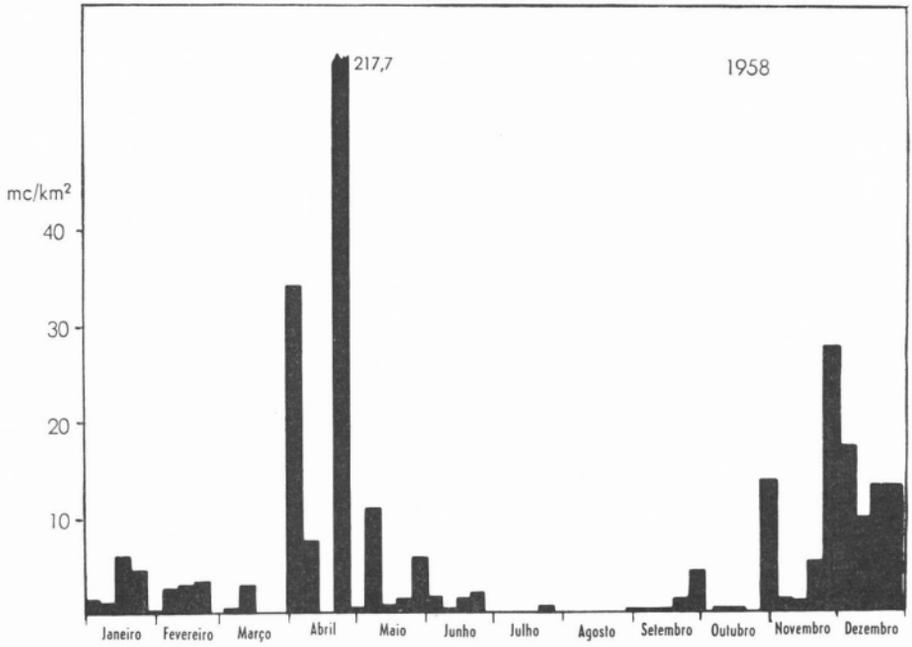


FIG. 4

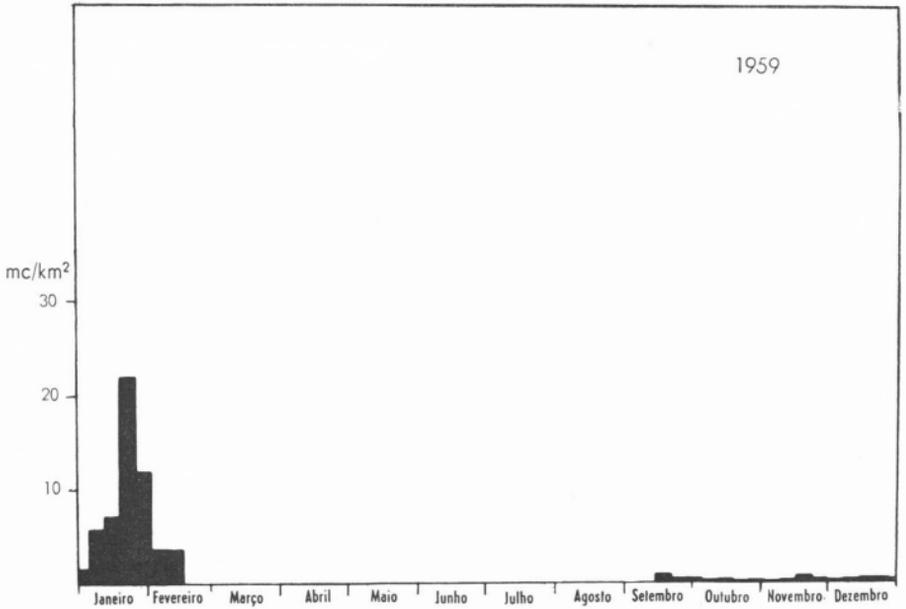


FIG. 5

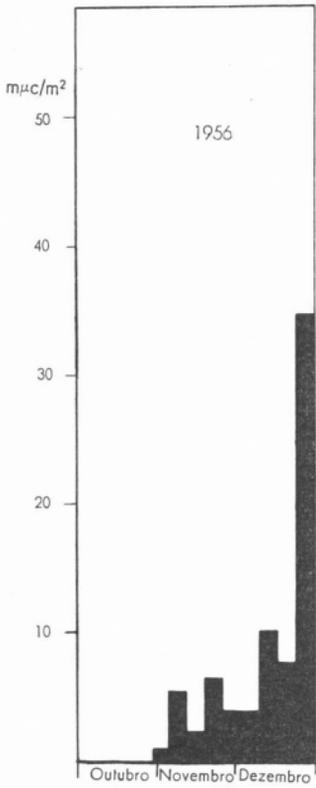
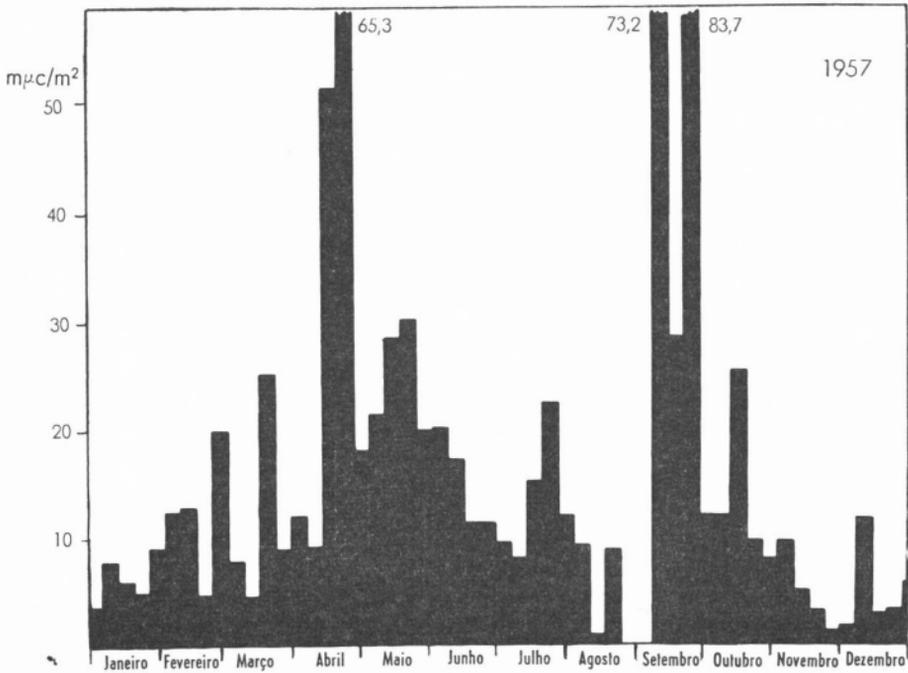


FIG. 6

FIG. 7



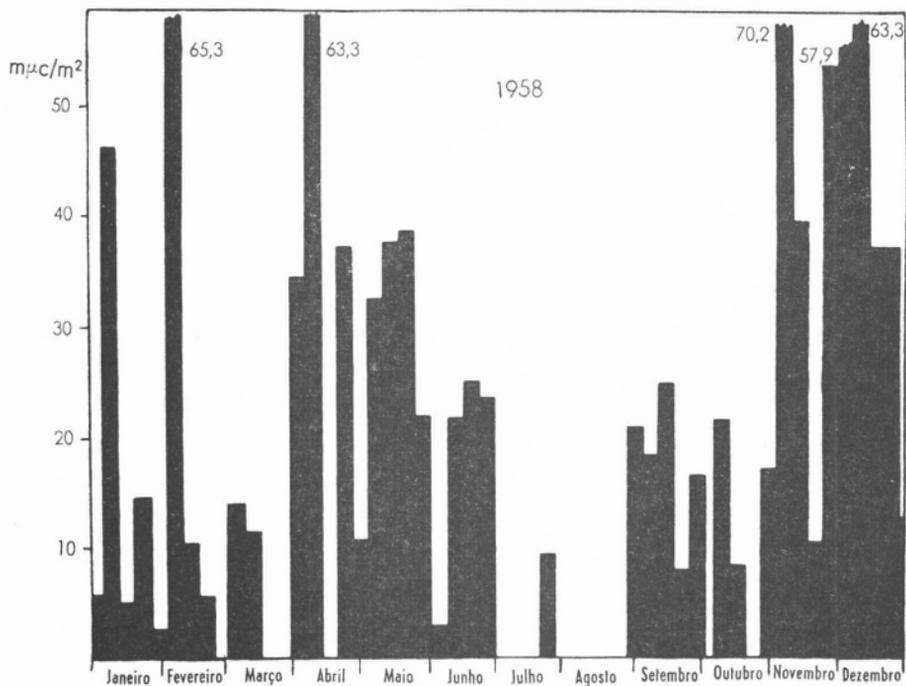


FIG. 8

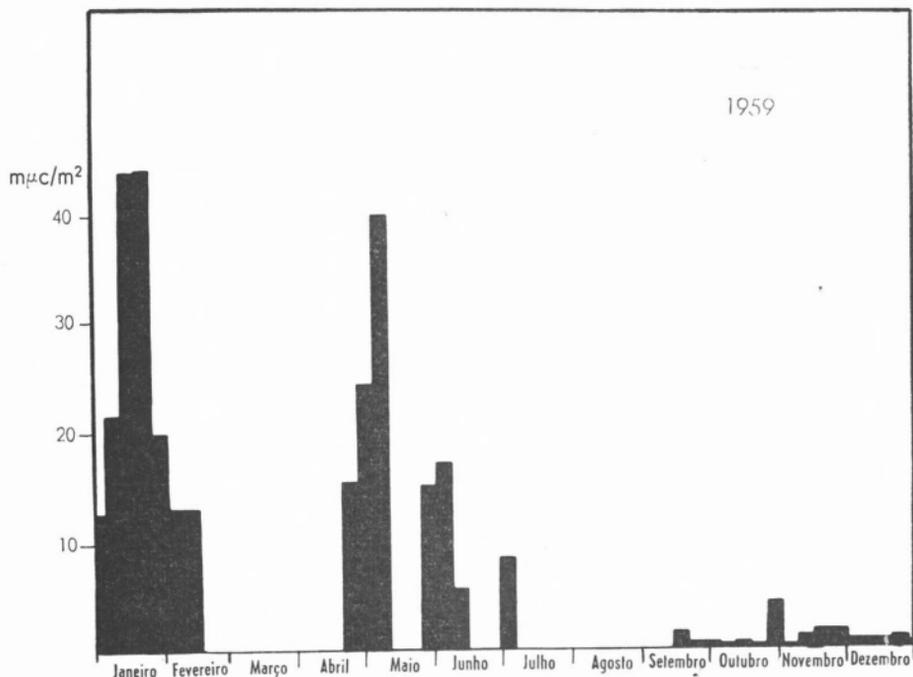


FIG. 9

da actividade da amostra, durante tempo apreciável, foi possível verificar que a lei não era exponencial, o que aliás era de esperar [11, 12]. Para facilidade de referência, admitimos que a lei se podia traduzir aproximadamente por uma série de exponenciais com períodos diferentes. Esta aproximação torna-se necessária por termos verificado que a decadência das amostras estudadas não seguia a lei $t^{-1,2}$ [13], devido, possivelmente, ao facto de se tratar de misturas de produtos de idades diferentes.

No quadro IV estão referenciadas as amostras estudadas bem assim como os resultados obtidos. Na coluna $T^{1/2}$ inscreveu-se um único valor quando se verificou que, no intervalo de tempo em que se estudou a decadência, esta se apresenta como exponencial. Registam-se vários valores quando a decadência observada não foi exponencial e se pode, com a aproximação indicada, considerar a existência duma série de exponenciais. Neste último caso, refere-se, entre parênteses, os intervalos de tempo em que cada período foi válido.

Para uma amostra do cata-vento, que se apresentou com uma actividade elevada, estudou-se a curva de absorção das partículas β no alumínio com o fim de determinar a respectiva energia. Obteve-se uma curva complexa que não foi possível resolver nas diferentes componentes e que conduz a um alcance máximo, correspondente a uma energia de 1 MeV, de acordo com os resultados obtidos por outros autores [3, 4, 12].

4 — *Análise dos resultados*

Os resultados figurados nos gráficos das figs. 2 a 9 apresentam máximos correspondentes a aumentos de concentração de substâncias artificiais na atmosfera, por efeito de explosões nucleares, tendo tido lugar em data próxima.

Assim, os máximos assinalados entre 17 e 29 de Setembro de 1956 podem ser justificados por uma série de experiências realizadas de 24 de Agosto a 9 de Setembro desse ano. De novo, nas últimas semanas desse ano, registaram-se valores elevados que podem ser devidos aos efeitos das explosões levadas a efeito em Novembro.

De 19 de Janeiro a 23 de Abril de 1957 foram noticiadas várias experiências atómicas capazes de justificar os valores mais altos que se registaram, com o cata-vento, no período de 14 de Abril a 23 de Maio e no papel entre 21 de Abril e 12 de Maio.

