

SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO: CENTRÍFUGAS E PAPÉIS DE FILTRO

Alexander Rangel Bastos^a e Júlio Carlos Afonso^{b,*}^aGerência de Conversão de Biomassa, Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello, 21941-915 Rio de Janeiro – RJ, Brasil^bDepartamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 06/10/2014; aceito em 16/01/2015; publicado na web em 23/03/2015

SOLID-LIQUID SEPARATION: CENTRIFUGES AND FILTER PAPERS. This work describes the fundamentals and evolution of two current solid-liquid separation methods found in the chemical laboratory: the filter paper and the centrifuge. Both methods were developed in the 19th century and are recognized as valuable techniques for industrial and laboratory purposes. However, significant improvements were introduced only from the end of the 19th century. The classical manual centrifuge was replaced by electric models: safety, maximum speed and number of samples that can be centrifuged at a time were greatly increased. The manufacture of filter paper was initially done by hand, but later benefited from papermaking industrial technologies. Many pretreatments of the wooden fibers were developed, particularly after 1880, thus resulting in many filter paper types for qualitative and quantitative applications. These two separation techniques are also found in various procedures in our everyday life.

Keywords: solid-fluid separation; filtration; centrifugation; filter paper; centrifuge.

MISTURAS

Mistura é um sistema constituído por duas ou mais substâncias, simples e/ou compostas.^{1,2} As misturas podem ser classificadas como: sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-gás, sólido-sólido, sólido-gás e gás-gás. A mistura na qual é possível a detecção de pelo menos uma das substâncias que a compõem por meio do uso de microscópio, ou mesmo a olho nu, é chamada mistura heterogênea. Aquelas em que essa distinção não pode ser determinada são chamadas de misturas homogêneas, que também são conhecidas como soluções. Este termo, contudo, é empregado fundamentalmente como sinônimo de misturas homogêneas de gases, sólidos ou líquidos (solutos) dissolvidos em um líquido (o solvente).² As misturas de componentes gasosos são sempre de natureza homogênea.¹ Isso se deve ao grande espaço existente entre as moléculas presentes, facilitando a difusão entre elas.

No cotidiano lida-se o tempo todo com misturas, tanto heterogêneas quanto homogêneas. São exemplos de misturas homogêneas: gasolina, querosene, óleo diesel e gás de bujão (mistura de hidrocarbonetos); etanol hidratado (possui água na composição); ligas metálicas, como o aço inoxidável (composto por ferro e carbono e outros metais em quantidades menores); água do mar; chá e café; gases adsorvidos em carvão ativado (como no purificador de ar da cozinha); ar atmosférico. Quanto às misturas heterogêneas, tem-se a maionese (mistura de água e óleo); o suco preparado em casa (mistura entre o sumo da fruta e a água); água e óleo; água e gasolina (líquidos imiscíveis entre si); rochas, como gnaisses e granitos. Como as misturas são o resultado de uma combinação de duas ou mais substâncias, convém distinguir as diferenças entre esses dois termos (Tabela 1).¹

Nas misturas, diferentemente dos compostos, as propriedades das substâncias que as compõem são mantidas. Existem aplicações práticas que tiram proveito dessa propriedade.^{2,3} Um exemplo são as ligas metálicas, que são formuladas de modo a aumentar a resistência mecânica e à corrosão, tendo como resultado maior tempo de vida da peça correspondente. Outro exemplo são as ligas eutéticas, como as soldas, que possuem ponto de fusão constante e relativamente baixo em comparação aos metais componentes.

Tabela 1. Diferenças entre misturas e substâncias¹

Mistura	Substâncias
Os componentes podem ser separados usando-se técnicas físicas	Os componentes não podem ser separados usando-se técnicas físicas
A composição é variável	A composição é fixa
As propriedades estão relacionadas com as dos seus componentes	As propriedades são distintas dos seus componentes (os átomos dos elementos químicos)

A IMPORTÂNCIA DA SEPARAÇÃO SÓLIDO-FLUIDO

Misturas entre sólidos e fluidos (substâncias que podem escoar e, assim, esse termo inclui líquidos e gases)¹⁻³ são extremamente comuns tanto na indústria como no laboratório e mesmo na vida cotidiana:^{1,2,4,5} preparo do café e sucos de frutas, filtros de ar, combustível e óleo da frota automobilística, filtros de água, coador de café, filtro do ar condicionado e aspirador de pó são exemplos que aproximam o nosso cotidiano da tarefa de separar sólidos de fluidos. No laboratório, o isolamento de precipitados, a filtração de borras após tratamento de resíduos contendo metais e a separação de produtos de síntese são exemplos muito característicos. Na área industrial, a preparação de vacinas, alimentos e produtos farmacêuticos, refino de petróleo e tratamento de efluentes são alguns dos processos que necessitam de etapas de separação sólido-fluido.⁵ Estes procedimentos são reconhecidos como uma das operações unitárias fundamentais da indústria.

Esse panorama justifica, desde há muito tempo, a necessidade de desenvolver e aprimorar constantemente as mais variadas técnicas de separação que permitam isolar sólidos de fluidos com eficiência, tanto em escala industrial como laboratorial, e ainda enriquecendo a área de ensino, por meio de diversas práticas experimentais.⁶

Neste trabalho o foco é dirigido a duas técnicas de separação largamente aplicadas no isolamento de sólidos de líquidos em laboratórios (e também no segmento industrial): a filtração e a centrifugação. Para tal, além da consulta à literatura, empregou-se o acervo do Museu da Química Prof. Athos da Silveira Ramos, do Instituto de Química da UFRJ.

*e-mail: julio@iq.ufrj.br

A FILTRAÇÃO

Filtração^{4,7-12} é uma técnica aplicada na separação de sólidos suspensos (como precipitados) de meios líquidos, sendo a mais importante técnica na análise gravimétrica.^{10,11,13} Trata-se essencialmente de uma separação por permeação onde o sólido é separado do líquido fazendo a mistura passar através de uma superfície porosa, chamada meio filtrante.^{5,13,14} O termo filtro provém do latim medieval *filtrum*, significando “feltro”. Isso remonta à época em que os alquimistas usavam panos de feltro para realizar a filtração de sólidos a partir de suspensões.¹⁵

Quando é necessária a quantificação ou qualificação desse precipitado e/ou decantado, o tipo de meio filtrante deve estar de acordo com o tipo de análise a ser realizada (se qualitativa ou quantitativa), o tipo de precipitado, e a distribuição do tamanho de partícula.^{4,8,16,17} Os poros do filtro devem ser menores que o tamanho das partículas a serem filtradas.^{14,18} Como os tamanhos das partículas menores variam para cada tipo de sólido, é necessário avaliar o tamanho dos poros do filtro a ser usado no processo de filtração. Existem três tipos básicos de filtração (Figura 1): filtração a vácuo;¹⁷ filtração sob pressão positiva (um exemplo são os filtros-prensa de uso industrial);¹⁹ filtração por meio da ação da gravidade.⁵ Cada um destes tipos de filtração exige uma montagem característica, bem como um meio filtrante apropriado à sua aplicação.

