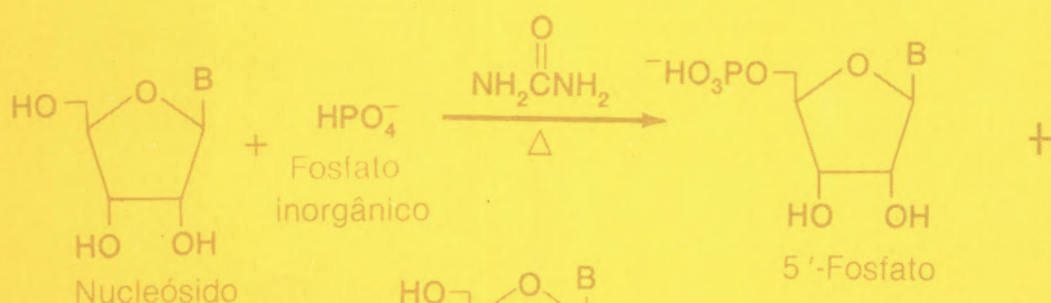


# boletim

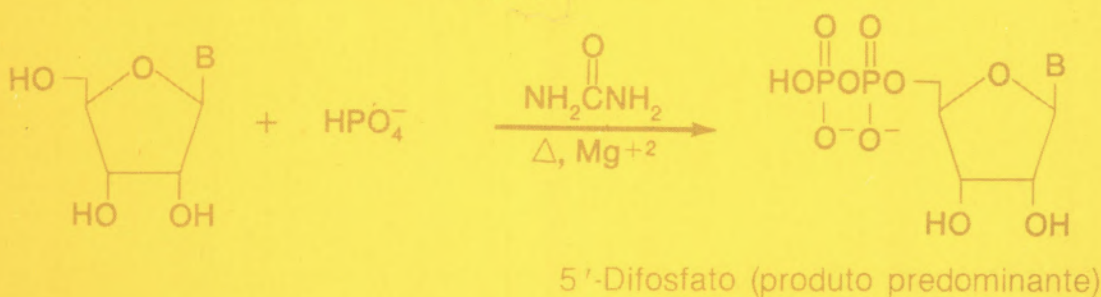
SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 22 (Série II) • Dezembro 1985



## QUÍMICA DA ORIGEM DA VIDA



# SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



## CORPOS GERENTES

Presidente —  
Vice-Presidente — **Manuel A.V. Ribeiro da Silva**  
Secretário-Geral — **A. Romão Dias**  
Secretários-Gerais Adjuntos  
— **Maria Cândida Vaz** e **Carlos N. Castro**  
Tesoureiro — **Edmundo G. Azevedo**

## Conselho Fiscal

Presidente — **Virgílio Meira Soares**  
Vice-Presidente — **Luís Alcácer**  
Relator — **Margarida Salema**

## Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Vitor Lobo**  
1.º Secretário — **Ferreira Gomes**  
2.º Secretário — **Luísa Abrantes**

## ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

### Assembleia Regional

Presidente — **João Cabral**  
1.º Secretário — **Raul Barroca**  
2.º Secretário — **José Luís C. Figueiredo**

### Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Manuel Ribeiro da Silva**  
Secretário — **Duarte Costa Pereira**  
Vogal — **Baltazar Romão de Castro**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

### Assembleia Regional

Presidente — **A.J. Andrade de Gouveia**  
1.º Secretário — **F. Pinto Coelho**  
2.º Secretário — **Júlio A.M. Cunha Pinto**

### Direcção da Delegação Regional

Presidente — **A.J. Campos Varandas**  
Secretário — **Carlos F.G. Geraldés**  
Vogal — **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

### Assembleia Regional

Presidente — **Ana Lobo**  
1.º Secretário — **Ramoal Ribeiro**  
2.º Secretário — **Fernando M.S. Fernandes**

### Direcção da Delegação Regional

Presidente — **César A.N. Viana**  
Secretário — **Carlos J.R.C. Romão**  
Vogal — **Manuel Nunes da Ponte**

# boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

## Director:

JOAQUIM J. MOURA RAMOS

## Directores Adjuntos:

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS  
MARIA MATILDE MARQUES  
BELARMINO A. SALVADO BARATA

## Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química  
Av. da República, 37 - 4.º  
1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