QUADRO IV

DATA	COLECTOR	TEMPO DE MEDIDA	T ½
1-IX a 7-IX-1956	Papel gomado	6 d	5,2 d
1-IX a 7-IX-1956	Cata-vento	11 d	28,6 d
8-IX a 14-IX-1956	Papel gomado	14 d	21,4 d
8-IX a 14-IX-1956	Cata-vento	12 d	31,6 d
17-IX a 23-IX-1956	Papel gomado	12 d	14,5 d
24 IX a 30-IX-1956	Papel gomado	15 d	13,4 d
1-X a 7-X-1956	Papel gomado	14 d	13,4 d
7-VII a 13-VII-1957	Cata-vento	48 d	67,4 d
14-VII a 20-VII-1957	Cata-vento	26 d	52,4 d
17-III a 24-III-1958	Papel gomado	36 d	19,1 d
25-III a 31-III-1958	Papel gomado	28 d	21,8 d
31-III a 7-IV-1958	Papel gomado	13 d	20,5 d
31-III a 7-IV-1958	Papel gomado	18 d	17,2 d
8-IV a 14-IV-1958	Papel gomado	17 d	28,4 d
5-V a 12-V-1958	Papel gomado	14 d	45,2 d
5-V a 12-V-1958	Papel gomado	32 d	60,5 d
5-V a 12-V-1958	Papel gomado	164 d	28 (17), 30,4 (100), 95,5 (164) d

DATA	COLECTOR	TEMPO DE MEDIDA	T $\frac{1}{2}$
26-V a 2-VI-1958	Papel gomado	76 d	12,2 (24), 178 (76) d
16-VI a 23-VI-1958	Cata-vento	108 d	29,4 (17), 68,8 (45), 94,0 (108) d
16-VI a 23-VI-1958	Cata-vento	58 d	61,6 d
23-VI a 30-VI-1958	Cata-vento	114 d	38,8 (18), 94,8 (114) d
7-VII a 14-VII-1958	Cata-vento	94 d	61,5 (28), 100,8 (94) d
4-VIII a 11-VIII-1958	Cata-vento	74 d	31,8 (16,4), 66,2 (74) d
18-VIII a 25-VIII-1958	Cata-vento	58 d	21,2 (19), 65,4 (58) d
25-VIII a 1-IX-1958	Cata-vento	38 d	38,2 d

Algumas experiências levadas a efeito em Julho e Agosto de 1957 não foram detectadas, enquanto que as de Setembro e o acidente de Windscale deram origem a máximos em datas próximas.

No início de 1958 registaram-se, igualmente, valores elevados que podem ser explicados por um transporte tardio de materiais provenientes de explosões anteriores ou de quaisquer experiências realizadas em datas próximas e que não tenham sido noticiadas.

As experiências levadas a efeito no primeiro trimestre de 1958 são suficientes para explicar os valores altos que se começaram a registar em Abril deste ano. Igualmente, foram registados máximos em Setembro e Outubro que devem corresponder a experiências realizadas nestas datas.

A velocidade de queda das poeiras está relacionada com o quociente entre as actividades medidas com o papel gomado e com o cata-vento, visto que a primeira corresponde à actividade das poeiras que caem sobre a superfície e a segunda à que se encontra em suspensão. Na fig. 10 representa-se essa variação por números (K) que

são proporcionais aos respectivos quocientes, sendo os valores médios anuais os que a seguir se indicam:

1956	...	0,757
1957	...	0,131
1958	...	0,189
1959	...	0,256

Notam-se grandes variações nestes valores que são, principalmente, devidas à variação das condições meteorológicas. Em particular, deve

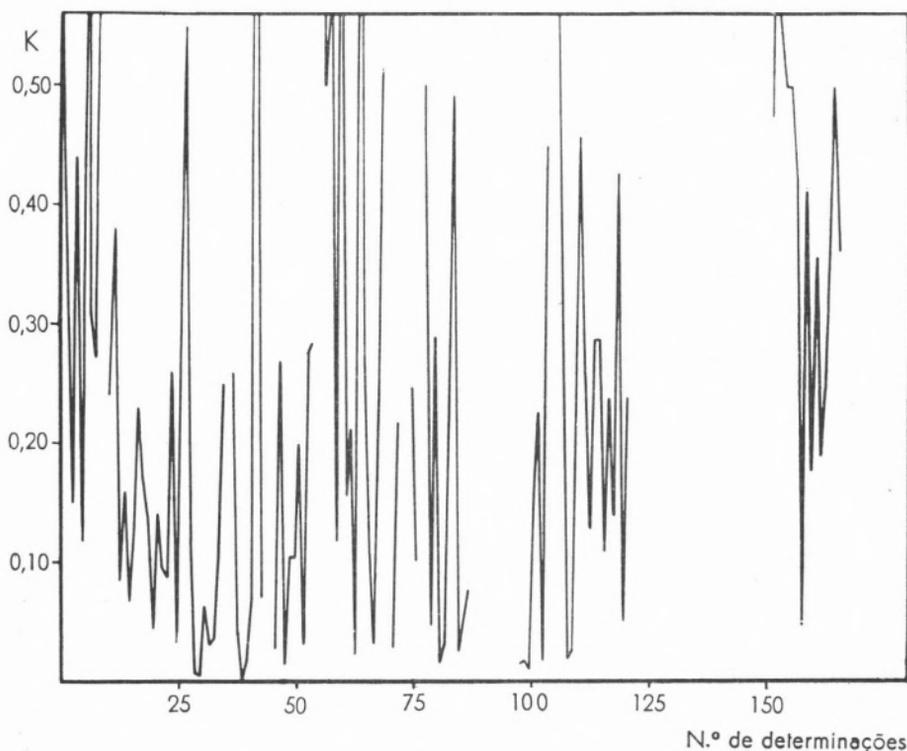


FIG. 10

notar-se que a queda da chuva aumenta muito a deposição de poeiras à superfície. Os valores médios anuais são da mesma ordem de grandeza, embora os valores individuais apresentem grandes variações.

5 — Conclusões

Verifica-se que se praticaram métodos suficientemente sensíveis para detectar os aumentos de actividade atmosférica artificial, devidos

a explosões nucleares e que permitem igualmente colher informações úteis sobre os níveis de actividade a que as populações se encontram sujeitas.

Os resultados vêm afectados por um rendimento médio de cerca de 70 %, que devemos ter em conta, na sua análise.

RESUMO

Utilizando o método do papel gomado e da gaze montada num cata-vento, fizemos determinações da actividade devida a produtos artificiais que precipitam e que existem em suspensão na atmosfera. Realizou-se um estudo experimental do método do papel gomado quanto à sua reprodutibilidade e eficiência na colecção de poeiras. A decaência das amostras com maior actividade foi estudada, tendo-se verificado que a lei $t^{-1.2}$ não era seguida. A energia das partículas beta correspondia aos valores indicados por outros autores. Os máximos de actividade registados ajustam-se às experiências noticiadas.

SUMMARY

With gummed paper and cheesecloth supported by a rotating vane we have determined the artificial activity due to fall-out. We assayed experimentally the efficiency and reproductibility on the gummed paper method. The decay of strong samples was followed and we found that $t^{-1.2}$ law was not applicable. The beta particles energy was the same described by other authors. The highest values are well correlated with noticed nuclear experiences.

BIBLIOGRAFIA

- [1] EISENBUD, M. & HARLEY, J. H., *Science*, **124**, 251 (1956).
- [2] BLIFFORD, I. H., LOCKART, L. B. & BAUS, R. A., *Naval Research Laboratory Rep.*, 4607 (1955).
- [3] TAJIMA, E. & DOKE, T., *Science*, **123**, 211 (1956).
- [4] TEREENTIUK, F., *Canad. J. Phys.*, **36**, 136 (1958).
- [5] LOCKHART, L. B., BAUS, R. A., KING, P. & BLIFFORD, I. H., *J. Chem. Educ.*, **36**, 291 (1959).
- [6] EISENBUD, M. & HARLEY, J. H., *Science*, **128**, 399 (1958).
- [7] EISENBUD, M. & HARLEY, J. H., *Science*, **121**, 677 (1955).
- [8] ROSINSKI, J., *Trans. Am. Geophys. Union*, **38**, 857 (1957).

- [9] BLIFFORD, I. H., LOCKHART, L. B., BAUS, R. A., *Science*, **123**, 1120 (1956).
- [10] HOLTER, N. J. & GLASSCOCK, R., *Nucleonics*, **10** (8), 10 (1952).
- [11] HUNTER, H. F. & BALLOU, N. E., *Nucleonics*, **9** (5), C-2 (1951).
- [12] HEININGER, C. & TURKEVICH, J., *Progress Report Princeton Univ. Report NYO 3434*.
- [13] WAY, K. & WIGNER, E., *Phys. Rev.*, **73**, 1313 (1948).
- [14] BLIFFORD, I. H. & ROSENSTOCK, H. B., *Science*, **123**, 619 (1956).
- [15] QUIVY, R., *II U. N. Internat Conf.*, P/126 (1958).
- [16] SHEDOV, V. P., BLINOV, V. A., GEDEONOV, L. I. & ANKUDINOV, E. P., *J. Nuclear Energy, A*, **11**, 49 (1959).
- [17] ALBA, F. A., BELTRAN, V. et al, *Rev. Mex. Fis.*, **5**, 153 (1956).
- [18] ALBA, A., BRODY, T. A. et al, *Rev. Mex. Fis.*, **6**, 97 (1957).
- [19] BJÖRNERSTEDT, R., KERSTIN, L., *Arkiv Fysik*, **16**, 315 (1960).
- [20] HALDEN, N. A., HARLEY, J. H., *U.S.A.E.C.*, NYO 4859 (1957).
- [21] BJÖRNERSTEDT, R., *Arkiv Fysik*, **16**, 293 (1960).

ACÇÃO INIBIDORA DO QUININO NA PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE PRATA I. COMPLEXOS DE PRATA (I) COM QUININO

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear

Centro de Química — I. S. T.

Lisboa - Portugal

Quando a uma solução de cloridrato neutro de quinino se adiciona uma quantidade equivalente de nitrato de prata apenas se nota a formação de uma opalescência ténue e não de um precipitado; o mesmo acontece com soluções de cloretos alcalinos aos quais previamente se tenha adicionado uma pequena quantidade de um sal de quinino [1].

A intensidade deste efeito, medida pela turvação das soluções, verificou-se ser independente da ordem de adição dos solutos mas dependente da temperatura, acidez real do meio e factores mecânicos, tais como forma dos recipientes usados e grau de agitação [2], [3]. Sendo conhecida a tendência que possuem os sais halogenados de prata para dar soluções coloidais no momento da sua formação, o fenómeno observado foi atribuído a uma estabilização do colóide de cloreto de prata pelo quinino; a possibilidade de formação de um complexo solúvel de prata e quinino que reduzisse a concentração de ião Ag^+ livre a um nível tal que o produto de solubilidade do cloreto de prata fosse apenas atingido foi considerada improvável na base de diversas experiências concludentes. Isto porém não quer dizer que não se formem complexos entre a prata e o quinino pois na molécula deste existem pelo menos dois átomos para os quais o ião Ag^+ tem especial afinidade: o átomo de azoto alifático no núcleo quinuclidínico e, devido à possibilidade de formação de ligações $-\pi$ fortes com o núcleo quino-línico [4], o respectivo átomo de azoto aromático. Na realidade forma-se toda uma série de complexos pouco usuais e no presente artigo descreve-se um novo método de computação das constantes de estabi-

lidade destes complexos, e apresentam-se e discutem-se os respectivos valores.

PARTE EXPERIMENTAL

Constantes de dissociação do ião quinínio QH_2^{++} (onde Q representa a molécula do quinino) e constantes de estabilidade de complexos do tipo geral $Ag_x H_y Q_z$ foram determinadas por potenciometria usando um eléctrodo de vidro previamente calibrado em concentrações de hidrogenião — $[H^+]$ — como indicador e um eléctrodo de calomelanos como referência. Todas as medições foram realizadas à temperatura $20,0 \pm 0,1^\circ C$. A montagem e a técnica utilizadas foram descritas noutro local [5].

Para a determinação das constantes de dissociação do ião QH_2^{++} tomaram-se 100 ml de uma solução $1,00 \times 10^{-3} M$ de sulfato de quinino — $C_{20}H_{24}N_2O_2, 7 OH_2 \cdot SO_4H_2$ —, adicionaram-se 10 ml de uma solução 1,200 M de nitrato de potássio e 10 ml de água desionizada. Obtiveram-se assim soluções com volume total inicial $V_t = 120$ ml e força iónica $\mu = 0,10$.

Para a determinação de constantes de estabilidade dos complexos tomaram-se 100 ml da solução $1,00 \times 10^{-3} M$ de sulfato de quinino, adicionaram-se 10 ml de soluções de nitrato de prata com concentrações $C_M = 1,00 \times 10^{-2} M$, 0,1000 M e 0,2000 M, e 10 ml de uma solução de nitrato de potássio com uma concentração tal que a força iónica da solução resultante fosse sempre 0,10.

Como titulante, utilizou-se uma solução de hidróxido de potássio isenta de carbonato, com a concentração $C_B = 0,0930 M$.

O instrumento de medida foi o Radiometer pHM4. Os valores experimentais apresentam-se no Quadro I.