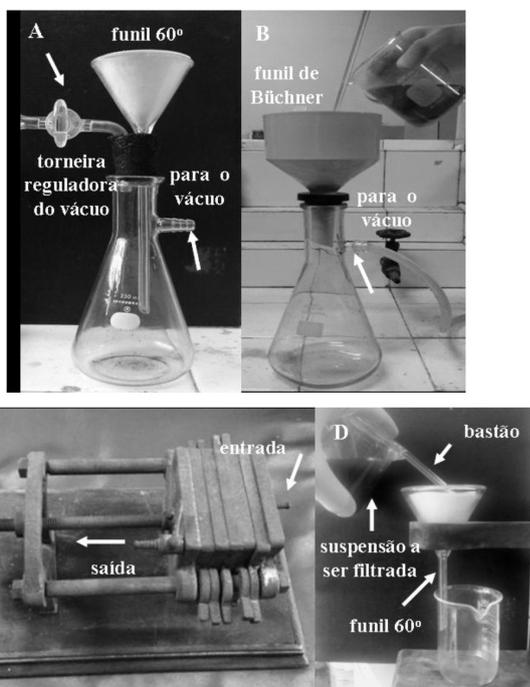


Figura 1. Esquema de sistemas de filtração: (A) a vácuo com funil de 60°; (B) a vácuo com funil de Büchner; (C) sob pressão positiva (mini filtro-prensa); (D) sob ação da gravidade (filtração simples)

A velocidade da filtração depende, além do meio filtrante, da temperatura da solução, do tipo de precipitado e da pressão aplicada ao sistema. Para uma mesma mistura, a velocidade de filtração aumenta com a elevação da pressão (pressão positiva), da porosidade do meio filtrante, da temperatura (redução da viscosidade do líquido), e ainda sob sucção (vácuo).^{10,11,13}

O meio filtrante

Independente do tipo de filtração, a escolha do meio filtrante é o critério mais importante para que se obtenham resultados

satisfatórios.^{18,20} Há uma grande variedade de meios filtrantes que diferem tanto na eficiência quanto no tipo de aplicação. Os meios filtrantes mais conhecidos são (Figura 2): papel de filtro, cadinho de Gooch e cadinho de vidro sinterizado.

Os meios filtrantes precisam ter algumas propriedades de modo que se tenha maior eficiência com o menor custo possível:^{5,11,13,14,21-23} capacidade de manter os sólidos reunidos sobre os poros logo que se inicia a alimentação; baixa taxa de retenção de sólidos dentro dos interstícios; resistência mínima ao escoamento do filtrado; inércia química frente à mistura a ser filtrada; resistência suficiente para suportar a pressão, o tempo e a temperatura de filtração; resistência ao desgaste mecânico; facilidade na recuperação do sólido filtrado. Cada tipo de meio filtrante tem uma aplicação mais adequada sendo, pois, conveniente descrever a aplicabilidade e as propriedades de cada um deles.

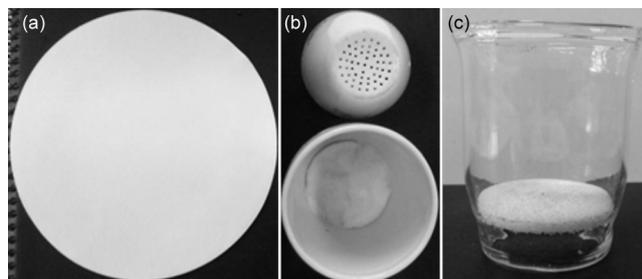


Figura 2. Alguns meios filtrantes: (a) papel de filtro; (b) cadinho de Gooch contendo leito de fibra de vidro; (c) cadinho de vidro sinterizado

O papel de filtro

O sistema de filtração mais simples é composto por um funil onde se coloca um papel de filtro circular (Figuras 1a, 1d e 2a). O papel é produzido a partir de fibras celulósicas em diversas porosidades, e a escolha depende do tipo de material a ser filtrado.^{4,10,12,14,21} Seu diâmetro é variável, e os padrões são 7, 9, 11 e 12,5 cm. Pela sua natureza, o papel de filtro é caracteristicamente hidrofílico, sendo capaz de ser molhado pela grande maioria das soluções comuns no laboratório - soluções aquosas e orgânicas à base de solventes polares.²³

O papel de filtro é o meio mais indicado para filtração de materiais gelatinosos, uma vez que eles podem obstruir a superfície de outros meios filtrantes.^{7,8,12,14,18,22} O papel de filtro também é indicado para precipitados que não são facilmente reduzidos pelo carbono presente no papel e quando são necessárias altas temperaturas de ignição, uma vez que este tipo de tratamento pode destruir outros tipos de meio filtrante: o papel de filtro é eliminado como CO₂ e H₂O.^{9,11}

O papel de filtro é fabricado em duas qualidades diferentes, utilizadas em técnicas analíticas distintas: papéis de filtro qualitativos e quantitativos. Os primeiros devem combinar resistência mecânica e porosidade uniforme.^{14,20}

Para a análise quantitativa deve ser usado somente papel de filtro chamado isento de cinzas (*ashless*). O percentual de resíduo de queima desse tipo de papel é extremamente baixo, de modo que a massa de cinzas residuais não é representativa o suficiente para influenciar a massa de precipitado a ser obtida.^{18,20,24} As cinzas em um papel são determinadas pela ignição do mesmo a cerca de 900 °C sob fluxo de ar. Além de atestar a qualidade do papel para a finalidade a que se destina, este ensaio serve para monitorar o seu processo de fabricação.²³

O papel de filtro quantitativo é produzido em grande variedade de porosidades, que são utilizadas de acordo com as propriedades dos precipitados. Em geral existem três tipos principais (Tabela 2):^{10-12,20} o primeiro apresenta fibras mais abertas e velocidade de filtração rápida; em geral, é indicado para materiais gelatinosos. O segundo tem estrutura mais entrelaçada, por isso uma maior retenção e menor velocidade de filtração que o primeiro; é indicado para a maioria dos

Tabela 2. Papéis de filtro quantitativos^{12,*}

Fabricante A	Fabricante B	Porosidade	Velocidade	Uso	Exemplos (Faixa de tamanhos de partícula)
40	801	Alta	Muito rápida	Precipitados gelatinosos	Hidróxidos metálicos (25-40 µm) Sílica (25-40 µm)
41	802	Média	Rápida	Precipitados cristalinos	Oxalato de cálcio (~15 µm) Sulfato de chumbo (~10 µm)
42	803	Fina	Lenta	Precipitados finamente divididos	Sulfato de bário (8-10 µm, a quente) (3-5 µm, a 25 °C)

*Teor de cinzas: < 0,1 mg por papel, em todos os casos.