## SECÇÕES TEMÁTICAS:

### Educação em Química e Ensino da Química

Vitor D. Teodoro (IPED)

### Química e Indústria

José da Costa Reis (CNP)

### Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)

### Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

### Química e Energia

Fernando Jorge Pina (UNL)

### Química de Materiais

Rui M. Almeida (IST)

### Química e Saúde

Eduarda Rosa (Fac. Farmácia Lisboa)

### Computadores em Química

Fernando M.S.S. Fernandes (FCL)

### História da Química em Portugal

A. Amorim Costa (Univ. Coimbra)

### Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (Inst. Inv. Cient. Tropical)

## Publicidade

MARIA MATILDE MARQUES  
Centro de Química Estrutural  
Complexo Interdisciplinar — IST  
Av. Rovisco Pais  
1096 LISBOA Codex — Tel. 57 26 16 — Ext. 266

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores e as opiniões neles defendidas não envolvem as direcções do Boletim e da Sociedade Portuguesa de Química.

(Horário de expediente: de 2.ª a 6.ª-feira  
das 10 às 13 horas)

---

# Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 22 (II Série) • Dezembro 1985

---

## SUMÁRIO

- 
- Informações, Actualidade ..... 3
- 

### QUÍMICA DA ORIGEM DA VIDA

- A Química da origem da vida, *James P. Ferris* ..... 5
  - Evolução microbiana no precâmbrico, *Hans D. Pflug* ..... 19
- 

- Sobre os fundamentos da mecânica estatística, *A. J. C. Varandas* ..... 25
- Comunicação química, feromonas e controle de insectos, *José A. S. Cavaleiro e Augusto C. Tomé* ..... 39
- A Química no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal, *A. M. Amorim da Costa* ..... 47
- Para um aumento da criatividade dos estudantes, *John M. Prausnitz* ..... 51
- Ad hoc ..... 53
- Química Nuffield na Grã-Bretanha no período de 1961 a 1984 (Parte 2), *R. B. Ingle* ..... 55
- Informática ..... 65
- Os livros ..... 73

# Now, a Low-Cost Addition to our Family of Integrators



## Introducing the SP 4290, a New Standard in Price/Performance

Spectra-Physics family of integrators perform solo, as multi-channel data systems, or as system controllers for LCs or GCs.

If you require an entry-level integrator, our new SP 4290 can give you many of the features our leading integrators have at the lowest price yet to come from Spectra-Physics. Plus a two year warranty.

For a little more, the SP 4270 can provide you with BASIC and communication with the IBM PC XT via Labnet, our local area network. Or you may opt for the virtuoso performance of the SP 4200, with its host of sophisticated features.

European Headquarters  
Spectra-Physics GmbH  
Siemensstr. 20  
D-6100 Darmstadt  
F.R.G.  
Tel.: (0 61 51) 70 80  
Telex: 4 19 471



|                                    | SP 4290  | SP 4270 | SP 4200 |
|------------------------------------|----------|---------|---------|
| <b>INTEGRATE</b>                   |          |         |         |
| Wide Printer/Plotter               | Yes      | Yes     | Yes     |
| 50/60 Hz Data Sampling             | Yes      | Yes     | Yes     |
| Second Channel                     | Optional |         |         |
| Transmits Raw Data to IBM-XT       | No       | Yes     | Yes     |
| Reintegration/Replotting           | No       | No      | Yes     |
| <b>COMMUNICATE</b>                 |          |         |         |
| Alphanumeric Peak & Sample Names   | Yes      | Yes     | Yes     |
| Multilevel Calibration             | Yes      | Yes     | Yes     |
| Full Keyboard & LEDs               | No       | No      | Yes     |
| X-Y Graphics Program               | No       | No      | Yes     |
| <b>ORCHESTRATE</b>                 |          |         |         |
| BASIC                              | No       | Yes     | Yes     |
| LABNET/RS-232 or Current Loop      | Optional |         | Yes     |
| Timed Events                       | Optional |         | Yes     |
| GPC, Methods Optimization, UV Scan | No       | No      | Yes     |
| Battery Backup                     | No       | No      | Yes     |

 **Spectra-Physics**

THE PERFORMANCE LEADER IN AUTOMATED CHROMATOGRAPHY



Distribuidor exclusivo em Portugal:

**DIAS DE SOUSA LDA**

Quinta da Piedade, Lote 12, 1.º D • 2625 PÓVOA STA. IRIA • Tel.: 2594615 • TELEX: 43926 DISO-P

## Informações, actualidade \*

### Prémio Nobel da Química 1985

Este ano, o prémio foi atribuído conjuntamente aos químicos americanos Herbert Hauptman/professor de Biofísica na State University of New York, Buffalo e Jerome Karle, director de pesquisa do Laboratory for the Structure of Matter do US Naval Research Laboratory, Whashington DC, pelo seu trabalho em cristalografia, onde desenvolveram métodos directos de grande importância durante os anos 50-60.

### Experiências francesas no atol de Mururoa

As emissões actualmente provenientes dos detritos dos resíduos radioactivos existentes neste atol são insignificantes e não têm qualquer efeito na saúde das populações vizinhas. No entanto, cientistas australianos e neo-zelandeses que visitaram em 1983 as instalações onde os franceses testam as suas bombas, afirmaram que os detritos acumulados podem libertar-se dentro de 500-1000 anos.

Os detritos encontram-se — segundo as estimativas — a uma profundidade de cerca de 1000 metros, cobertos por uma camada de rocha calcária de várias centenas de metros. Estas rochas contêm, no entanto, secções bastante porosas e além disso fracturam-se facilmente com as explosões.

Assim, pensa-se que em não mais de um milhar de anos haverá ruptura desta camada e que os detritos escapar-se-ão para o oceano.

Certos elementos que não têm qualquer tendência para se incorporar no solo oceânico, como o Neptúnio 237, podem portanto espalhar-se facilmente naquela zona. Apesar de o governo francês assegurar que esta fuga de materiais radioactivos é pouco provável e ainda que, no caso desta acontecer, tal não teria quaisquer consequências graves, a opinião pública dos países desta zona do Pacífico continuar a achar que estes testes devem ser imediata e definitivamente interrompidos. Assim, foi assinado no princípio de Agosto um tratado envolvendo sete países (entre os quais a Austrália) que declara o Pacífico Sul zona livre de testes nucleares. Este tratado será ratificado no fim do ano.

Adaptado de Nature, n.º 6026, Pg 670

### Uso da Fluorescência de Raios X na Torre de Londres

Um novo aproveitamento do progresso da Química experimental foi iniciado pelos conservadores do departamento de Armas da Torre de Londres. Com efeito o estudo das armas (hoje peças museológicas) é agora realizado com o auxílio de uma das técnicas mais modernas e potentes de análise: a fluorescência de Raios X.

Este método apresenta especiais vantagens em investigação histórica pois é uma técnica não destrutiva, dispensando a recolha de qualquer amostra.

Um problema ainda não resolvido consiste na não utilização de câmara de vácuo, só sendo realizáveis análises para elementos com número atómico superior a 13. Contudo tem inúmeras vantagens desde execução de análises qualitativas em alguns minutos até à possibilidade de se efectuarem macro e microanálises.

Um dos principais resultados será a atribuição de datas aos objectos estudados, o que permitirá uma elucidação sobre o grau de avanço tecnológico de cada época.

Adaptado de Chemistry in Britain, 21, 719 (1985).

### O “inverno nuclear” no hemisfério sul

Até agora as consequências de uma guerra nuclear no clima das regiões tropicais e do hemisfério sul tinham sido tomadas como pouco importantes.

No entanto, cenários mais recentes baseados em simulações efectuadas quer nos EUA quer na URSS levam a crer que um dos efeitos do conflito nuclear no hemisfério norte seria a produção de maciças nuvens de fumo resultantes de numerosos incêndios, fumo esse que se deslocaria em direcção ao sul.

As consequências disto seriam um aumento de estabilidade atmosférica e a quase-supressão da monção, o que provocaria uma diminuição da pluviosidade estival sobre o Sudoeste Asiático, África ao Sul do Saara e mesmo Austrália. Isto levaria inevitavelmente a longos períodos de seca o que agravaria a já difícil situação alimentar de algumas destas regiões.

Uma destas simulações foi efectuada por uma equipa conjunta de cientistas americanos e canadianos em Agosto do corrente ano, numa zona de 6 km quadrados de floresta no Canadá.