QUADRO I

Titulações de sulfato de quinino

$T=20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$. $\mu=0,10$. $C_Q=1,000 \times 10^{-3} \text{M}$. $C_B=0,0930 \text{M}$

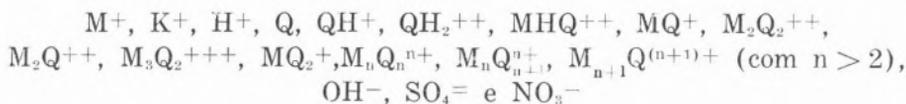
VOLUME DE ÁLCALI	pH			
	C_M			
v ml	0	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,000 \times 10^{-1}$	$2,000 \times 10^{-1}$
0,00	3,730	3,722	3,650	3,562
0,10	3,865	—	3,749	3,670
0,20	3,990	3,963	3,845	3,770
0,30	4,114	—	3,951	3,869
0,40	4,248	4,219	4,066	3,978
0,50	4,383	—	4,189	4,095
0,60	4,522	4,484	4,319	4,227
0,70	4,682	—	4,460	4,377
0,80	4,870	4,830	4,635	4,560
0,90	5,130	5,082	4,864	4,830
1,00	5,570	5,490	5,219	5,125
1,10	6,900	6,525	5,856	5,760
1,20	7,592	7,013	6,215	6,080
1,30	7,920	7,279	6,420	6,264
1,40	8,132	7,466	6,559	6,407
1,50	8,310	7,635	6,680	6,530
1,60	8,477	7,800	6,800	6,649
1,70	8,625	7,975	6,920	6,775
1,80	8,783	8,159	7,046	6,911
1,90	8,959	8,370	7,200	7,078
2,00	9,150	8,617	7,384	7,280
2,10	9,367	8,923	7,650	7,565
2,20	9,630	9,342	8,020	7,920

MÉTODO DE COMPUTAÇÃO

Schwarzenbach e os seus colaboradores descreveram um método de cálculo das constantes de estabilidade dos complexos formados pelo ião Ag^+ com a etilenodiamina [6] fazendo uso das constantes de dissociação «aparentes» do ião EH_2^{++} na presença de excesso considerável do metal ou mantendo a concentração deste constante por meio de uma suspensão de bromato de prata. Embora o caso presente seja semelhante, uma análise matemática rigorosa tendo em conta todas

as espécies *possíveis* em solução permite efectuar os cálculos sem ser necessário recorrer ao artifício da computação de constantes aparentes. Outra vantagem do método que agora se propõe é a de seleccionar dentre uma série de espécies possíveis aquelas que têm existência real em solução ou, pelo menos, cuja concentração é significativa.

É evidente que, em qualquer momento de titulação, as espécies *possíveis* em solução serão as seguintes:



A formação de espécies com $n > 2$ é pouco provável e, para não complicar desnecessariamente a exposição, não será considerada na dedução das fórmulas. É de notar, porém, que esta exclusão não é arbitrária; na aplicação da fórmula geral aos resultados experimentais, obtêm-se curvas de 1.^a ordem mas não de ordem superior como aconteceria se espécies com $n > 2$ estivessem presentes em concentração apreciável.

Complexos do tipo MQ_2^+ não se formam usando excesso do metal.

Tendo em conta as restantes espécies resulta que as concentrações totais de ligante Q e metal M são:

$$C_Q = [Q] + [QH^+] + [QH_2^{++}] + [MHQ^{++}] + [MQ^+] + 2[M_2Q_2^{++}] + [M_2Q^{++}] + 2[M_3Q_2^{+++}] \quad (1)$$

$$C_M = [M^+] + [MQ^+] + [MHQ^{++}] + 2[M_2Q_2^{++}] + 2[M_2Q^{++}] + 3[M_3Q_2^{+++}] \quad (2)$$

E pelo princípio da electroneutralidade das soluções

$$[M^+] + [H^+] + [K^+] + [QH^+] + 2[QH_2^{++}] + [MQ^+] + 2[MHQ^{++}] + 2[M_2Q_2^{++}] + 2[M_2Q^{++}] + 3[M_3Q_2^{+++}] = [OH^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^-] \quad (3)$$

Mas

$$[NO_3^-] = C_M \quad \text{e} \quad [SO_4^-] = C_Q \quad (4)$$

Definindo «a», grau de neutralização, como o número de equivalentes de titulante adicionado por mole de ligante é evidente que

$$[K^+] = a.C_Q$$

De [1], [2] e [3] resulta pois

$$(2-a) C_Q - [H^+] + [OH^-] = 2[QH_2^{++}] + [QH^+] + [MHQ^{++}] \quad (5)$$

Ou

$$(2-a) C_Q - [H^+] + [OH^-] = 2 \cdot \frac{[Q] \cdot [H^+]^2}{k_1^H \cdot k_2^H} + \frac{[Q] \cdot [H^+]}{k_2^H} + K_{MHQ} \cdot \frac{[M] \cdot [Q] \cdot [H]}{k_2^H}$$

Resulta para a concentração de quinino livre em solução

$$[Q] = \frac{(2-a)C_Q - [H^+] + [OH^-]}{2 \times \frac{[H^+]^2}{k_1^H \cdot k_2^H} + \frac{[H^+]}{k_2^H} + K_{MHQ} \cdot [M] \cdot \frac{[H]}{k_2^H}} \quad (6)$$

onde k_1^H e k_2^H são, respectivamente, a primeira e a segunda constantes de dissociação do ião QH_2^{++} e K_{MHQ} a constante de estabilidade do complexo ácido MHQ , definida por

$$K_{MHQ} = [MHQ] / [QH] \times [M]$$

Quando os complexos formados não são muito estáveis, o termo $\frac{[H^+]^2}{k_1^H \cdot k_2^H}$ é pequeno em relação a $\frac{[H^+]}{k_2^H}$. Nestas condições a expressão (6) pode ser simplificada para

$$[Q] = \frac{(2-a)C_Q - [H^+] + [OH^-]}{\frac{[H^+]}{k_2^H} (1 + K_{MHQ} \cdot [M])} \quad (7)$$

A concentração de quinino livre pode então ser calculada se forem conhecidas as constantes de dissociação do ião QH_2^{++} , a concentração de ião metálico livre, a constante de estabilidade do complexo ácido e o pH da solução. Em geral este problema é difícil de resolver directamente e só um método de aproximações sucessivas dá resultados adequados. Condições mais favoráveis resultam quando a concentração do ião metálico é constante — o que se assegura usando um excesso

grande de sal do metal ou provocando o equilíbrio com um precipitado pouco solúvel [6] — e quando a constante de estabilidade do complexo ácido é previamente conhecida. Esta calcula-se facilmente quando o complexo MHQ é a única espécie contendo o ião metálico existente numa determinada zona tampão [5]. Este é o caso presente como se vê na Figura 1.

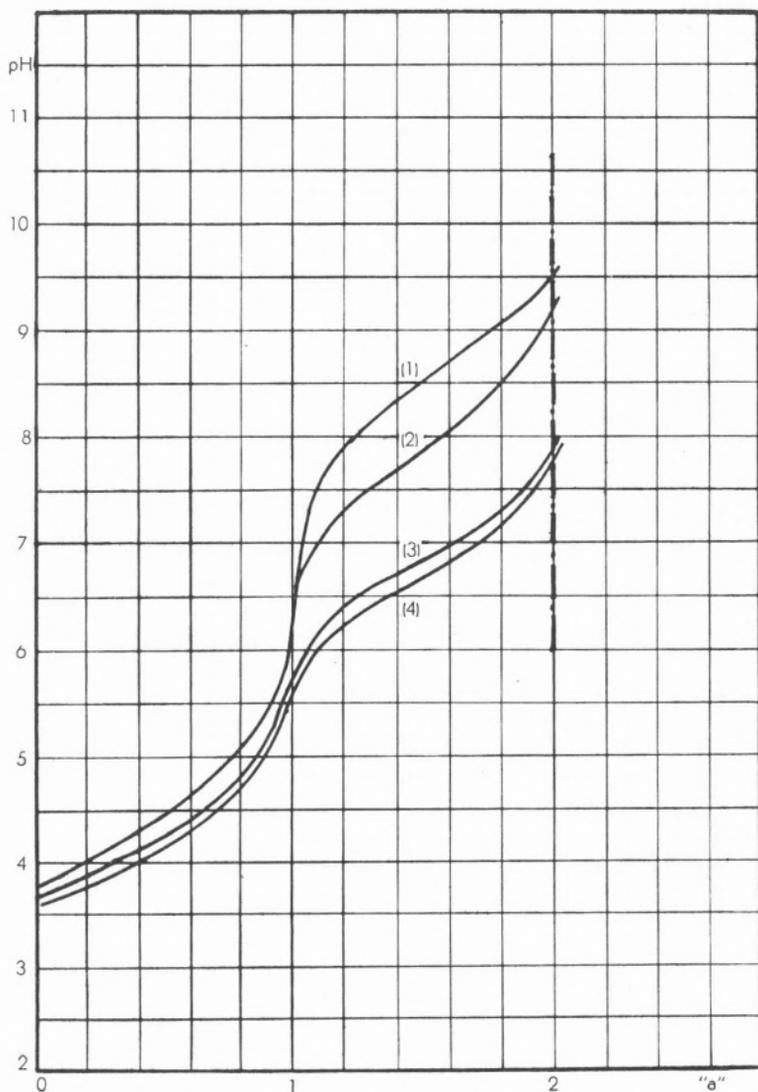


FIG. 1 — Titulações de sulfato de quinino com hidróxido de potássio. (1) Sulfato de quinino; (2) Sulfato de quinino na presença de uma quantidade equimolar de nitrato de prata - $C_M/C_Q = 1$; (3) Idem, $C_M/C_Q = 10$; (4) Idem, ibid. $C_M/C_Q = 20$

Nestas circunstâncias a dedução pode prosseguir do seguinte modo:

De (1), omitindo cargas para simplificar

$$C_Q - \alpha [Q] = [MHQ] + [MQ] + 2[M_2Q_2] + [M_2Q] + 2[M_3Q_2] \quad (8)$$

onde

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{k_2^H} + \frac{[H^+]^2}{k_1^H \cdot k_2^H}$$

Ou

$$C_Q - \alpha [Q] = K_{MHQ} \cdot \frac{[H] \cdot [M] \cdot [Q]}{k_2^H} + [M] [Q] K_{MQ} + \\ + 2 \beta_{22} [M]^2 [Q]^2 + \beta_{21} [M]^2 [Q] + 2 \beta_{32} [M]^3 [Q]^2 \quad (9)$$

E ordenando

$$K = \frac{C_Q - \alpha [Q]}{[M] \cdot [Q]} - K_{MHQ} \cdot \frac{[H]}{k_2^H} = \{K_{MQ} + \beta_{21} [M]\} + \\ + \{2 \beta_{22} [M] + 2 \beta_{32} [M]^2\} [Q] \quad (10)$$

onde

$$K_{MQ} = [MQ] / [Q] [M]$$

$$\beta_{21} = [M_2Q] / [M]^2 [Q]$$

$$\beta_{22} = [M_2Q_2] / [M]^2 [Q]^2$$

$$\beta_{32} = [M_3Q_2] / [M]^3 [Q]^2$$

A expressão mais geral, tendo em conta as espécies M_nQ_{n+1}

M_nQ_n e $M_{n+1}Q_n$ com $n > 2$, seria

$$\frac{C_Q - \alpha [Q]}{[M] [Q]} - K_{MHQ} \frac{[H]}{k_2^H} = \sum_{n=1}^{\infty} n [M]^{(n-1)} [Q]^{(n-1)} \{ \beta_{nn} + \beta_{(n+1)n} [M] + \beta_{n(n+1)} [Q] \}$$

em que, evidentemente,

$$\beta_{11} = K_{MQ}$$

Se de facto $[M]$ puder considerar-se constante — e identificado em primeira aproximação com C_M quando se usa um excesso grande do sal do metal (caso da titulação no Quadro I usando $C_M/C_Q=10$ e 20) — é natural que representando grãficamente o valor de $K = \frac{C_Q - \alpha [Q]}{[M] \cdot [Q]} - K_{MHQ} \frac{[H]}{k_z}$ em função de $[Q]$ se obtenha uma linha recta quando espécies com $n > 2$ possam ser ignoradas.