Tabela 3. Especificações de cadinhos de vidro sinterizado¹⁰

Porosidade	0	1	2	3	4	5
Diâmetro de poro (µm)	200-250	100-120	40-50	20-30	5-10	1-2

precipitados. Já o terceiro apresenta as fibras bastante próximas, tendo velocidade de filtração muito lenta; é empregado para precipitados compostos por partículas muito pequenas, finamente divididas. Para avaliar cada um dos tipos de papel, recorre-se a ensaios de permeação, sendo o teste de Herzberg muito usado para tal: água destilada e des aerada é passada pelo papel (área de filtração efetiva 10 cm²), mantendo-se uma pressão hidrostática equivalente a uma coluna de 10 cm de água. O fluxo de permeado (filtrado) é medido com um cronômetro e expresso em segundos por 100 mL.^{15,23}

Em outra classificação,²¹ os papéis de classe I são destinados a trabalhos quantitativos de maior precisão. Eles passam por processo de tratamento de lavagem com ácidos clorídrico e fluorídrico.^{15,24} Isso resulta em um teor de cinzas extremamente baixo, em torno de 0,007% m/m. Papéis de classe II não são lavados com ácido, porém devido à pureza e qualidade da matéria prima tem teor de cinzas em torno de 0,03% m/m, que é satisfatório para muitas aplicações quantitativas. Já os de classe III são produzidos para aplicações que não requerem processos de queima ou calcinação, têm teor de cinzas de 0,06% m/m, e promovem uma boa separação de sólidos para a maioria das rotinas laboratoriais. São, em geral, os papéis para análise qualitativa.

Cadinho de Gooch

Este cadinho (Figura 2b), feito basicamente de porcelana (as versões iniciais eram feitas de platina),²⁵ é indicado para precipitados que podem ser facilmente reduzidos pelo carbono do papel se a amostra for aquecida, ou se o precipitado precisa ser aquecido ao rubro.^{4,8,10,12,22,26} O nome se deve a seu inventor, Frank Austen Gooch (1852-1929), que o introduziu em 1878.¹⁵

Ele possui borda alta, cuja base (fundo) é perfurada em pequenos orifícios.^{11,12} Essa base é coberta com uma camada filtrante fibrosa. No passado, o amianto (material resistente ao fogo) foi amplamente empregado, mas os seus riscos à saúde o fizeram ser substituído por lã de vidro.^{12,25} A camada filtrante é depositada sobre a base do cadinho passando-se uma suspensão do material pelo mesmo sob pressão reduzida. Repete-se este procedimento até que essa camada tenha de 2 a 3 mm de espessura. Depois esse sistema passa por um tratamento de lavagem com ácido forte (em geral, HCl ou HNO₃) para remoção de material inorgânico solúvel, e em seguida com água (remoção da acidez impregnada na camada), sendo finalmente seco a aproximadamente 120 °C.

Cadinho de vidro sinterizado

Este cadinho (Figura 2c) tem as mesmas indicações do cadinho de Gooch, porém não é possível aquecê-los acima de 200 °C, pois a

porosidade do meio pode ser modificada ou mesmo destruída.^{5,14} Ele também não é indicado para filtração de precipitados gelatinosos uma vez que pode ser entupido. Sua vantagem é que não existe a necessidade de pré-tratamento e preparo da camada como no cadinho de Gooch, pois o meio filtrante é uma placa rígida, que precisa apenas passar por um tratamento após a filtração.^{10,13} Dessa forma, não é necessário considerar a instabilidade do leito, ou seja, a possibilidade de deslocamento deste durante a filtração.^{5,12}

O material de fabricação é o vidro do tipo borossilicato, quimicamente resistente, e o cadinho apresenta um disco poroso de vidro. Ele é feito a partir do aquecimento até o ponto de amolecimento de vidro moído, promovendo a adesão das partículas umas às outras; a porosidade é controlada pela faixa de tamanho dessas partículas. Os graus de porosidade variam de 0, o mais largo, até 5, o mais fino (Tabela 3).⁵

Uma desvantagem desse meio filtrante é que, embora seja em geral quimicamente inerte, pode ser atacado por soluções alcalinas muito fortes (KOH, NaOH) ou por ácido fluorídrico (HF) e fluoretos em meio ácido.¹⁰⁻¹²

SISTEMAS DE FILTRAÇÃO COM PAPEL DE FILTRO EM LABORATÓRIO

Filtração por ação da gravidade

Este é o método mais tradicional de filtração.^{4,5,8,11} O sistema consiste em um funil preso a uma haste fixa com um papel de filtro circular dobrado em forma de cone onde a amostra é vertida, e um bquer para recolher o filtrado (Figura 1d). Apesar de simples, é preciso atenção a alguns detalhes quando da escolha dos materiais e na montagem do sistema.

O tamanho do papel de filtro é determinado prioritariamente pela quantidade de precipitado, e não pelo volume a ser filtrado.^{5,14} O precipitado deve ocupar, no máximo, um terço da capacidade do papel. O funil deve ser proporcional ao tamanho do papel (Tabela 4); este deve ficar entre 1 e 2 cm abaixo da borda do funil.

O funil exerce um papel muito importante no processo de filtração.²⁷⁻²⁹ Este deve ter ângulo tão próximo quanto possível de 60°, a haste cilíndrica deve ter cerca de 15 cm de comprimento e diâmetro de saída não muito grande. A borda superior do papel deve estar bem aderida à parede do funil, de modo a não permitir a entrada de ar.¹⁰⁻¹²

O preparo do papel é também etapa importante no processo.^{7,12,18,20} Quando se deseja obter a fase líquida (o filtrado), a filtração deve ser mais lenta. Para isso, dobra-se um papel circular e repete-se esse processo mais uma vez. Em seguida, abre-se o papel obtendo-se um cone de 60°, com três espessuras de papel de um lado e uma do outro. Após colocação sobre o funil, o papel deve ser molhado, e então, cheio

Tabela 4. Correspondência entre os diâmetros dos papéis de filtro e o dos funis (60°) que assegura uma filtração dentro das melhores condições.^{5,14,15,23}

Diâmetro (abertura máxima) do funil (mm)	Diâmetro do papel de filtro (cm)
35	5,5
45	7,0
55	9,0
65	11,0
75	12,5
90	15,0
160	24,0

com água destilada. Estando o papel bem ajustado ao funil, a haste ficará cheia de água, formando uma coluna. Esta coluna, devido ao escoamento da água, provoca uma leve sucção na amostra a ser filtrada.^{11,14} Se a meta é a obtenção do sólido, emprega-se o papel de filtro pregueado, obtido dobrando-se o papel de filtro diversas vezes,^{4,7-12} o que aumenta a área de filtração, tornando-a assim mais rápida.