\* A elaboração desta rubrica contou com a colaboração de Ana Isabel Aguiar, João Francisco Martins, Jorge Manuel Lúcio, Jorge Rosário d'Oliveira e Pedro Carmona Ricardo, estudantes do 4.º ano do IST

O objectivo da experiência era extrapolar as consequências de um incêndio de uma grande cidade a partir do estudo de um pequeno fogo como este.

(Adaptado de La Recherche, n.º 169 (Setembro de 1985), pág. 1057 e de Nature, vol. 316, 8/8/85, pág. 479).

## Paul Flory, Nobel da Química 1974

Faleceu em Setembro o químico americano Paul Flory, prémio Nobel da Química em 1974. Contava 75 anos. Tornou-se conhecido pelos seus trabalhos em soluções de polímeros, tendo estabelecido as bases teóricas do seu estudo. Grande defensor dos Direitos Humanos, chegou a oferecer-se como refém ao governo soviético para que Yelena Bonner, mulher do físico Andrei Sakharov, pudesse receber tratamento médico no Ocidente.

## Maria Isabel Moreira Ribeiro Esteves Barbedo (1946-1985)

Após prolongada e incurável doença faleceu no dia 8 de Julho de 1985 Maria Isabel Barbedo, assistente de Química da Faculdade de Ciências do Porto desde 1972.

Os docentes da área de Química Orgânica da Faculdade de Ciências do Porto manifestam o seu mais profundo e sentido pesar e prestam homenagem à memória desta inesquecível Colega e Amiga, homenagem à qual se associa a Sociedade Portuguesa de Química.

## “Água, um bom combustível?”

Fernando J. Pina, Bol. Soc. Port. Quím. 21, 21(1985)

Por lapso não foi publicada a bibliografia referente a este artigo, pelo que é reproduzida a seguir:

- [1] “Solar Energy — Photochemical Conversion and Storage” ed. S. Claesson, L. Engstrom National Swedish Board for Energy Source Development (1977).  
“Photochemical Processes Available por Energy Conversion” ed. S. Claesson, B. Holmstrom National Swedish Board for Energy Source Development (1982).
- [2] “Solar Power and fuels” ed. J. R. Bolton Academic Press (1977).
- [3] F. Lohmann, Z. Naturforsch 22 a (1980), 77.
- [4] R. Hill, Nature (London) 139 (1937), 881.
- [5] N. G. Gafpron in, “Plant Physiology” ed. F. C. Steward vol. IB Academic Press New York, 1960.
- [6] V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manprini, F. Bolletta, M. Gléria Science 189 (1975), 852.
- [7] Energy. Resources through Photochemistry and Catalysis ed. Michael Gratzel Academic Press, New York 1983.

## Física-Química em acção



Foto M.ª Helena Arroz e Alice Brás, ESRBP

Representantes da Escola Secundária Rafael Bordalo Pinheiro em plena demonstração de “magia”. Aconteceu na última Feira Nacional de Cerâmica (Caldas da Rainha).

# A Química da Origem da Vida \*

James P. Ferris <sup>a</sup>

A possibilidade de realização de experiências laboratoriais simples para estudar a origem da vida foi referida pela primeira vez por Stanley Miller em 1953. Miller, um aluno do primeiro ano da Universidade de Chicago, convenceu Harold Urey que ambos deviam realizar experiências para pôr à prova a ideia de Urey de que a vida tinha tido a sua origem numa atmosfera redutora na Terra primitiva.

Fazendo passar uma descarga eléctrica através de uma mistura de metano, amoníaco, hidrogénio e vapor de água Miller obteve, com êxito, aminoácidos. Desde essa altura, foi demonstrada por um grande número de experiências a formação de aminoácidos e outros compostos orgânicos por sujeição de atmosferas terrestres primitivas a um certo número de diferentes fontes de energia.

Está-se actualmente num ponto de viragem no que respeita ao estudo laboratorial da origem da vida. Até agora, tem-se investigado detalhadamente a síntese de aminoácidos e outros monómeros simples essenciais à vida. A investigação actual centra-se mais na questão da formação de polímeros. Os estudos sobre a síntese pré-biótica de polímeros biológicos são agora mais fáceis, não só por causa da grande quantidade de dados laboratoriais obtidos nos últimos trinta anos, mas também pelo progresso feito noutras áreas científicas.