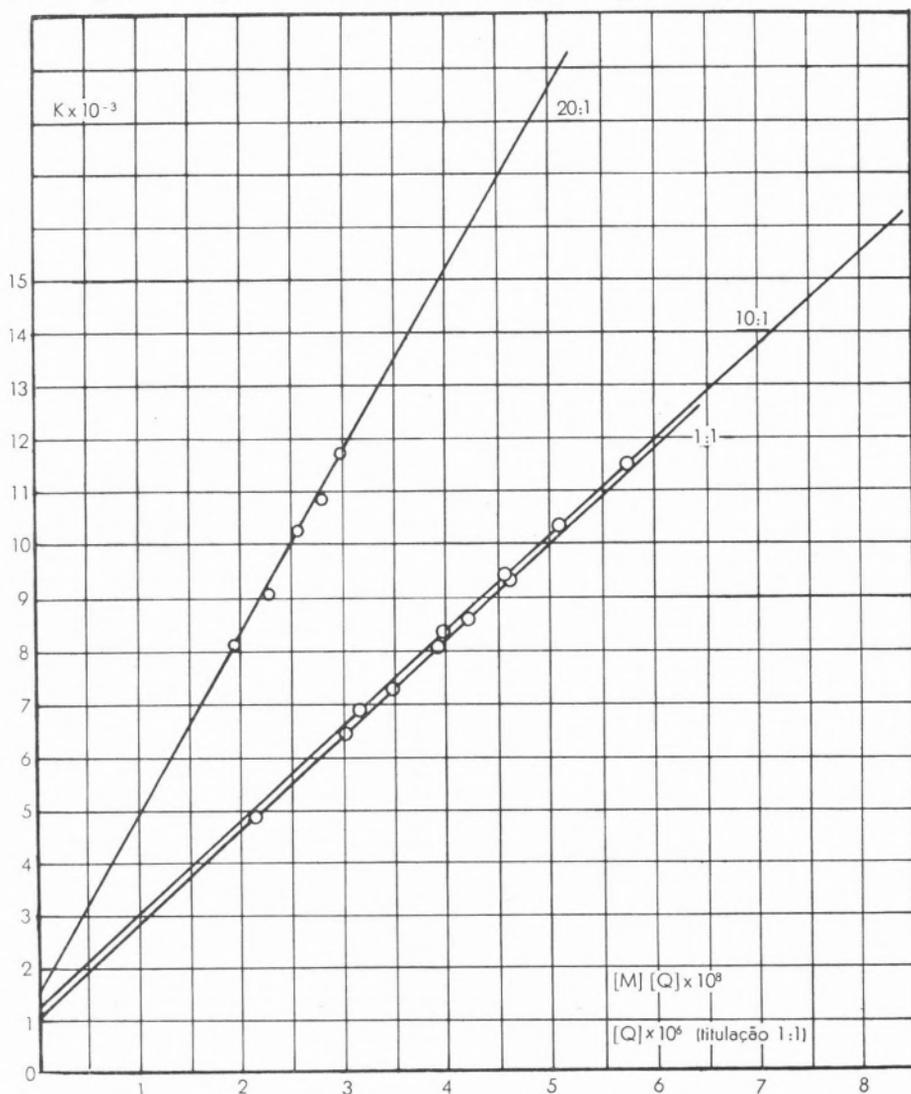


FIG. 2 — Variação de K (equação 10) com a concentração de quinino livre $[Q]$ — titulações $C_M/C_Q=10$ e $C_M/C_Q=20$ — e com o produto $[M].[Q]$ — titulações $C_M/C_Q=1$

Na Figura 2 mostram-se estas representações gráficas para as diferentes titulações. Nos casos de $C_M/C_Q=10$ e 20 o valor de $[M]$ usado em primeira aproximação foi $[M]=C_M-C_Q$, sendo depois corrigido a partir dos primeiros valores das constantes. É de notar que esta correcção não é realmente de primordial importância pois as diferenças resultantes não são significativas.

Obtidos os gráficos lineares é um problema simples calcular os valores de todas as constantes por meio de um sistema de equações, utilizando o valor das ordenadas na origem e dos coeficientes angulares das rectas.

No caso da titulação em que $C_M/C_Q=1$ as espécies M_2Q e M_3Q_2 não se formam por não haver suficiente quantidade de ião metálico em solução. Neste caso pode-se representar directamente K em função do produto $[M] \cdot [Q]$ calculado por aproximações sucessivas.

Obtém-se novamente uma linha recta — Figura 2 — em que a ordenada na origem dá o valor de K_{MQ} e a tangente é igual a $2\beta_{22}$.

Este método permite portanto não só determinar sem ambiguidade os valores das constantes de estabilidade de todas as espécies significativas em solução mas também confirmar a presença ou a ausência das espécies possíveis.

Os limites de erro apresentados para os resultados deste trabalho são os desvios máximos dos valores médios obtidos nas várias titulações. É interessante comparar estes com os apresentados por Schwarzenbach e colaboradores no artigo sobre os complexos prata-etilenodiamina [6], em geral de uma ordem de grandeza 10 vezes superior.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 — Constantes de dissociação do ião quinínio — QH_2^{++}

Constantes de dissociação definidas por $k_1^H = \frac{[QH][H^+]}{[QH_2]}$ e $k_2^H = \frac{[Q][H^+]}{[QH]}$ foram computadas pelos métodos gerais conhecidos. Os valores obtidos são apresentados no Quadro II, juntamente com análogos valores achados por outros investigadores.

QUADRO II

Constantes de dissociação do ião QH_2^{++}

	(a)	(b)
pk_1	$4,36 \pm 0,01$	4,32
pk_2	$8,51 \pm 0,01$	8,47

(a) Presente trabalho: $T = 20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$, $\mu = 0,1$ (NO_3K).

(b) R. Cristopher [7]: $T = 20^\circ \text{C}$ (convertido em constantes de dissociação ácida usando $pK_w = 14,17$).

A concordância entre os diferentes valores é excelente e é claro que pk_1 corresponde à ionização do protão ligado ao átomo de azoto do núcleo quinolínico e pk_2 corresponde à ionização do protão ligado ao átomo de azoto do núcleo quinuclidínico. É curioso notar que em ambos os casos os valores são mais baixos que o que seria de esperar, isto é, ambos os centros são mais ácidos que o normal. Este facto sugere que o grupo hidroxílico e, possivelmente, o radical quinolínico exercem um pronunciado efeito indutivo negativo.

2 — Constantes de estabilidade dos complexos

Utilizando o método anteriormente descrito e calculando as ordenadas na origem e os coeficientes angulares por meio do método dos mínimos quadrados obtiveram-se os seguintes valores de constantes de estabilidade:

$$\begin{array}{ll}
 K_{M11Q} = 0,85 \times 10^2 & \dots \dots \dots \log K_{MHQ} = 1,95 \pm 0,03 \\
 K_{MQ} = 1,06 \times 10^3 & \dots \dots \dots \log K_{MQ} = 3,02 \pm 0,01 \\
 \beta_{21} = 2,85 \times 10^4 & \dots \dots \dots \log \beta_{21} = 4,46 \pm 0,01 \\
 \beta_{22} = 1,05 \times 10^{11} & \dots \dots \dots \log \beta_{22} = 11,02 \pm 0,05 \\
 \beta_{32} = 0 &
 \end{array}$$

O valor de K_{HMQ} deve identificar-se com o complexo formado por intermédio do átomo de azoto quinolínico e o de K_{MQ} com o formado por intermédio do átomo de azoto do núcleo quinuclidínico.

É significativo o facto de ser $\beta_{32} = 0$ confirmando que as espécies de $n > 2$ na fórmula geral têm pequena probabilidade de existência.

Outro facto curioso a apontar é que $\log \beta_{21} < \log K_{MQ} + \log K_{MHQ}$ mostrando que os dois átomos de azoto não são independentes como se poderia julgar dada a extensão da cadeia entre eles. Se assim fosse seria natural que a afinidade de MQ^+ pelo ião metálico fosse muito semelhante à de HQ^+ e $\log \beta_{21} \simeq \log K_{MQ} + \log K_{MHQ}$.

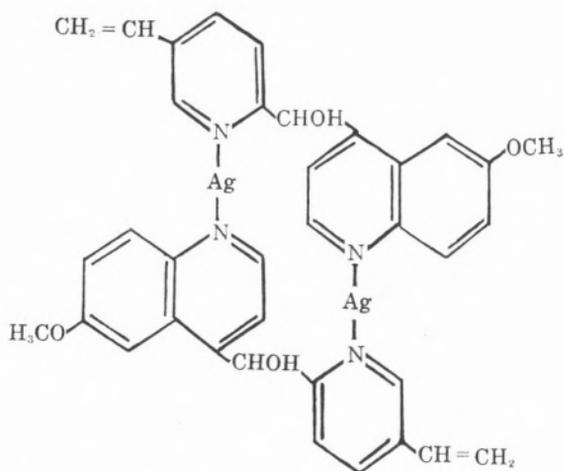
O pormenor mais interessante é porém a evidência na formação do complexo M_2Q_2 e o elevado valor da sua constante de estabilidade. Este complexo resulta da dimerização das espécies MQ e pode calcular-se o valor da constante de equilíbrio desta reacção



$$K_D = \frac{[M_2Q_2]}{[MQ]^2} = \frac{\beta_{22}}{K_{MQ}^2} = 0,945 \times 10^5$$

$$\log K_D = 4,97$$

Isto sugere que o complexo M_2Q_2 deve ser um das espécies predominantes em solução, o que é, à primeira vista, surpreendente, pois anéis de elevado número de membros tal como o que ocorre neste complexo são em geral pouco estáveis.



Por meio de modelos moleculares pode, porém, apreciar-se a conformação do complexo verificando-se que é perfeitamente possível e a sua estrutura não apresenta tensões. Os núcleos quinolínicos ficam

paralelos o que dá origem à formação de uma espécie de canal interno. Não seria de surpreender que, isolando as moléculas de cloreto de prata em grupos, este complexo fosse na verdade o agente responsável pelo fenómeno de «protecção» do colóide mencionado no início deste trabalho.

Na figura 3 apresenta-se o estudo da variação das concentrações das diferentes espécies com o valor do pH das soluções. A figura é válida para uma concentração de metal $C_M = 0,010$ M, o que corresponde a uma relação $C_M/C_Q = 10$, caso em que se verifica ser máxima a acção protectora [8].

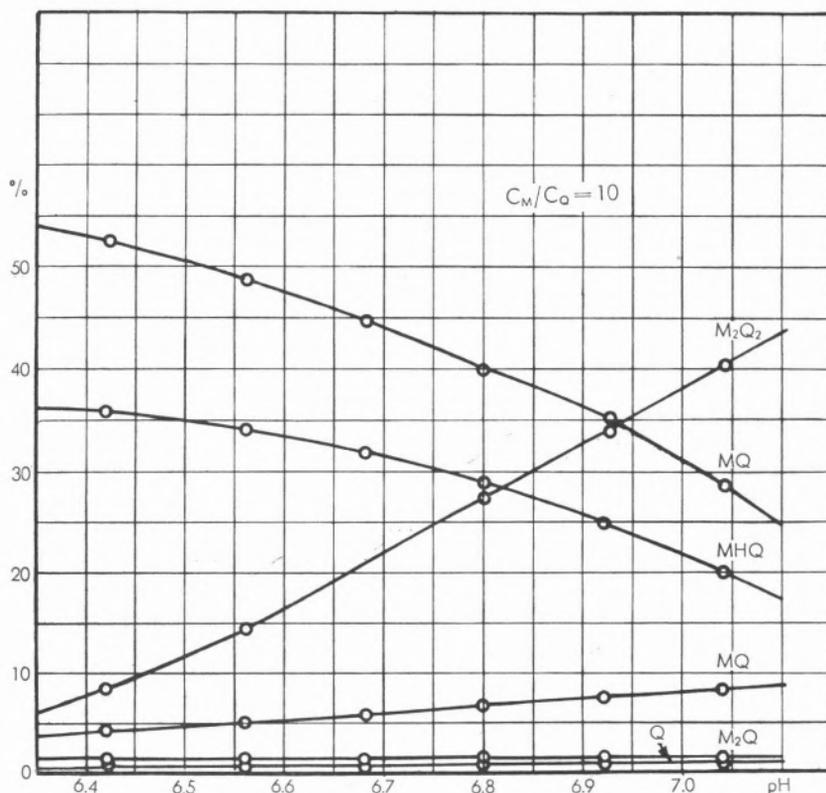


FIG. 3 — Distribuição das espécies contendo quinino em função do pH da solução

Esta figura confirma que M_2Q_2 é na verdade uma das espécies predominantes em solução mas evidentemente não é possível, uma vez que o aspecto quantitativo da acção protectora não está estudado, relacionar com esta a concentração das espécies.

A hipótese apresentada é, na verdade, aliciante; há porém, um certo número de factos que a ela se opõe: primeiro, verificou-se que a reacção entre os iões Cl^- e Ag^+ era quantitativa [1], o que é incompatível com o facto de ser um complexo o «agente protector», a não ser que no complexo haja uma afinidade residual para iões Cl^- ; em segundo lugar, o efeito verificou-se também quando a ordem de adição dos reagentes era invertida o que resulta numa concentração inicial de metal em solução muito baixa deixando por conseguinte o complexo M_2Q_2 de ser a espécie predominante.

Julgamos que a solução definitiva deste problema não pode ser conseguida por meios puramente químicos; no entanto, sob o ponto de vista teórico e das aplicações os resultados deste estudo são sugestivos. Num artigo posterior outros aspectos da acção protectora serão examinados e discutidos.

O autor agradece ao Ex.^{mo} Sr. Prof. Herculano de Carvalho a sugestão deste trabalho e o estimulante interesse tomado durante a sua realização.