Para fazer a filtração, o funil com o papel já ajustado deve ser colocado num suporte de funil, e um béquero posicionado de modo que a haste do funil toque levemente a parede interna do béquero, desta forma evitando salpico do filtrado (Figura 1d).^{5,27,28} A solução é então vertida, com auxílio de um bastão de vidro, de modo que o líquido escoe pelo bastão e toque a lateral do papel. O papel não deve ser cheio por completo, reduzindo a chance de transbordo.

Filtração a vácuo

A diferença crucial entre este sistema de filtração e o anterior é que o funil é inserido em uma rolha de borracha acoplada a um kitassato, o qual é conectado a uma bomba de vácuo que promove a sucção (Figura 1a).¹¹ Nessa montagem é necessário o uso de um reforço de sustentação para o ápice do cone de papel. Com a dobra do papel essa região fica menos resistente, e sob sucção pode ocorrer ruptura do papel. Para evitar que isso ocorra utiliza-se um pequeno cone de papel mais rígido ou um cone de platina perfurado. Além disso, a haste do funil deve ser comprida o suficiente para que fique abaixo da saída de ar (conexão com a bomba), evitando a perda de filtrado. A filtração a vácuo, além de promover uma filtração mais rápida em relação à filtração por gravidade, é indicada quando a fase líquida da mistura tem viscosidade elevada.^{8,10,11}

Por outro lado, é muito comum o uso de um outro tipo de funil, chamado funil de Büchner (Figura 1b), patenteado por Ernst Büchner (1850–1924) em 1888. Consiste em um recipiente de borda alta, uma base perfurada em pequenos orifícios, e uma haste cilíndrica inferior, mais fina. Este funil é normalmente de porcelana, mas também pode ser de vidro, e é fabricado com diâmetro de base nos mesmos tamanhos padrão dos papéis de filtro. O papel é usado liso (sem dobras), sendo repousado na superfície da base de porcelana¹⁷ de modo a evitar que a solução a ser filtrada passe pelas perfurações do funil de Büchner.

A velocidade de filtração pode ser controlada por uma torneira (Figura 1a), a qual permite regular o nível de vácuo do sistema.^{11,17}

A EVOLUÇÃO DO PAPEL DE FILTRO: DE JÖNS JACOB BERZELIUS AO SÉCULO XXI

Num estudo comparativo entre diversos meios filtrantes, Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) observou que o uso de papéis como meio filtrante para separação de sólidos de suspensões introduzia

menos impurezas do que os meios filtrantes baseados em tecidos, tal como os alquimistas empregavam.^{15,30}

Por volta de 1815, Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) introduziu os primeiros papéis de filtro especialmente concebidos para a análise química. O papel era produzido a partir de fibras longas de celulose durante o inverno para que a água congelasse enquanto o papel estivesse úmido. Isso aumentava a eficiência de filtração pela expansão das fibras, aumentando a porosidade.^{6,24,31} Os métodos que ele utilizava para determinação de pesos moleculares de elementos e compostos químicos eram baseados na gravimetria,³² remetendo assim à necessidade de dispor de papéis de filtro de alta eficiência e confiabilidade. Berzelius também estabeleceu que os papéis de filtro deviam ser tão finos quanto possível, introduzindo com isso menos impurezas no decorrer de suas análises quantitativas.^{24,31} A empresa J. H. Munktell, em Grycksbo, Suécia, foi a primeira a produzir papéis em larga escala.^{6,24,31} A patente foi concedida por 100 anos. Outros fabricantes surgiram na Alemanha e a Inglaterra, mas, face à qualidade das matérias primas usadas (especialmente a água de processo), os papéis de filtro suecos (ou “papéis de filtro de Berzelius”) tinham grande reputação e foram de longe os de melhor qualidade produzidos no mundo durante muitas décadas. Uma vez caducada a patente, em 1915, a firma inglesa Whatman começou a oferecer uma grande variedade de papéis de filtro, sendo logo seguida pela firma alemã Selecta (1919).^{14,21}

A evolução do papel de filtro

Por cerca de 40 anos, os papéis de filtro foram fabricados artesanalmente, sendo produzidos em folhas. Os químicos da época eram obrigados a cortá-las em rodela para encaixar os papéis nos funis.¹⁵ Era também praxe se determinar o teor de cinzas de cada folha de papel porque esse teor podia variar consideravelmente de uma folha para outra.¹⁵

Na década de 70 do século XIX, os melhoramentos introduzidos na balança analítica³² e a experiência acumulada ao longo dos anos assinalavam a necessidade da remoção o quanto possível das impurezas do papel, para minimizar interferências nos métodos analíticos, e a concepção de vários tipos de papel para os diversos tipos de precipitados que eram obtidos nos procedimentos analíticos.^{15,23,30}

Em 1883, apareceu na Alemanha o primeiro registro documentado de tratamento de papéis de filtro para remoção de impurezas minerais: a dupla lavagem das fibras de celulose com ácidos clorídrico e fluorídrico, proposta pela empresa Carl Schleicher e Schüll.³⁰ A partir daí, os papéis de filtro começaram a ter uma distinção, se tratado ou não com essa mistura ácida, dando origem aos papéis qualitativos e quantitativos.

A mecanização da indústria de produção de papel (introdução dos processos mecânico, sulfito e sulfeto ou kraft entre 1852 e 1874)³³ deu um grande impulso ao segmento de produção de papéis de filtro:^{15,18} além do aumento da escala de produção, os papéis agora eram cortados na própria fábrica; os diferentes modos de processamento das fibras de celulose permitiam obter papéis com textura, resistência mecânica, gramatura e distribuição de poros, que atendiam ao problema de lidar com os mais diversos tipos de precipitados.