Por exemplo, como consequência da exploração do sistema solar, existe agora um melhor conhecimento sobre as condições prováveis em que a vida teve a sua origem. A partir de estudos de microrganismos fossilizados e de rochas antigas tem-se definido com maior precisão a escala de tempo para a evolução química e para a origem da vida. Teorias matemáticas propostas para a formação e evolução de espécies poliméricas podem agora ser avaliadas como consequência do desenvolvimento das capacidades de computação. O tipo de experiências adequado ao estudo da evolução química quando esta estava na sua infância está a ser substituído por experiências que se destinam a responder de uma maneira mais precisa a questões específicas referentes aos acontecimentos químicos que conduziram à origem da vida.

É importante, em primeiro lugar, definir o que se entende por "vida", para que seja possível distinguir as características essenciais de um sistema vivo das de outros conjuntos de moléculas. Parece-me que o critério proposto por Norman Horowitz do Instituto de Tecnologia da Califórnia é o mais útil: a vida possui propriedades de replicação, catálise e mutabilidade. Considero

como vivo qualquer sistema químico que possua estas três propriedades.

O problema central da origem da vida é saber-se como é que estruturas com propriedades de replicação, catálise e mutação se formaram na Terra. Isto é basicamente um problema químico, que pode ser subdividido em três fases: a síntese de monómeros, tais como aminoácidos e nucleótidos, a partir de hidrocarbonetos, ácido cianídrico, cianetos, aldeídos e acetonas; a polimerização destes monómeros em condições reaccionais semelhantes às que devem ter existido na Terra primitiva; e a formação espontânea de um sistema que sofra replicação e translação e que armazene informação. O estudo de rochas antigas e de microfósseis sugere quais as condições reaccionais que é provável terem predominado na Terra primitiva e por quanto tempo terá ocorrido a evolução química até ao aparecimento da vida. Deve-se salientar que, apesar dos enormes avanços que se têm verificado na compreensão dos fenómenos químicos e físicos que ocorreram nos primeiros tempos da existência da Terra, não há qualquer evidência experimental clara que sugira que um determinado cenário para as origens da vida seja o verdadeiro. Seleccionei para apreciação aquelas teorias que me parecem ser mais consistentes com os dados experimentais actualmente disponíveis.

A química da Terra primitiva foi determinada pelos elementos de que era formada. Por essa razão, uma compreensão do modo como se formou o sistema solar (com ênfase para a Terra) é um primeiro passo importante para a compreensão da origem da vida.

O Sol e os planetas do nosso sistema solar formaram-se há cerca de quatro biliões e meio de anos, enquanto que as primeiras estrelas, no centro da nossa galáxia, tiveram a sua origem há dez biliões de anos. A condensação de uma nuvem de gás e poeira interestelar para formar o sistema solar talvez tenha sido provocada pela explosão de uma estrela vizinha como uma supernova. Esta nuvem de poeira e gás transformou-se num disco de poeira e moléculas a partir do qual se formaram o Sol e os planetas.

Os planetas interiores — Mercúrio, Vénus, Terra e Marte — contêm uma percentagem muito maior dos elementos mais pesados do que os quatro grandes planetas situados para além de Marte. As temperaturas mais elevadas na vizinhança do Sol impediram a condensação dos elementos do 1.º período da Tabela Periódica, mais leves. Temperaturas abaixo de 150 K na órbita de Júpiter causaram a condensação da água. Quando Júpiter, Saturno, Urano e Neptuno se formaram, a massa de material acumulado foi suficientemen-

\* "The Chemistry of Life's Origin", James P. Ferris, *Chemical & Engineering News* 62, pag. 22-35 (1984), tradução de A. Pinho de Aguiar, com autorização da American Chemical Society Copyright (1984).