SUMÁRIO

A prata forma com o quinino complexos dos tipos MHQ, MQ, M_2Q_2 e M_2Q . As constantes de estabilidade destes complexos foram determinadas por potenciometria e computadas por um método algébrico directo. Os resultados são discutidos em relação ao fenómeno do «efeito protector» do quinino sobre o colóide de cloreto de prata.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, dass Silber mit Chinin Komplexe der Typen MHQ, MQ, M_2Q , M_2Q_2 bildet. Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe wurden potentiometrisch bestimmt und nach einer direkten algebraischen Methode errechnet. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird der Schutzeffekt des Chinins auf das Silberchlorid-Kolloid erwogen.

SUMMARY

Silver forms with quinine complexes of the type MHQ, MQ, M_2Q_2 and M_2Q . Stability constants of these complexes were determined

by potentiometric measurements and calculated by a direct algebraic method. The results are discussed in relation to the «protective» effect of quinine on the colloid of silver chloride.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HERCULANO DE CARVALHO, A., *Acção protectora de sais de quinino sobre o cloreto de prata coloidal*, Comunicação à Academia das Ciências (Novembro de 1932).
- [2] *Idem, Idem* (Novembro de 1932).
- [3] *Idem, Idem* (Julho de 1933).
- [4] IRVING, H. e FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R., *Proc. Chem. Soc.*, July 1962, p. 250.
- [5] FRAUSTO DA SILVA, J. J. R., *D. Phil. Thesis* (Oxford 1962).
- [6] SCHWARZENBACH, G., ACKERMANN, H., MAISSEN, B., *Helv. Chim. Acta*, 35, 233 (1952).
- [7] CHRISTOPHER, R., *Ann. Trop. Med.*, 31, 45 (1937).
- [8] HERCULANO DE CARVALHO, A., e FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R., A publicar.

**A UTILIZAÇÃO DO ACELERADOR
DE VAN DE GRAAFF DO L. F. E. N.
PARA ESTUDOS DE RADIOGRAFIA INDUSTRIAL**

E. N. TELES PIMENTA

*Laboratório de Física e Engenharia Nucleares
Sacavém - Portugal*

Entregue em 27 12-1962

A radiografia industrial é um processo de contrôle não destrutivo que apareceu durante a última guerra mundial para fins militares, e tem sido desde então largamente utilizado e melhorado [1, 2]. Tem este processo o fim de descobrir imperfeições internas na fundição de peças ou na soldadura de chapas, e ainda de verificar pormenores ou defeitos em montagens de difícil observação, como é o caso dos projecteis teleguiados e satélites artificiais.

O objectivo deste trabalho é estudar a utilização de um acelerador de Van de Graaff de 2 MeV para a obtenção de radiografias. Neste acelerador a alta tensão é obtida pela acumulação de cargas num condutor que se denomina terminal de alta tensão. Este condutor recebe as cargas transportadas por uma correia de material isolante que é posta em movimento por meio de um motor. A correia é carregada por um dispositivo denominado sistema de carga da correia, que é construído e calibrado de modo a estabelecer no terminal tensões estabilizadas de 750 KeV a 2 MeV. O valor da tensão é fornecido por um voltímetro gerador com a precisão de $\pm 2\%$. Para a produção de raios X, o feixe de electrões incide num alvo de ouro com 3 mm de espessura arrefecido por uma corrente de água. O feixe tem a intensidade máxima de 250 μ A e pode ser focado de modo a ter o diâmetro mínimo de 1 mm.

Para fixar com precisão o início e o fim da irradiação foi montado no percurso do feixe um obturador. Como este não é arrefecido, a máxima intensidade que se utiliza neste trabalho é de 80 μ A. Para

evitar erros devido a flutuações na intensidade do feixe, utiliza-se um integrador de carga, e a exposição é medida pelo valor da carga total proveniente do alvo. O obturador é comandado pelo integrador de carga de modo a haver um controle rigoroso da exposição. Assim, para obter uma radiografia, o operador deve proceder da seguinte maneira:

- a) ajustar a tensão do acelerador e a intensidade do feixe aos valores convenientes e colocar o controle do feixe em posição «automatic»;
- b) desligar o motor que carrega o terminal de alta tensão, colocar a película e fixar no integrador a carga relativa à exposição que pretender realizar;
- c) disparar o feixe que fica a incidir no obturador;
- d) actuar o integrador de carga de modo a iniciar a integração e simultaneamente abre-se o obturador, dando início à irradiação;
- e) quando se atingir o valor da carga previamente marcado no integrador, fecha-se o obturador e cessa a irradiação;
- f) desligar o motor que carrega o terminal e retirar a película.

A aplicação dos raios X a trabalhos de radiografia industrial baseia-se na sua acção sobre as películas fotográficas e no seu poder de penetração. Para realizar um estudo completo das condições óptimas de experimentação torna-se necessário estudar: as características das películas, os conceitos que intervêm na apreciação das radiografias, o dispositivo experimental e a obtenção de curvas de exposição (curvas em que, para um dado material, a exposição se encontra representada em função da espessura a radiografar).

Estudo das características das películas

Toda a informação que necessitamos para determinar as propriedades de uma película pode-se resumir na obtenção de uma curva designada por curva característica — curva representativa da variação da densidade óptica em função do logaritmo da exposição (fig. 1).

A partir de uma curva característica podem-se definir dois conceitos que têm importância na escolha das condições de trabalho. Um deles é o conceito de velocidade de uma película. Diz-se que uma película tem maior velocidade do que outra quando, para obter com as

duas a mesma densidade óptica, é necessário para a primeira uma exposição mais curta do que para a segunda.

O outro conceito refere-se ao declive da região rectilínea da curva ($\gamma = \frac{dD}{d(\log E)}$) que se costuma designar por «gama». Possuindo várias curvas características para uma mesma película interessa-nos

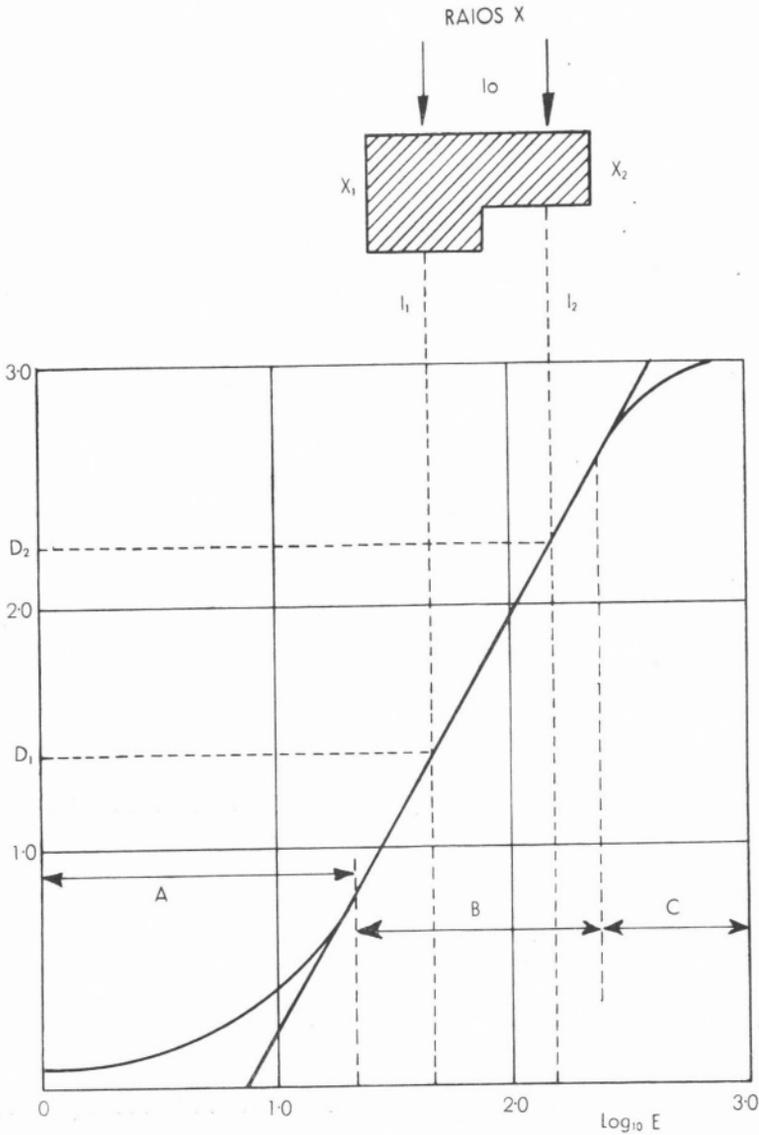


FIG. 1

trabalhar nas condições experimentais em que o valor de «gama» seja máximo.

As curvas características permitem assim resolver dois problemas fundamentais: a escolha da película e, para esta, as condições experimentais mais favoráveis. Dada a importância das curvas características vamos passar em revisão o método utilizado para a sua determinação.

As curvas características foram determinadas sem «écrans» de reforço e com o revelador Kodak DA-19 b à temperatura de 26° C. As exposições podem ser realizadas colocando simplesmente a película no percurso do feixe de raios X. Como as peças a radiografar têm grande variedade de espessuras e de materiais, seria correcto obter curvas características através de materiais de espessura e natureza diferentes. No entanto, trabalhos anteriores [3, 4] permitem concluir que as curvas características são independentes da espessura de material atravessado e da energia da radiação X, o que nos conduziu à sua determinação para um único caso.

Utilizou-se a montagem experimental que será descrita adiante, tendo como objecto um bloco de aço com 5 cm de espessura. Foram obtidas quatro curvas características para cada uma das películas com os tempos de revelação de 2, 4, 6 e 8 minutos. O tempo de fixação foi sempre de 20 minutos. Deste modo, o tempo de revelação é a única variável que condiciona o declive da curva característica.

Para as películas Kodak tipo AA foram realizadas quatro séries de irradiações (cada série referente a seu tempo de revelação) com feixes de intensidade 40 μ A, de modo que a densidade óptica varie desde valores da ordem de 0,4 até ao valor máximo de três. Para as películas do tipo M foram realizadas também quatro séries de irradiações com feixes de 80 μ A. Na figura 2 apresentam-se os resultados marcando em abcissas exposições (em coulombs) e em ordenadas densidades ópticas.

Conceitos que intervêm na apreciação das radiografias

Neste capítulo são definidos e discutidos os conceitos que intervêm na apreciação das radiografias. Esta discussão tem fundamental importância na montagem do dispositivo experimental. São quatro os conceitos que vamos examinar: sensibilidade, definição, contraste e latitude.

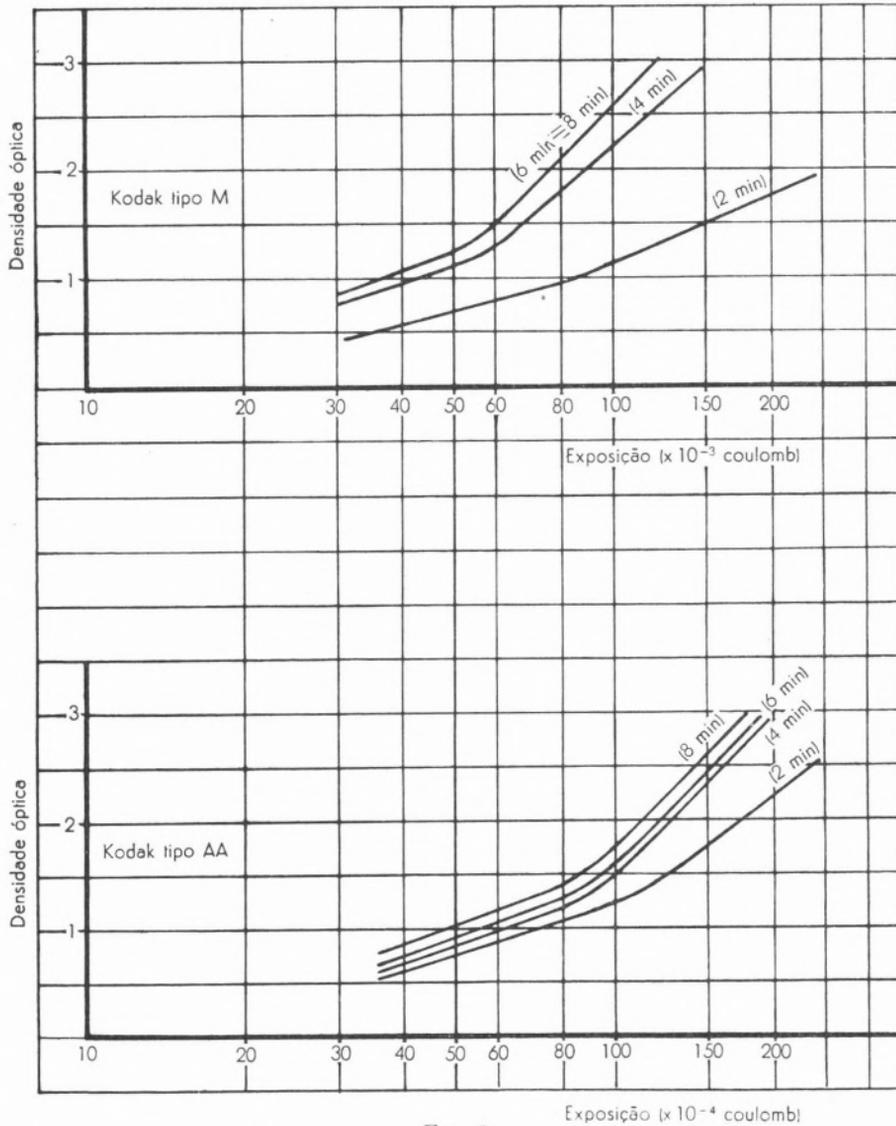


FIG. 2

a) *Sensibilidade*

A sensibilidade radiográfica define-se como a mais pequena fracção de espessura de um material que pode ser detectada numa película radiográfica. Exprime-se geralmente em percentagem. É fortemente influenciada pela radiação difundida, cuja acção tende a enegrecer uniformemente a película.