Hoje em dia a matéria-prima básica é a chamada celulose alfa, que tem como característica ser insolúvel em solução de hidróxido de sódio a 17,5%, a 20 °C (a celulose beta é solúvel nesta solução alcalina, mas precipita por adição de ácido forte como HCl).³⁴ A celulose é um polissacarídeo de fórmula (C₆H₁₀O₅)_n, formado pela união de moléculas de β-D-glicose por meio de ligações β-1,4-glicosídicas. Para a produção de papel de filtro, a celulose alfa provém basicamente de fios de algodão^{30,34} e deve constituir ao menos 95% em massa do papel, o que assegura maior estabilidade química e resistência mecânica durante seu uso.²³

Para que se tenham os diversos tipos de aplicação em laboratório, os papéis passam por diversos tratamentos:^{5,14,24,26,27,29} (a) ácido clorídrico, o qual remove basicamente as cinzas minerais existentes nas fibras celulósicas (metais em geral); (b) ácido fluorídrico, que visa remover materiais mais refratários, basicamente dióxido de silício e silicatos; (c) água desmineralizada, para remover a acidez dos tratamentos anteriores (a presença de íons Cl^- e F^- é controlada nas águas de lavagem por adição de AgNO_3 ou de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, até ausência, respectivamente, dos precipitados de AgCl e CaF_2). Conforme o maior ou menor rigor desse tratamento, teremos os papéis qualitativos e quantitativos (ou seja, com teores variáveis de cinzas). Os tratamentos ácidos supracitados ainda têm como característica o aumento da resistência mecânica do papel, particularmente quando úmido, e a obtenção de uma textura superficial suave e uniforme.³⁴

No processo de laminação da celulose, é possível obter produtos contendo orientação longitudinal das fibras (como ocorre nos papéis para fins cromatográficos) bem como de texturas (porosidades) variadas, conforme o tipo de sólido a ser filtrado.^{18,20} Nesse estágio, é possível recobrir a celulose laminada com uma camada de resina nitrogenada (produzindo o chamado “papel endurecido”), que aumenta a resistência ao manuseio quando úmida, facilita a remoção do precipitado, e eleva a resistência do papel frente a soluções corrosivas como ácidos nítrico e sulfúrico (até 40% e a 50 °C) e álcalis fortes (até 10% e a 25 °C).^{23,29}

Um aspecto interessante é o aspecto das caixas em que são guardados os papéis. Hoje em dia, os papéis de filtro são armazenados em caixas de papel cartão. Porém, no passado, o papel era distribuído em pacotes grandes, com 500 a 1000 discos, divididos em lotes de 100 (Figura 3) e, separadamente, eram vendidas latas de metal para acondicionamento dos filtros para uso diário. Já os fabricantes americanos adotaram, a partir dos anos 40 do século XX, um sistema de abertura parcial da caixa pelo topo, expondo com isso apenas uma parte do papel ao ambiente de trabalho.²⁹

Com base no acervo do Museu da Química Prof. Athos da Silveira Ramos, observou-se que os papéis provenientes principalmente da Alemanha e Inglaterra, que utilizavam matérias primas que passavam por processos de tratamento rígidos, se mantêm bem conservados até os dias atuais, alguns deles tendo mais de 90 anos. Os exemplares de papéis produzidos no Brasil na década de 60 do século XX apresentam



Figura 3. Papel de filtro de origem alemã (1920) com 0,0008 g de cinzas por papel. À direita, embalagem contendo 10 pacotes de 100 discos cada. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

muitas manchas marrons, possivelmente indicativo de um processo de lavagem final com água menos eficiente para remoção do ácido dos tratamentos precedentes.

A CENTRIFUGAÇÃO

É uma técnica de separação de misturas que se baseia no uso da força centrífuga no lugar da força gravitacional.^{13,35,36} A força exercida sobre a mistura é grandemente aumentada, acelerando o processo de decantação. A centrifugação é amplamente usada no laboratório químico e no segmento industrial^{27-29,37-40} (alimentos e bebidas, refinarias de petróleo, produção de fármacos etc.), em praticamente todo tipo de separação de sólidos em suspensão em líquidos ou de líquidos imiscíveis entre si de densidades diferentes, como auxiliar de processos de secagem, remoção de agregados coloidais, quebra de emulsões, e purificação de matérias primas.^{1,5,29} Trata-se de uma das etapas de grandes unidades ou sistemas de filtração, evitando assim a saturação prematura dos filtros,^{28,29,38} e também é um processo-chave nas etapas de clarificação em plantas de tratamento de água residuais e esgotos.⁴⁰ Em muitos campos de pesquisa e controle de produto, a centrifugação vem sendo regularmente empregada na padronização de análises para garantia de precisão de resultados.³⁸ A centrifugação também se acha presente no cotidiano, como na remoção da água de roupas numa máquina de lavar, que funciona como uma centrífuga do tipo cesta durante a etapa de centrifugação. Alguns processadores de alimentos utilizam esse método para separar o suco da fruta do sumo.

A força centrífuga^{35,36} atua em um referencial em rotação uniforme em relação a um referencial inercial. Numa visão didática, podemos considerar uma plataforma girante (S'), como referencial em rotação, com velocidade angular (ω) em relação a (S), na qual a origem das coordenadas para ambos os referenciais são o centro da plataforma (O), fixo. Um corpo de massa m , em repouso em relação a S' , está preso ao centro da plataforma por um fio esticado (Figura 4). Tanto em S como em S' , a força peso vertical $P = m \cdot g$ é equilibrada pela reação normal, $N = -P$ da plataforma.

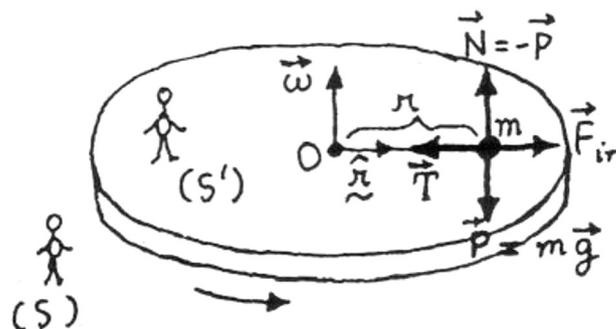


Figura 4. Esquema do sistema de forças resultantes de um sistema centrífugo.³⁵ Reproduzido sob permissão do Prof. Herch Moyses Nussenzveig, copyright© 1993

Em S , a única força horizontal que atua sobre o corpo é a tensão T do fio. Por outro lado, a massa m em rotação tem uma aceleração centrípeta, dada por:

$$a = -\omega \cdot r \cdot \hat{r} \quad (1)$$

onde r é a distância do centro (O) à massa m e \hat{r} o vetor unitário radial nessa direção. Então, pela 2ª lei de Newton, tem-se:

$$T = -m \cdot \omega^2 \cdot r \cdot \hat{r} \quad (2)$$

Em S' , a massa m está em equilíbrio; conclui-se então que sobre ela atua uma força de inércia F_{in} tal que

$$T + F_{in} = 0 \quad (3)$$

Comparando com (2), tem-se:

$$F_{in} = -m \cdot a = m \cdot \omega^2 \cdot r \quad (4)$$

Esta força de inércia, que só existe no referencial S' em rotação, é chamada força centrífuga: ela é dirigida radialmente para fora e tem magnitude $m \cdot \omega^2 \cdot r = m \cdot v/r$, em que $v = \omega \cdot r$ é a velocidade de rotação da partícula.