<sup>a</sup> Instituto Politécnico Rensselaer.

te grande para atrair e manter junto a si, juntamente com os elementos mais densos, o hidrogênio e o hélio. Quando se formou a Terra, ela era constituída principalmente pelos elementos mais pesados. No entanto, no seu percurso orbital em torno do Sol, agregou a si largas quantidades de poeiras e planetesimais (objectos sólidos muito mais pequenos do que os planetas), ambos contendo uma grande proporção de elementos mais leves. A existência de um grande número de crateras que se observam na Lua, Mercúrio e em muitos dos satélites de Júpiter e de Saturno apontam no sentido da Terra ter sido também submetida, em tempos primitivos a um intenso bombardeamento. Este processo de crescimento preparou o meio para a evolução química, dado que este revestimento de material menos denso estava enriquecido nos elementos mais leves a partir dos quais a vida teve a sua origem.

A investigação por espectroscopia das espécies moleculares presentes em núvens de poeira na nossa galáxia fornece uma boa pista para o conhecimento dos compostos presentes na poeira e nos gases a partir dos quais se formou o nosso sistema solar. Foi detectada uma grande abundância de compostos de carbono e azoto, incluindo metano, formaldeído, ácido fórmico, amoníaco e ácido cianídrico. Os químicos que têm estudado a síntese de compostos orgânicos na Terra primitiva obtiveram uma grande satisfação com estas descobertas radioastronómicas, uma vez que tinham previamente sugerido que muitos destes compostos eram matérias-primas plausíveis para as origens da vida.

A presença destas moléculas no meio interestelar (um conjunto muito mais limitado existe na atmosfera de Titã, a maior lua de Saturno) leva a supor que provavelmente estariam também presentes na Terra primitiva. Estes compostos de carbono e azoto podem não ter sido transferidos intactos da núvem de poeira para a atmosfera da Terra primitiva, mas a facilidade com que se formam noutros ambientes apoia o ponto de vista de que se formaram na Terra e de que estavam presentes na sua atmosfera e hidrosfera.

Alguns dos planetesimais menos densos absorvidos pela Terra primitiva foram cometas e corpos semelhantes a cometas. Os cometas que hoje se observam podem eventualmente conter vestígios da núvem de poeira primordial. Os cometas existem nas regiões exteriores e frias do sistema solar para lá de Plutão e têm sofrido modificações químicas relativamente pequenas nesse meio frígido. Algumas moléculas detectadas no espaço interestelar foram também detectadas em cometas, observação essa que está de acordo com a hipótese de que os cometas se formaram por condensação de compostos na núvem de poeira primordial.

Uma sonda directa do meio interestelar são os meteoritos que atingem a Terra. Os meteoritos carbonosos, que contêm até 5% de carbono, são de especial interesse no campo da evolução química. O tratamento destes meteoritos com água e ácido diluído conduz à obtenção de, entre outros compostos, purinas, pirimidinas e aminoácidos. É provável que meteoritos semelhantes tenham colidido com a Terra há 4,0 a 4,5 biliões de anos. Os meteoritos carbonosos têm teores de carbono, hidrogênio e azoto inferiores aos do Sol, o que sugere terem eles tido a sua origem em planetesimais, que nunca tiveram massa suficientemente elevada para acumularem os elementos do 1.º período da Tabela Periódica, menos densos.

Os meteoritos carbonosos são uma fonte de informação que faz levantar muitas dúvidas no que diz respei-

to aos processos químicos que tiveram lugar na Terra primitiva. Infelizmente, a falta de dados sobre a sua origem, formação e abundância torna difícil a interpretação desta informação.

Foram sugeridos três cenários para o seu papel na origem da vida. O mais simples assume que os meteoritos carbonosos trouxeram para a Terra quantidades significativas de compostos de carbono pré-formados no período de bombardeamento meteorítico intenso. O processo da evolução química teria sido com certeza facilitado por uma tal injeção de moléculas orgânicas pré-formadas.

Um segundo cenário é semelhante, com a excepção de que postula que esses compostos orgânicos sofreram pirólise ao serem adicionados à superfície da Terra ou pouco tempo depois, devido ao seu transporte para regiões quentes existentes sob a crosta terrestre. Os compostos orgânicos pré-formados teriam sido destruídos, mas o processo de pirólise teria libertado gases orgânicos reduzidos que teriam servido como ponto de partida para a evolução química.