Deduzamos uma expressão para a sensibilidade radiográfica. Consideremos num objecto a radiografar duas espessuras diferentes x_1 e x_2 . Entre as intensidades incidentes na película através destas duas espessuras verifica-se a relação

$$\log I_2 - \log I_1 = 0,434 \mu (x_1 - x_2) \quad (1)$$

em que μ é o coeficiente de absorção linear do material.

Se x_1 e x_2 são duas espessuras correspondentes à parte rectilínea da curva característica tem lugar a seguinte relação (fig. 1)

$$D_2 - D_1 = \gamma (\log I_2 - \log I_1) \quad (2)$$

Substituindo (1) em (2) e passando à notação diferencial vem:

$$dD = - 0,434 \gamma \mu dx. \quad (3)$$

Donde
$$\frac{dx}{x} = \frac{-dD}{0,434 \gamma \mu x}.$$

O cociente $\frac{dx}{x}$ é a sensibilidade radiográfica e representa-se por s . Representemos também por $\alpha = dD$ a mínima diferença de densidades que é possível observar com precisão.

Então:
$$|s| = 2,3 \frac{\alpha}{\gamma \mu x}.$$

Utiliza-se o módulo de s por esta grandeza ser negativa.

Como já foi referido a sensibilidade radiográfica é influenciada pela acção da radiação difundida. Retomemos a expressão (3)

$$dD = - 0,434 \gamma \mu dx.$$

De $I = I_0 e^{-\mu x}$ vem $\mu dx = - \frac{dI}{I}.$

Donde substituindo

$$dD = 0,434 \gamma \frac{dI}{I}$$

A intensidade I compõe-se de duas partes: a radiação directa P e a radiação difundida S . Logo $I = S + P$ e $dI = dP$.

Notando que $dP = -\mu P dx$ vem

$$dD = -0,434 \gamma \mu \frac{P}{S + P} dx.$$

Donde
$$\frac{dx}{x} = -2,3 \frac{dD}{\gamma \mu x} \left(1 + \frac{S}{P}\right).$$

A razão $\frac{S}{P}$ é aproximadamente proporcional à espessura $\frac{S}{P} \approx kx$. A k dá-se o nome de «factor de difusão». Introduzindo esta aproximação temos:

$$|s| = \frac{2,3 \alpha}{\gamma \mu} \left(\frac{1}{x} + k\right)$$

Nos casos de maior interesse na prática, em que a espessura é grande, tanto x como k são maiores do que a unidade, e a última expressão pode tomar a forma aproximada

$$|s| = \frac{2,3 \alpha k}{\gamma \mu}.$$

Deste modo, para obter uma maior sensibilidade devemos trabalhar com uma película de elevado valor de «gama». Quanto à razão $\frac{k}{\mu}$ depende da natureza do objecto a radiografar e da energia da radiação X, desprezando a pequena variação que k e μ têm com a espessura. Esta razão tem um valor máximo a 0,6 MeV, mas no intervalo entre 1 MeV e 2 MeV é decrescente com a energia o que faz com que haja melhor sensibilidade radiográfica a 2 MeV do que a 1 MeV.

Na prática, especialmente em radiografia de soldaduras utilizam-se, para ter uma ideia da sensibilidade, objectos chamados penetrâmetros. Existem duas espécies de penetrâmetros: de fio e em escada. Um penetrâmetro de fio consiste numa caixa fechada contendo fios de diversos diâmetros de um mesmo metal. Um penetrâmetro em escada consiste numa escada, geralmente com seis a dez degraus, tendo em cada degrau um ou mais furos. A diferença de espessuras entre degraus é da ordem de 1 mm. As empresas que se

dedicam ao contrôle de construções metálicas (por exemplo a British Welding Research Association, a Lloyd's e a American Society of Mechanical Engineers) possuem penetrâmetros de seu próprio fabrico e de acordo com as normas estabelecidas para classificação das peças observadas.

b) *Definição*

Diz-se que uma radiografia possui uma boa definição quando aparecem perfeitamente delimitadas as zonas de densidades ópticas

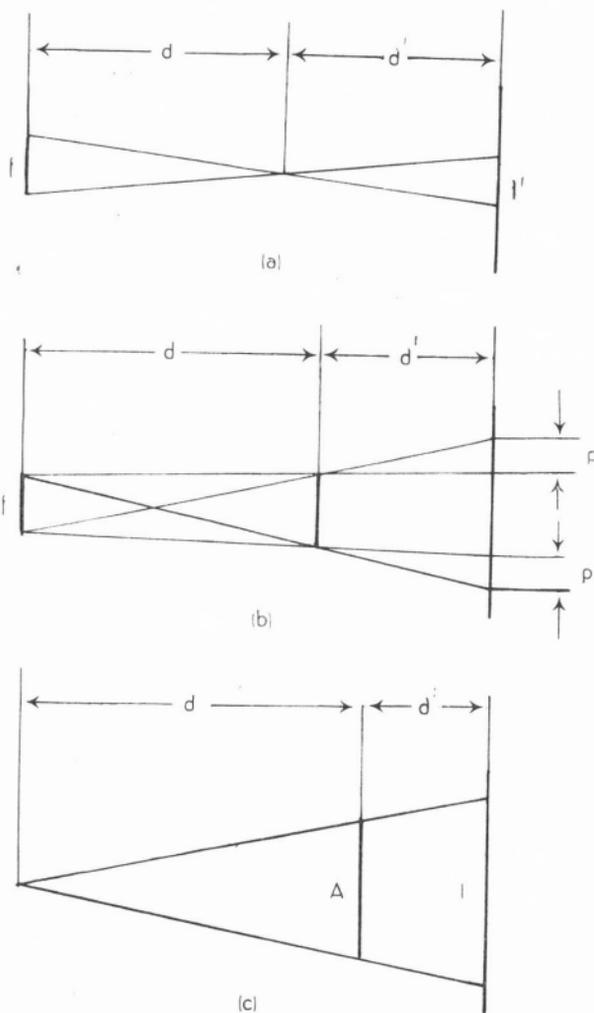


FIG. 3

diferentes. Para isso, é necessário que a radiografia reproduza rigorosamente o objecto, o que só é possível, se o feixe for de raios paralelos. Na prática, os feixes são sempre cónicos, e mesmo assim não o são rigorosamente por a origem não ser pontual. Vejamos a importância que este facto tem sobre a definição.

Consideremos um elemento de volume situado em O e suponhamos que a fonte é circular de diâmetro f . Então o elemento de volume vai produzir na película uma mancha circular de diâmetro f' tal que (fig. 3 a)

$$\frac{f'}{f} = \frac{d'}{d}$$

em que: d' — distância do elemento de volume à película, d — distância da fonte ao elemento de volume.

Examinemos agora o caso em que, em vez de um elemento de volume, se trata de um objecto circular de espessura desprezável. Neste caso, a largura da zona de penumbra que designamos por p , é dada por (fig. 3 b)

$$\frac{f}{p} = \frac{d}{d'} \quad \text{ou} \quad p = \frac{f \times d'}{d}$$

Podemos reduzir o valor de p diminuindo f e d' e aumentando d . O valor mínimo de f é de 1 mm e faz-se com que d' seja mínimo colocando o objecto o mais possível junto à película. O aumento de d é condicionado pelo facto de ter de se aumentar a exposição. Neste trabalho fixou-se a distância entre a fonte e a película em dois metros.

Mesmo após ter melhorado a definição, ainda a distinção das zonas de densidades ópticas diferentes, não é perfeita. Assim, consideremos que a fonte é rigorosamente pontual. Da figura 3 c conclui-se que

$$\frac{A}{I} = \frac{d}{d + d'}$$

em que A — tamanho do objecto; I — tamanho da imagem

ou

$$I = A \times \frac{d + d'}{d}$$

donde se conclui que a imagem, mesmo no caso em que $d' \ll d$, que é o que sucede na prática, aparece aumentada em relação ao objecto.

O facto não teria importância se o objecto fosse pouco espesso. Mas geralmente o objecto é bastante espesso o que faz com que o cociente $\frac{d + d'}{d}$ não seja o mesmo para todo o objecto e, portanto, haja partes mais amplificadas do que outras, o que provoca uma distorsão na imagem, diminuindo a definição.

c) *Contraste*

Uma radiografia possui tanto melhor contraste quanto maior for a diferença de densidades relativas a duas espessuras diferentes. Esta noção não aparece por vezes citada em artigos da especialidade, sendo então discutida juntamente com a de definição. Vamos discuti-la em particular, deduzindo uma expressão para o contraste.

Retomando a expressão

$$d D = - 0,434 \gamma \mu d x$$

temos

$$\left| \frac{d D}{d x} \right| = 0,434 \gamma \mu$$

em que $\left| \frac{d D}{d x} \right|$ é a grandeza que se designa por contraste. Como D é proporcional ao $\log E$ também se pode utilizar para definição de contraste $\left| \frac{d (\log E)}{d x} \right|$. Podemos portanto apreciar o contraste examinando as curvas de exposição.

Vamos agora deduzir uma expressão que tome em conta o efeito da radiação difundida. Retomando a expressão já conhecida do estudo da sensibilidade

$$d D = - 0,434 \gamma \mu \frac{P}{S + P} d x$$

donde

$$\frac{d D}{d x} = - 0,434 \gamma \mu \frac{1}{1 + k x}$$

ou

$$\left| \frac{d D}{d x} \right| = + 0,434 \gamma \frac{\mu}{k} \frac{1}{x}$$

Conclui-se então que o contraste diminui com a espessura, e aumenta na região de 1 a 2 MeV, em virtude de aumentar a razão $\frac{\mu}{k}$.

d) *Latitude*

Latitude é a máxima diferença de espessuras que pode ser observada com nitidez numa radiografia. Com o conhecimento desta grandeza podemos estabelecer se, para radiografar um objecto, são necessárias uma ou mais radiografias.

A definição de latitude é bastante vaga, mas pode ser tornada mais precisa se estabelecermos os limites entre os quais é possível fazer variar a densidade óptica. A instalação experimental condiciona o limite mínimo da densidade, pois este não pode ser fixado num valor muito baixo, em virtude da acção da radiação difundida. Fixemos este limite em 0,6. Como acima da densidade 2,5 a observação de pormenores na radiografia é difícil, fixamos o limite superior em 2,5. A latitude radiográfica é portanto, a máxima diferença de espessuras que corresponde a uma variação de densidades ópticas entre 0,6 e 2,5. Como o coeficiente de absorção linear do material a radiografar é menor a 2 MeV do que a 1 MeV, conclui-se que a latitude radiográfica é maior a 2 MeV do que a 1 MeV.

Por outro lado, da lei de Lambert-Beer, conclui-se que a variação da latitude com a intensidade da radiação é uma função logarítmica, sendo portanto pouco afectada pela radiação difundida. Este facto torna desnecessária a discussão da variação da latitude com a intensidade da radiação difundida.

Montagem experimental

A montagem experimental é condicionada por dois factores: acção da radiação difundida e boa definição radiográfica. A influência do 2.º factor foi já discutida quando se tratou de definição radiográfica. Vamos então discutir os métodos utilizados para a eliminação da radiação difundida.

a) *Limitação do feixe incidente*

A radiação X produzida no alvo propaga-se em todas as direcções, sendo apenas a que se propaga na direcção frontal, a que tem energia

próxima de 2 MeV. A radiação que se propaga em direcções vizinhas da direcção frontal, incide na película, mas toda a radiação que se propaga noutras direcções será difundida pela sala. É então necessário limitar o feixe de radiação X. Para isso, foi construído um colimador cilíndrico em chumbo com 10 cm de espessura, que reduz a cerca de 2 % a intensidade da radiação que o atravessa, na hipótese dessa radiação ter a energia de 2 MeV. Como a energia da radiação é inferior, a redução na intensidade é ainda mais elevada. A saída do colimador tem uma abertura circular de 30° em relação à fonte de raios X, o que permite a obtenção de radiografias a partir da distância de 1 metro.

b) *Redução da radiação difundida pelo alvo*

Numa montagem radiográfica a primeira fonte de radiação difundida é o conjunto alvo-colimador. Esta radiação de baixa energia incide na película, e os seus efeitos somam-se aos da radiação difundida pelo próprio objecto a partir da radiação directa nele incidente. Para eliminar a radiação difundida pelo conjunto alvo-colimador pode-se filtrar a radiação junto ao alvo, utilizando peças de material absorvente, por exemplo chumbo, denominadas filtros. No entanto, a utilização de filtros foi abandonada por elevar muito a exposição.

c) *Protecção da película radiográfica*

A protecção da película radiográfica consiste na colocação de dois filtros de chumbo, um de cada lado do chassis. O filtro que se encontra entre o objecto e o chassis não pode ser muito espesso por aumentar a exposição. Foram escolhidas as espessuras de 4 mm para a primeira protecção e a de 12 mm para a segunda, à distância de 4 cm uma da outra ficando a película a meia distância de ambas.