O conceito de força centrífuga é muito útil na análise do processo de centrifugação. O princípio é o mesmo que o da sedimentação sob a ação da gravidade, mas substituindo a aceleração da gravidade, g , por um campo de forças centrífugas em que $\omega^2 \cdot r \gg g$, acelerando a separação, com conseqüente redução do tempo gasto. Isso se torna mais evidente quando o sólido sedimenta muito lentamente (partículas finas e/ou com densidade próxima à da água).

A centrifugação específica a magnitude da aceleração aplicada à amostra, expressa em rotações por minuto, que é convertida em múltiplos de g . A principal característica dessa definição é a fácil reprodução das condições de teste que a centrífuga pode submeter às amostras.

Para fins de padronização, a unidade de força centrífuga é um fator relativo numericamente proporcional à multiplicação da força gravitacional aplicada ao sistema em estudo, sendo definida pela equação:

$$\text{Força centrífuga relativa (F.C.R.)} = 0,0000111 \cdot n^2 \cdot r \quad (5)$$

na qual n é a velocidade de rotação em rpm, e r é a distância radial da massa até o centro de rotação em centímetros. Portanto, com a utilização da centrífuga a regulação de velocidade provê a padronização das condições de teste com relação à força.^{21,27}

Não existe, entretanto, uma relação entre F.C.R. e o tempo de centrifugação necessário para um determinado grau de separação, pois esse tempo depende ainda das propriedades físico-químicas do meio, como viscosidade do fluido, tensão superficial, tamanho das partículas suspensas ou dispersas, grau de dispersão, forças de ligação e das interações eletroquímicas entre o sólido e o fluido em que está disperso ou decantado.^{21,27-29,38}

A centrífuga

A centrífuga é o equipamento que submete uma amostra a uma trajetória circular em torno de um eixo fixo.^{13,35,36} O princípio de funcionamento é simples: um rotor, no qual ficam conectados os tubos contendo as amostras, é acoplado ao eixo central.

Existem diferentes tipos de centrífugas, sendo algumas para propósitos muito específicos, como as de separação de isótopos. As centrífugas variam em tamanho e velocidade, e o uso de cada uma depende da quantidade e dos tipos de substâncias a serem separadas. Podem ser divididas em centrífugas industriais e laboratoriais.^{27,29,38,41} As industriais se subdividem em filtrantes e sedimentadoras; estas podem operar em batelada ou modo contínuo.^{27,29} Alguns tipos especiais de centrífugas de laboratório são: manuais, usadas em testes de sedimentação e na separação de sólidos que decantam facilmente, como sementes, massas celulares e folhas (são comuns em laboratórios de biologia, botânica e agronomia); minicentrífugas, usadas nos processos de isolamento de células e biomoléculas como DNA e proteínas (empregam amostras em pequenas quantidades); ultracentrífugas, usadas na separação de componentes como lipoproteínas,

proteínas, ácidos nucleicos e polímeros, compostos por partículas de diferentes massas. Podem atingir até 100 mil rpm e uma força centrífuga equivalente a 1 milhão de vezes a da gravidade.³⁸ A invenção da ultracentrífuga por Theodor Svedberg (1884-1971) lhe rendeu o Prêmio Nobel de Química em 1926 por suas contribuições ao estudo da natureza físico-química do sistemas dispersos (coloides) com o auxílio desse equipamento.⁴²

A invenção da centrífuga

Em meados do século XVIII a Inglaterra, recém-industrializada, importava grandes quantidades de queijo e leite. Os fazendeiros americanos, em face da oportunidade, foram em busca de meios de aumentar a sua produção de modo a atender a esse mercado.^{14,21} O processo usado até então para desnatar leite, baseado na decantação, era lento e obsoleto, pois o leite fresco era deixado em repouso, por até 24 h, até que a nata depositasse na superfície para depois ser retirada.

Em 1864, o alemão Antonin Prandtl (1842-1909), desenvolveu o primeiro separador mecânico que usava a força centrífuga. Era um equipamento rústico no qual baldes eram presos a hastes conectadas a um rotor de operação manual. Após um tempo o leite desnatado se depositava no fundo do balde e a nata estava na superfície. A máquina era então parada e a nata removida.^{14,22}

Em 1879, Karl Gustaf Patrik de Laval (1845-1913), engenheiro mecânico sueco, patenteou um sistema funcional para essa separação que operasse de forma contínua, no qual o separador poderia ser esvaziado e limpo durante a operação.⁴³ Tratava-se de um sistema precursor do sistema de centrifugação do tipo cesta. Dez anos depois, o alemão Clemens von Becholsheim (1852-1930) introduziu melhorias para o separador de Laval, os chamadas "pratos alfa". Esse sistema dividia o leite em finas camadas, o que aumentava a eficiência da separação.^{14,29}

A evolução da centrífuga

Desde o final do século XIX, quando da fabricação dos primeiros modelos, os fabricantes promoveram diversas melhorias nas centrífugas. Essas melhorias abrangem os materiais utilizados na fabricação, o sistema de engrenagem, o aumento da segurança operacional, a aparência e os materiais utilizados no acabamento.^{27,29}

Pouco tempo depois de sua introdução no segmento industrial, a centrífuga chegou aos laboratórios por volta de 1880.⁴⁴ Apesar de não ter sido desenvolvida para a escala de trabalho desse ambiente, o argumento para sua introdução era reduzir o tempo gasto em procedimentos que exigiam etapas de filtração, aumentando a produtividade das aulas e das pesquisas.^{33,37} As primeiras centrífugas de laboratório eram reproduções em pequena escala dos modelos industriais: elas também tinham aparência muito rústica,³⁷ sem cuidado com o acabamento e atenção com a segurança operacional. As centrífugas operavam abertas, sem cuba de proteção, por manivelas ou pedais, e com sistemas de engrenagem bem simples, baseados em rotores. Os catálogos da época não indicavam a velocidade de rotação máxima, sendo este fator diretamente dependente da resistência do operador da manivela ou do pedal.

Pressionada principalmente pela evolução da medicina no início do século XX e a consolidação da química como segmento industrial ao final do século XIX, novos modelos foram desenvolvidos. Por volta de 1905 surgiram as primeiras centrífugas à manivela e à água.¹⁴ Esta última poderia chegar a 2.500 rpm se operado a uma pressão de água equivalente a 3 atm. O princípio dessa centrífuga é similar ao da trompa de vácuo, na qual o fluido (água) gera uma pressão negativa dentro de um sistema de tubos, respondendo então pela sucção do equipamento. A água move o rotor da centrífuga.²¹ Em 1906 surgiram

centrífugas para análise de sangue, que poderiam chegar a até 12 mil rpm, notável para a época.³⁷ A evolução aqui ilustrada significava uma maior produtividade por tempo de operação.

Em 1910 as centrífugas movidas a manivela passam também a ter a opção de 4 tubos (Figura 5),^{21,37} e os fabricantes começam a se preocupar com o quesito segurança: surgiram os primeiros modelos com proteção em volta dos tubos. Porém, não se tratava de algo muito sofisticado, sendo apenas uma chapa que protegia a região onde os tubos giravam.

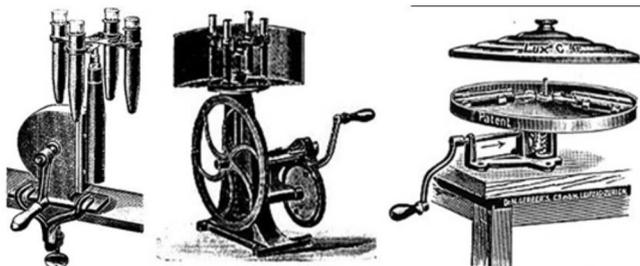


Figura 5. Centrífuga a manivela com 4 tubos (1910); centrífuga a manivela com proteção na região de rotação (1912); Centrífuga movida a manivela, com tampa protetora – uma revolução no design (1913). Reproduzido sob permissão de Max Planck Institute for the History of Science³⁴

Em 1912, as centrífugas sofreram uma revolução no *design*: surgiram os primeiros modelos elétricos (Figura 6).^{14,22,37} Nestes modelos, os tubos eram colocados em posição praticamente horizontal, e as centrífugas poderiam operar com até 32 tubos por vez. A segurança na operação já figurava como fator relevante, e muitas centrífugas eram totalmente fechadas. Nessa mesma época a teoria da centrifugação já estava bastante desenvolvida, figurando inclusive em alguns catálogos e publicações técnicas.^{13,22,27} Isso facilitou o lançamento de modelos progressivamente mais avançados tecnologicamente.



Figura 6. Um dos primeiros modelos de centrífuga elétrica (1912). Reproduzido sob permissão de Max Planck Institute for the History of Science³⁷

Ao final da década de 1920, os materiais mais utilizados na fabricação das centrífugas eram bronze, ferro fundido, aço e ferro esmaltado. Informações pertinentes ao manuseio e uso do produto começam a ter mais destaque nos catálogos desses produtos;^{21,27-29} por exemplo, todos os modelos passaram a ter a velocidade máxima discriminada; as versões movidas à água apresentavam uma relação entre a pressão de água utilizada e a velocidade que podia ser atingida.

No início da década de 30 do século XX as centrífugas movidas à manivela começaram a sair de linha, mas os modelos elétricos ainda eram um privilégio, pois seu preço era bem mais elevado. As centrífugas sem cuba de segurança desapareceram do mercado. No final dessa década, aço e ferro fundido passaram a predominar como material usado na construção das centrífugas. Além disso, os

fabricantes passaram a descrever o material e o tipo de acabamento usado nas mesmas, conforme a aplicação destinada a elas.²⁷⁻²⁹

No início da década de 40 do século XX, surgiram as centrífugas elétricas de bancada com velocidade de até 5000 rpm, também equipadas com sistema de freio de mão, que possibilitava diminuir o tempo de parada.²⁹ Desapareceram as centrífugas movidas à água; os modelos elétricos já eram mais acessíveis, mas encareciam consideravelmente segundo a elevação da capacidade e a velocidade de rotação do equipamento.

Os modelos das décadas de 40 e 50 do século XX do acervo do Museu da Química Prof. Athos da Silveira Ramos eram muito pesados (Figura 7). Com o aumento da capacidade de rotação do equipamento, quando este era utilizado em sua velocidade máxima (ou quase), ele tendia a deslizar pela bancada, podendo com isso causar sérios acidentes. A grande massa da centrífuga visava exatamente anular este efeito de deslocamento. Outro ponto de destaque dessas versões era o grande espaço interno, onde os tubos giravam. A partir da década de 60, os modelos existentes mostram um arranjo geométrico mais compacto, contendo ventosas flexíveis de borracha (no lugar dos suportes de baquelite) para melhor fixação na bancada, tornando desnecessário o emprego de modelos de grande massa, facilitando o transporte e o manuseio das centrífugas.

Embora o princípio de fabricação continue o mesmo há mais de 100 anos, os modelos modernos apresentam diversas inovações, como *timer* (regulagem do tempo de centrifugação), duplo sistema de freio, visor digital da velocidade de rotação e do tempo programado, e freio de emergência.^{38,41}



Figura 7. Centrífuga de origem americana, fabricada em 1952, feita em ferro fundido. A centrífuga tem controle para 3 velocidades pode atingir até 3500 rpm, com capacidade de 8 tubos. Sua massa elevada (45 kg), visava reduzir o deslocamento pela bancada quando a centrífuga era empregada em altas rotações. Nota-se também um grande espaço interno, como fator de proteção caso algum tubo se quebrasse. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

CONCLUSÃO

A separação sólido-líquido foi fortemente impulsionada pelas necessidades de seu emprego, especialmente efetua-la no menor tempo possível, ou viabilizar separações em grande escala antes impraticáveis com as técnicas disponíveis. Hoje, essa operação é indispensável em qualquer laboratório de química, seja de ensino, P & D ou controle de qualidade.

O surgimento e a evolução do papel de filtro teve estreita relação com as necessidades do meio científico e em ambiente laboratorial, mas acompanhou o processo de expansão da indústria química e de fabricação do papel. A diversificação dos métodos de preparação levou ao surgimento dos mais variados tipos de papel para atender às mais diversas aplicações (natureza do sólido a ser separado). Já a centrífuga surgiu como uma resposta à necessidade de atender à

demanda da indústria agropecuária no século XIX. Em vista dos resultados bem-sucedidos e das vantagens que a centrífuga oferecia (particularmente ganho de tempo e produtividade), sua utilização foi rapidamente expandida para diversos outros campos, desde laboratórios de ensino até indústrias de grande porte.