A primeira protecção tem por fim eliminar as radiações difundidas pelo alvo, colimador e objecto. O filtro de 12 mm de espessura tem por finalidade absorver a radiação difundida que incide na película, em direcção oposta à do feixe primário. Provém esta radiação da fracção do feixe de raios X que não incide nas protecções da película, e que se difunde na sala. A intensidade desta radiação não é elevada, pelo que é mais que suficiente a espessura de 12 mm de chumbo.

d) *Utilização de grades*

Na radiografia médica para anular o efeito da radiação difundida utilizam-se «grades». Este sistema tem sido aplicado à radiografia industrial, mas como nesta a energia da radiação é elevada



FIG. 4

exige-se um sistema de barras de chumbo, ao qual um motor dá um movimento contínuo em torno da película. O método não é prático devido ao tamanho e peso da instalação e não foi portanto considerado nesta montagem. Para melhor compreensão é fornecido um esquema da montagem experimental (fig. 4).

Estudo das condições de exposição

O estudo das condições de exposição comporta dois problemas distintos: a escolha da energia da radiação X e a obtenção de curvas de exposição.

a) *Escolha da energia da radiação X*

Com o acelerador de Van de Graaff dispomos de uma gama de energias de 750 KeV a 2 MeV. Verifica-se, no entanto, uma má reprodutibilidade de resultados na região de 1 MeV. Segundo um trabalho realizado neste laboratório [5] a intensidade de radiação X a 50 cm de distância do alvo é dada por $I = 160 E_0^{2,9}$ roentgens/minuto/miliampere em que E_0 é a energia inicial do feixe de electrões. Para a distância de 2 metros o factor constante não é 160 mas podemos afirmar

que, aproximadamente, a intensidade varia com o cubo da energia. Determinemos então os valores de E_0^3 na vizinhança de 1 MeV e de 2 MeV.

E_0 (MeV)	0,9	1	1,1	1,9	2	2,1
E_0^3	0,729	1	1,331	6,86	8	9,26

Determinando as razões $\frac{1,331}{0,729} = 1,83$ e $\frac{9,26}{6,86} = 1,35$ conclui-

-se que no intervalo de 0,9 MeV a 1,1 MeV a intensidade quase duplica, enquanto que no intervalo de 1,9 MeV a 2,1 MeV a intensidade pouco aumenta. Deste modo qualquer variação na tensão do acelerador introduz um erro apreciável na vizinhança de 1 MeV, e é desprezável na vizinhança de 2 MeV.

Existem, além deste, outros factores pelos quais devemos trabalhar na região de 2 MeV:

- a) as espessuras que se podem radiografar a 2 MeV são superiores às que se podem radiografar a 1 MeV;
- b) a sensibilidade radiográfica aumenta com a energia no intervalo de 1 MeV a 2 MeV;
- c) o contraste radiográfico é melhor a 2 MeV do que a 1 MeV;
- d) a latitude radiográfica é superior a 2 MeV do que a 1 MeV.

Tomando em conta estes factores a determinação das curvas de exposição é apenas realizada para a energia de 2 MeV.

b) *Obtenção de curvas de exposição*

A aplicação prática dos raios X ao controle de peças metálicas envolve três aspectos diferentes:

- 1) observação de defeitos em peças de espessura aproximadamente constante. É o caso de soldaduras em chapas metálicas, como acontece na construção de carruagens, navios, canalizações, etc.;

- 2) observação de defeitos em peças fundidas com grande variedade de espessuras. É o caso de peças para o fabrico de motores, máquinas agrícolas, armas, etc.;
- 3) observação de peças constituídas por vários materiais de natureza e espessuras diferentes nas quais se pretende investigar pormenores ou defeitos de montagem. É o caso da observação de torpedos, granadas, máquinas de precisão, etc.

Estes três aspectos comportam soluções diferentes, que vamos apreciar em seguida:

1 — Neste primeiro caso utiliza-se uma curva de exposição para a densidade constante 1,0.

A curva de exposição para o aço obtem-se da seguinte forma: realiza-se uma série de exposições de um objecto constituído por oito degraus de aço tendo o de menor espessura 1 cm e o de maior espessura 15 cm. Nas radiografias obtidas mede-se a densidade óptica em todos os degraus. Os tempos de revelação utilizados foram de 8 minutos e 6 minutos para as películas tipo A A e tipo M respectivamente. A temperatura do revelador era de 28° C. Representa-se num gráfico a densidade óptica em função da espessura do aço, obtendo-se assim um conjunto de linhas, cada uma referente a uma dada exposição. Em seguida, tomam-se os pontos em que estas linhas intersectam a linha de densidade constante 1,0, e representam-se estes pontos num outro gráfico, tendo em abcissas espessuras e em ordenadas exposições. É esta a linha que se utiliza na prática (fig. 5).

Basta possuímos a curva relativa ao aço para realizarmos radiografias de qualquer material. Como na região de energia em que trabalhamos, o principal processo de absorção é por efeito de Compton, a absorção é aproximadamente proporcional à densidade do material, o que faz com que possamos converter uma certa espessura de um dado material, na espessura equivalente de aço, multiplicando a espessura dada pela densidade do material em relação ao aço. Com o valor obtido lê-se na curva referente ao aço o valor da exposição. Este valor é aproximado mas permite obter uma radiografia em boas condições.

2 — Neste caso, como se trata de uma peça com grande variedade de espessuras, a exposição é escolhida de forma a obter-se através da região de menor espessura uma densidade de 0,20. Para calcular esta exposição, é portanto necessário uma curva idêntica à do caso anterior, mas referida à densidade óptica 2,0. Então, seguindo o método

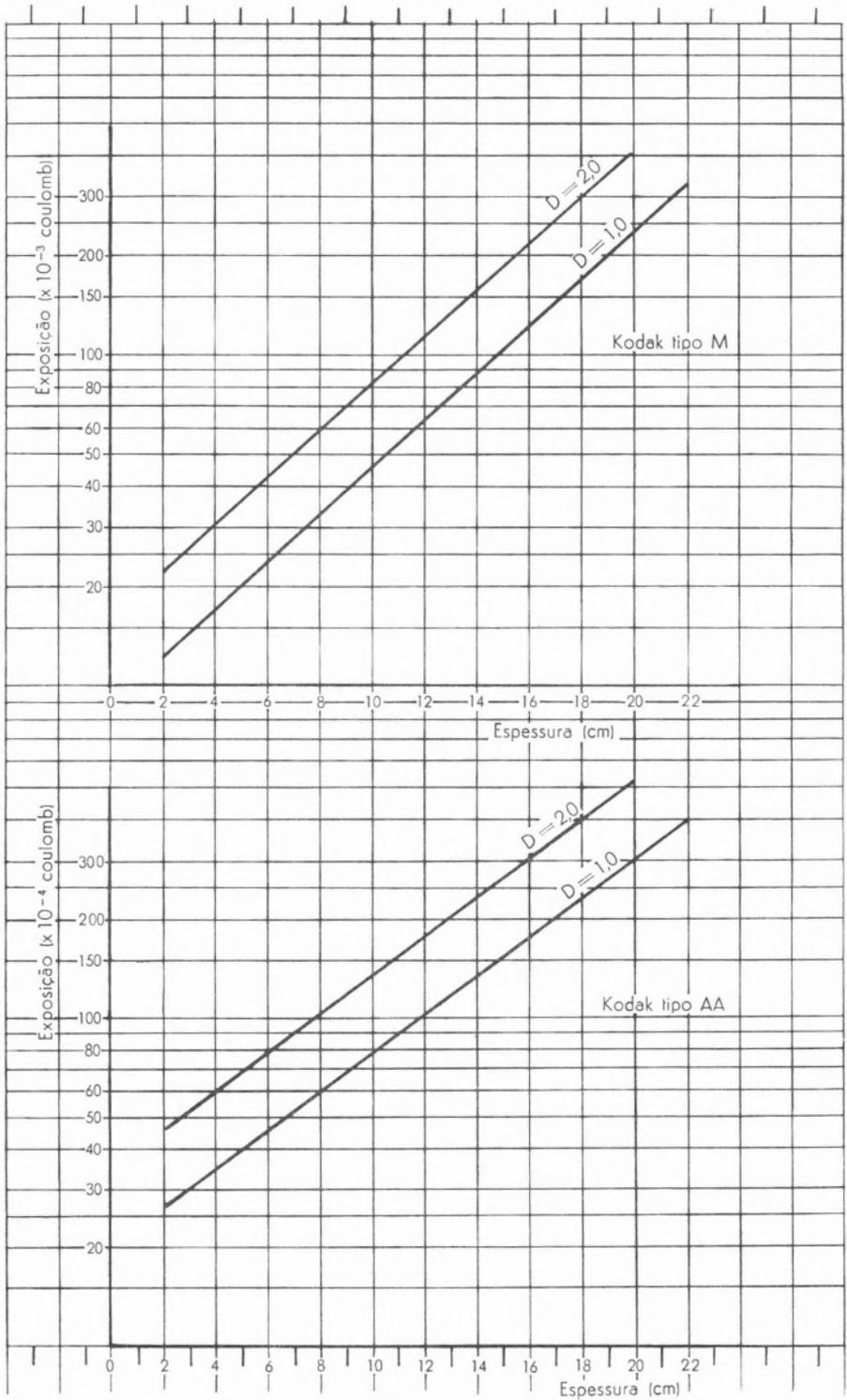


FIG. 5

experimental do caso anterior, determinou-se uma curva de exposição para a densidade óptica 2,0 (fig. 5).

3 — Este caso é uma extensão do anterior. Para calcular a exposição temos de utilizar as curvas obtidas nos dois casos anteriores, e de realizar as conversões das espessuras dos vários materiais, a espessuras equivalentes de aço. No entanto, o problema dificulta-se, quando não conhecemos exactamente a constituição interna da peça a radiografar.

Então é necessário obter, com condições aproximadas, uma radiografia prévia, e a partir desta determinar as condições exactas.

RESUMO

Este trabalho tem como finalidade obter curvas de exposição para utilizar o acelerador de Van de Graaff em radiografia industrial. São estudadas as propriedades de duas películas, e para conseguir as melhores condições experimentais, são discutidas, em especial, o valor da energia de irradiação e a eliminação da radiação difundida.

SUMMARY

The purpose of this work is to determine exposition curves in order to apply the Van de Graaff accelerator to industrial radiology. The properties of two films are studied, and, in order to obtain the best experimental conditions, the irradiation energy value and the elimination of the scattered radiation are specially discussed.

AGRADECIMENTO

Agradecemos ao Ex.^{mo} Sr. Dr. Carlos Cacho a orientação e, ao mesmo tempo, o haver-nos entregue este trabalho, ao Sr. Dr. R. Pacheco de Figueiredo a frequente e útil permuta de ideias e ao Sr. Eng.^o M. Campos Costa a colaboração na montagem do sistema electrónico associado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CROWTHER, J. A., *Handbook of Industrial Radiology*, Edward Arnold Ltd. 2nd edition (London, 1949).
- [2] WILTSHIRE, W. J., *A Further Handbook of Industrial Radiology*, Edward Arnold Ltd. (London, 1957).
- [3] BUECHNER, W. W., VAN DE GRAAFF, R. J., FESHBACH H., BURRIL, E. A., SPERDUTO, A. e MC INTOSH, L. R., *A.S.T.M. Bulletin* n.º 155 (December, 1948).
- [4] BURRIL, E. A. e BUECHNER, W. W., *A.S.T.M. Bulletin*, n.º 148 (October 1947).
- [5] ANTA, M. C., COSTA, M. J. C., ROSA, R. N., SILVA, C. M. e NOVAIS, H. M., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.ª série, B, VIII, 187 (1961).

A DIRECÇÃO DA *REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA* ESPERA PODER MELHORAR AS CONDIÇÕES DE PUBLICAÇÃO DESTA *REVISTA*, A PARTIR DO PRÓXIMO NÚMERO, MODIFICANDO O SEU ASPECTO GRÁFICO E PUBLICANDO REGULARMENTE QUATRO NÚMEROS POR ANO.

NORMAS PARA A COLABORAÇÃO NA «REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA»

1 - Natureza dos artigos

A «Revista Portuguesa de Química» publica artigos originais que, conforme a sua extensão e natureza, se podem considerar de várias classes:

A - Artigos com carácter de investigação científica;

B - Artigos de interesse geral, como biográficos, históricos, pedagógicos, etc.;

C - Comunicações apresentadas em reuniões dos Núcleos da Sociedade;

D - Conferências;

E - Comunicações ao Director da Revista;

F - Notas de laboratório.