O desenvolvimento das tecnologias de filtração e de centrifugação foi impulsionado com o estabelecimento dos princípios que as regem (propriedades do papel e força centrífuga, respectivamente). Em particular, a centrífuga se beneficiou desses princípios, pois o concurso de novos materiais e a geometria de construção das mesmas permitiu o aumento da velocidade de rotação e a capacidade de centrifugação, atendendo assim às especificações de desempenho exigidas, e oferecendo maior segurança para o operador.

Sendo a separação sólido-líquido uma técnica extremamente utilizada hoje em dia, tanto no segmento industrial, como no laboratório e mesmo no cotidiano, o ensino dos princípios que a regem, exemplificado por aplicações do dia a dia, facilita enormemente a assimilação dos conceitos envolvidos e destaca a sua importância atual, dentro do contexto de uma sala de aula.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Figuras ilustrativas da evolução dos papéis de filtro e das centrífugas estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

REFERÊNCIAS

- Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 3ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2006.
- Kotz, J. C.; Treichel Jr., P. M.; *Química e Reações Químicas*, 5ª ed., Pioneira Thomson: São Paulo, 2005, vol. 1.
- Junior, M. J.; Varandas, L. C.; *Química Nova na Escola* **1999**, 9, 9.
- Rieman, W.; Neuss, J. D.; *Quantitative Analysis – A Theoretical Approach*, McGraw-Hill Book Company: Nova Iorque, 1937.
- Meloan, C. E.; *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 73.
- Winderlich, R.; *J. Chem. Educ.* **1948**, 25, 500.
- Blasdale, W. C.; *Principles of Quantitative Analysis*, 2ª ed., D. van Nostrand Company: Nova Iorque, 1918.
- Willard, H. H.; Diehl, H.; *Advanced Quantitative Analysis*, D. van Nostrand Company: Nova Iorque, 1943.
- Booth, H. S.; Damerell, V. R.; *Quantitative Analysis*, 2ª ed., McGraw-Hill Book Company: Nova Iorque, 1944.
- Vogel, A. I.; *Análise Quantitativa Inorgânica*, 5ª ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1992.
- Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*, 3ª ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1981, vol. 2.
- Day, R. A. Jr.; Underwood, A. L.; *Quantitative Analysis*, Prentice-Hall: Nova Iorque, 1958.
- Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5ª ed., Mestre Jou: São Paulo, 1981, p. 176-180.
- Dickey, G. D.; Bryden, C. L.; *Theory and Practice of Filtration*, Reinhold Publishing Co.: Nova Iorque, 1946.
- Ihde, A. J.; *The development of modern chemistry*, Dower Publications Inc: Nova Iorque, 1984, chap. 11.
- Griffin, R. C.; Pansh, H. C.; *J. Ind. Eng. Chem.* **1922**, 14, 199.
- Brown, J. R.; *J. Chem. Educ.* **1957**, 34, 165.
- Paulapuro, H.; *Paper and Board Grades, Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy: Helsinki, 2000, vol. 18, chap. 5.
- Wright, A.; *Ind. Eng. Chem.* **1929**, 21, 493.
- Guía de Productos - Filtración, Instrumentación y Cromatografía*, Publicación 940 CPC S, Whatman: Maidstone, 1970, p. 16-21.
- Scientific laboratory apparatus*, Catalog nº. 50, E. H. Sargent and Co.: Chicago, 1937, p. 245-264 e 508-517.
- Barn, J. W.; Wigle, A. E.; *J. Ind. Eng. Chem.* **1914**, 6, 672.
- Laboratory Filtration – principles and chemical compatibility chart*, GE Healthcare Life Sciences Ltd: Buckinghamshire, 2013, p. 2-4.
- The Manufacture of Swedish Filter Paper; *Ind. Eng. Chem.* **1913**, 5, 164.
- Gooch, F. A.; *Chem. News* **1878**, 37, 181.
- Fultz, J. M.; *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1943**, 15, 767.
- Laboratory Apparatus and Chemicals - Catalog 4*, The Will Corporation: Rochester, 1928, p. 116-128 e 215-220.
- Laboratory apparatus and reagents*, Arthur H. Thomas Company: Filadélfia, 1931.
- Modern Laboratory Appliances*, Fischer Scientific Company: Nova Iorque e Pittsburgh, 1942, p. 189-218 e 450-460.
- Catalogue filtration and separation – filter papers: industry and laboratory Hahnemühle: Dassel, 2010, p. 7-15.
- Reese, K. M.; *Chem. Eng. News* **1998**, 76, 72.
- Afonso, J. C.; Silva, R. M.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 1021.
- Holik, H.; *Handbook of paper and board*, Wiley-VCH: Nova Iorque, 2006.
- Catálogo de productos de papel de laboratorio, Publicación 800 PPC S*, Whatman: Maidstone, 1979, p. 8-9.
- Nussenzweig, H. M.; *Curso de Física Básica 1 – Mecânica*, 2ª ed., Edgard Blucher: São Paulo, 1993.
- Halliday D.; Resnick R.; Walker J.; *Fundamentos de física 1 – Mecânica*, 4ª ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1999.
- http://vlp.mpiwg-berlin.mpg.de/technology/search?-max=10&-title=1&-op_varioid=numerical &varioid=3, acessado em Julho 2014.
- Centrifuges Product Catalogue*, Andreas Hettich GmbH & Co.: Tuttingen, 2013.
- Ullmann, F.; *Enciclopedia de Química Industrial*, Gustavo Gili: Barcelona, 1931, vol. 1, p. 111-118.
- Letki, A.; Moll, R. T.; Shapeco, L.; *Separation, Centrifugal separation, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons Inc.: Nova Iorque, 2000, vol. 1.
- The Fischer Scientific Catalog '88*, The Fischer Scientific Co.: Springfield, 1987, p. 184-209.
- Kyle, R. A.; Shampo, M. A.; *Mayo Clin. Proc.* **1997**, 72, 830.
- Smil V.; *Creating the Twentieth Century: Technical Innovations of 1867-1914 and Their Lasting Impact*, The Oxford University Press: Oxford, 2005, p. 62.
- Barral, E.; *Précis D'Analyse Chimique Quantitative - vol. 1*, Librairie J. B. Bailliére et Fils: Paris, 1905.