2 - Título e autoria dos artigos

Os artigos das classes, *A*, *B*, *C*, e *D* deverão ter um título o mais conciso possível, que exprima com precisão o contexto. Se for necessário, e para não tornar o título demasiadamente extenso, usa-se um subtítulo.

O título será seguido pelo nome do autor, ou autores, abreviado o mais possível com o uso de iniciais. Títulos académicos devem ser omitidos. Por baixo do nome do autor indicar-se-á o local em que o trabalho foi executado.

Artigos das classes *E* e *F* serão, por natureza, simplificados. O nome do autor, ou autores, e o local do trabalho indicar-se-ão no fim do artigo.

Se o artigo constitui uma comunicação em qualquer reunião científica, deve indicar-se na primeira página, em nota de fim, de página, a designação, data e local da reunião.

3 - Idioma utilizado

Os artigos devem ser escritos em português. Excepcionalmente, poderão ser aceites artigos em espanhol, francês, inglês ou alemão.

4 - *Sumário e resumos*

Todos os artigos das classes *A* e, eventualmente, *C* serão precedidos dum sumário, *escrito na mesma língua que o artigo*, em que se indique o motivo por que se fez a investigação, os resultados obtidos e o seu significado.

Os artigos serão seguidos por resumos em duas outras línguas, de preferência francês e inglês, mais breves que o sumário que precede o artigo. Se o artigo não foi escrito em português, um destes resumos será obrigatoriamente escrito em português.

5 - *Texto*

De todos os artigos seja qual for a sua classe, será enviado o original, dactilografado a dois espaços em papel de máquina de 27,7×21,5 cm, e uma cópia a papel químico. Deve-se utilizar uma só face de cada folha do papel de máquina e deixar-se, no lado esquerdo, uma margem de pelo menos 2,5 cm.

No texto dum artigo da classe *A* começar-se-á por parágrafos que descrevem o fim da investigação realizada e o processo adoptado para o atingir, seguindo-se a parte experimental e a sua discussão. Deve-se ser o mais conciso possível. Se o processo experimental já foi publicado, basta indicá-lo como referência bibliográfica; se se tratar de processos já conhecidos e simplesmente adaptados, basta uma descrição muito breve.

Nos artigos desta classe *A*, não são aconselháveis notas do fim de página; as indicações que seriam contidas nessas notas deverão ser incluídas no lugar próprio do texto.

Nos artigos da classe *B*, já são admissíveis notas do fim de página. Indicam-se essas notas com numeração corrida por um número usado como expoente. Inclui-se no original, logo a seguir à indicação da nota, o texto desta, separando-o do restante texto por dois traços horizontais.

Todo e qualquer agradecimento ou reconhecimento de trabalho executado por outrém será incluído em secção especial no fim do texto.

6 - *Referências bibliográficas*

Os antecedentes bibliográficos devem reduzir-se aos que tenham ligação directa com o trabalho, sendo-se o mais conciso possível nos comentários a eles feitos.

As citações bibliográficas obedecerão às seguintes normas: não se intercalam no texto; irão para o fim do artigo (classes *A*, *C*, *E*, e *F*), ou como nota do fim de página (classes *B* e *D*), com numeração seguida. O número correspondente à citação intercala-se no texto dentro de parêntesis. Na lista de bibliografia, os números dentro de parêntesis serão alinhados à esquerda com o resto do texto, se a indicação ocupar mais do que uma linha, as linhas seguintes serão recuadas.

O modo de indicar essas referências é o seguinte:

a) Referência a publicação periódica.

- 1.º – Nome do autor ou autores, simplificados com o uso de iniciais;
- 2.º – Nome do periódico, com a abreviação indicada em «List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts»;
- 3.º – Número do volume;
- 4.º – Número das páginas;
- 5.º – Ano da publicação.

Exemplo:

[13] SUKAVA, A. J., e C. A. WINKLER, *Can Journ. Chem.*, **33**, 961 (1955).

Se o autor é desconhecido, não se usa «anônimo», suprime-se a parte relativa ao nome do autor.

Exemplo:

[7] *Chem. Eng. News*, **31**, 319 (1953).

b) Referência a livros.

- 1.º – Nome do autor ou autores, simplificados com o uso de iniciais;
- 2.º – Título do livro, entre aspas;
- 3.º – Número do volume;
- 4.º – Número da edição, se houver mais do que uma;
- 5.º – Nome e localidade do editor;
- 6.º – Data de publicação;
- 7.º – Número das páginas com a referência que interessa.

Exemplo:

[3] SZYMANOWITZ, R., «Colloidal Graphits», em «Colloidal Chemistry», vol. VI, por J. Alexander, Reinhold Publishing Corp., New York, 1945, pág. 436-56.

c) Referência a patentes.

- 1.º - Nome do autor ou autores, simplificados com o uso de iniciais;
- 2.º - Empresa proprietária da patente;
- 3.º - Número e nacionalidade da patente;
- 4.º - Data de concessão da patente.

Exemplo:

- [12] THURSTON, J. T. (para American Cyanamid Co.), Patente norte-americana nº 2525247 (10 de Out., 1950).

7 - *Discussão*

No fim dos artigos da classe C será incluída a discussão que possa ter havido acerca da comunicação na reunião em que foi apresentada.

8 - *Expressões matemáticas - Fórmulas - Nomenclatura*

Deve ter-se o máximo cuidado na escrita das expressões matemáticas. Devem indicar-se com clareza os expoentes, letras maiúsculas e minúsculas, índices inferiores e superiores. Evite-se a repetição de expressões complicadas, representando-as com símbolos simples. As letras gregas e símbolos pouco usuais indicar-se-ão por extenso na margem do texto. É conveniente utilizar expoentes fraccionários em vez de sinais de radicais e o traço / para fracções, quando o seu uso possa economizar espaço vertical.

As equações, quer matemáticas, quer químicas, serão numeradas consecutivamente, para fácil referência.

Fórmulas de compostos que não possam ser facilmente representadas em caracteres de imprensa devem ser enviadas em desenho.

Na nomenclatura química usar-se-á, tanto quanto possível, a nomenclatura da U. I. Q. P. A. Na ausência de regras de nomenclatura ou para simplificação do nome do composto, poder-se-á usar um nome de uso corrente, desde que esse nome seja definido na primeira vez que for usado.

Sempre que possível, é conveniente usar unidades do sistema Giorgi racionalizado ou as unidades habituais o caso particular a que o artigo se refira. Devem ser dadas dimensões para todos os termos menos usuais. Se se usar uma nomenclatura ou simbolismo especializado, é conveniente incluir no fim do texto, antes da bibliografia, uma secção de «Nomenclatura», com a definição e as dimensões de todos os termos utilizados.

9 - Tabelas - Gráficos - Figuras

Não se devem empregar, salvo casos excepcionais, tabelas e gráficos para exprimir o mesmo. Escolha-se a forma mais expressiva para o fim em vista.

As tabelas devem ter um título apropriado e ser numeradas consecutivamente, usando a numeração romana. No texto incluir-se-á só a indicação da tabela e o número respectivo. Como as tabelas são compostas à parte, devem ser dactilografadas a dois espaços, com margem largas e em folhas separadas.

Reduza-se ao mínimo o número de gráficos, incluindo num só tanto quanto o permita a clareza, as curvas que possam ser referidas ao mesmo sistema de coordenadas.

Os gráficos e desenhos devem ser executados a tinta da China em papel branco ou vegetal, com dimensões duplas ou triplas das que deverão aparecer no texto, atendendo às dimensões das páginas da Revista.

Nos gráficos, a cercadura e as curvas devem ser feitas a traço suficientemente grosso para sobressaírem bem na figura impressa reduzida. Outras linhas para coordenação, se forem necessárias, devem ser feitas a traço fino e suficientemente espaçadas. Indicam-se sempre os pontos experimentais e, se houver mais do que uma curva no mesmo gráfico, os pontos serão marcados de modo a distingui-las fácil e rapidamente.

Figuras e gráficos serão numerados consecutivamente em numeração árabe. No texto, indica-se só o número da figura ou gráfico. As legendas que lhes correspondem são dactilografadas a dois espaços em folha separada.

Letras e números nas figuras ou gráficos terão, pelo menos, 3-4,5 mm de altura, para atender à redução de 1/2 a 1/3 na gravura.

Fotografias a reproduzir devem ter grande nitidez e contraste e ser enviadas em papel brilhante com o formato de bilhete-postal, pelo menos. Quanto a título, numeração e legendas das fotografias, sigam-se as mesmas indicações que para figuras e gráficos.

10 - Provas

Aos autores só serão enviadas provas a granel, que devem ser devolvidas, devidamente corrigidas e juntamente com o original do trabalho, no prazo máximo de 8 dias a contar da data de expedição. Passado esse prazo, o trabalho será publicado sem correcções feitas pelo autor, ou autores. Na correcção de provas, não se admitem modificações do texto original.

11 – *Caracteres de imprensa*

Pede-se aos autores que indiquem o tipo de caracteres de imprensa que devem empregar-se, com linhas manuscritas, do modo seguinte:

Sublinhar com uma linha	————	<i>palavras em itálico</i>
Sublinhar com duas linhas	=====	PALAVRAS EM VERSALETES
Sublinhar com três linhas	=====	PALAVRAS EM CAIXA ALTA
Sublinhar com uma linha ondulada	~~~~~	palavras em negro
Sublinhar com uma linha descontínua	- - -	palavras espaçadas

Na falta desta indicação, usar-se-á o critério do editor ou do impressor.

12 – *Separatas*

De cada trabalho serão enviadas gratuitamente a cada autor 25 separatas. Separatas além destas 25 poderão ser adquiridas a preço de custo.

13 – *Exame dos originais*

A Comissão Redactorial, que examina todos os artigos submetidos para publicação, devolverá aos autores os originais que não se ajustem a estas normas e indicará as modificações que julgar convenientes.

14 – *Envio de originais*

Todos os originais devem ser enviados ao Director da Revista.

COMUNICADO DE IMPRENSA DA «DECHEMA»

Transcrevemos a seguir o comunicado de imprensa da DECHEMA n.º 1962/18:

Francfort s/M., 8/1/1963

Communiqué de presse 1962/18

Obtention d'eau douce à partir de l'eau de mer: C'est le thème d'un symposium qui a eu lieu du 30 mai au 4 juin 1962 à Athènes, comme 39^e manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique. Environ 400 spécialistes d'Europe et d'Outremer ont pris part à ce symposium dont les conférences et discussions ont traité de procédés dont la réalisation est une des tâches les plus importantes de notre temps.

Les 54 conférences de ce symposium viennent d'être publiées dans le volume 47 des Dechema-Monographien (Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., 890 pages DIN A 5 (149×212 mm) avec de nombreuses figures et tableaux; pleine toile, DM 80,- pour les membres de la DECHEMA et DM 100,- pour les non-membres).

Dans ces conférences trois groupes de procédés on été étudiés, les procédés électrolytiques et les procédés par congélation. En outre le lecteur y trouvera une étude d'introduction de R. Colas, Paris, sur la nécessité de l'obtention d'eau à partir d'eau de mer et des vues d'avenir de F. D. Othmer, New York. On attire en outre l'attention sur les conférences introductives de chaque groupe thématique, de R. S. Silver, Glasgow, sur les procédés par distillation, de E. Wegelin, La Haye, sur les procédés par membrane, de K. Fischbeck, Heidelberg, sur les procédés par congélation.

Une contribution, qui vient également de F. D. Othmer, est relative à un procédé d'évaporation nouveau désigné par «vapor-reheat» dans lequel le goulot constitué par le passage de la chaleur à travers une paroi de séparation dans le liquide à évaporer est complètement évité.

Les conférences sont publiées dans la langue originelle dans laquelle elles ont été faites (français, anglais et allemand); à chaque travail sont ajoutés des résumés dans ces trois langues.

Índice de Assuntos

Secção A

Efeito da hormona do crescimento na síntese dos lípidos	
<i>R. Silva Leal</i>	3
Determinação do $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ pela o-tenoiltrifluoracetona em solução benzénica	
<i>M. R. Sales Grade</i>	97
Radioactividade atmosférica artificial em Lisboa	
<i>F. Barreira</i>	101
Ação inibidora do quinino na precipitação de sais de prata I. Complexos de prata (I) com quinino	
<i>J. J. R. Fraústo da Silva</i>	119
A utilização do acelerador de Van de Graaff do L. F. E. N. para estudos de radiografia industrial	
<i>E. N. Teles Pimenta</i>	133

Secção C

Alguns pontos singulares da química analítica	
<i>A. Herculano de Carvalho</i>	79

Secção D

Normas para a colaboração na Revista	151
---	-----

Índice de Autores

BARREIRA, F. — 101

CARVALHO, A. H. de — 73

GRADE, M. R. S. — 97

LEAL, R. S. — 3

PIMENTA, E. N. T. — 133

SILVA, J. J. R. F. da — 119

Composto e impresso
nas
Oficinas Gráficas de
RAMOS, AFONSO & MOITA, LDA
S Vicente de Fora
L I S B O A