Uma terceira possibilidade é que os meteoritos carbonosos não tenham trazido quantidades significativas de material orgânico para a Terra primitiva, uma vez que hoje em dia eles constituem apenas cerca de 2% dos meteoritos que alcançam a Terra. Mesmo que isso seja verdade, as moléculas biológicas e outros compostos orgânicos reduzidos observados nesses meteoritos devem ter sido formados no sistema solar por processos químicos semelhantes àqueles que foram postulados para a origem da vida na Terra. Esta interpretação serve de suporte às premissas básicas da investigação sobre as origens da vida, mas requer fontes alternativas para os compostos orgânicos reduzidos que servem de matérias-primas.

### Atmosferas planetárias

A composição e a química da atmosfera da Terra há 4 biliões de anos podem ser inferidas em parte a partir do conhecimento adquirido com as sondas que a NASA (Administração Nacional para a Aeronáutica e Espaço) enviou a outros planetas. Descobriu-se que o anidrido carbónico era um constituinte principal das atmosferas de Vénus e Marte, planetas que ladeiam a Terra. Consequentemente, parece provável que o anidrido carbónico tenha sido um constituinte atmosférico principal da Terra primitiva.

Poder-se-ia argumentar que Marte e Vénus tinham atmosferas redutoras no início, atmosferas essas que gradualmente se tornaram oxidantes ao longo dos últimos 4 biliões de anos como consequência da fotólise da água, que teria originado radicais hidroxilo e oxigénio molecular. No entanto, a proposta da existência de abundância de anidrido carbónico na Terra é apoiada pelos grandes depósitos de calcário existentes na Terra, pela presença de carbonatos sedimentares em formações rochosas de 3,8 biliões de anos de idade e pelo facto do anidrido carbónico ser um dos gases principais emitidos hoje em dia pelos vulcões. Esta conclusão é consideravelmente diferente da atmosfera de metano-amoníaco-água postulada por Urey a partir de considerações termodinâmicas. Ela não elimina a presença de quantidades mais pequenas de compostos de carbono reduzidos, a partir dos quais se formaram as biomoléculas essenciais para as origens da vida.

Os quatro grandes planetas ricos em hidrogênio não são um bom modelo para a Terra primitiva, uma vez



que não temos nenhuma razão para acreditar que o hidrogênio tenha sido mais do que um componente minoritário da atmosfera terrestre. A missão Voyager 1 sugeriu de facto que alguns aspectos da química atmosférica de Titã podem reflectir, melhor do que em qualquer outro corpo do sistema solar actual, os acontecimentos químicos que tiveram lugar na Terra primitiva. Rudolph A. Hanel e colaboradores seus no Centro de Voo Espacial Goddard da NASA detectaram a existência de ácido cianídrico, cianogénio, cianoacetileno, acetileno, diacetileno, metilacetileno, etileno e etano em Titã, por espectroscopia de emissão no infravermelho. Estes compostos estão provavelmente a ser formados pela acção de electrões de elevada energia, de raios cósmicos (protões de elevada energia) e de luz ultravioleta na atmosfera de metano-azoto de Titã.

A bruma alaranjada que obscurece a superfície de Titã é provavelmente devida a núvens de hidrocarbonetos e cianocarbonetos. Os oceanos de hidrocarbonetos existentes em Titã poderão conter grandes quantidades de hidrocarbonetos e cianocarbonetos de elevada massa molecular que se formaram na atmosfera superior e depois se condensaram na superfície fria (94 K) do planeta durante os últimos 4,5 biliões de anos. Estes compostos estão provavelmente a reagir muito devagar ou praticamente nada na superfície de Titã, não só porque a temperatura é muito baixa, mas também porque estão protegidos de fontes de energia externas pela atmosfera enevoadada.

No entanto, a grande semelhança entre a composição da mistura de compostos encontrada no espaço interestelar, em cometas e em Titã sugere fortemente que estes mesmos compostos se formaram na atmosfera da Terra primitiva. As suas reacções posteriores no meio quente e aquoso existente na Terra seriam obviamente bastante diferentes das que tiveram lugar na lama frígida de hidrocarbonetos de Titã.

Pode-se fazer a objecção de que se o anidrido carbónico fosse o componente principal da atmosfera da Terra primitiva, era pouco provável que compostos com o nível de oxidação do ácido cianídrico e do cianoacetileno tivessem lá estado presentes. Por exemplo, quando o anidrido carbónico é usado como matéria-prima em experiências de simulação da Terra primitiva só se obtém, no máximo, vestígios de formaldeído. É intrinsecamente difícil reduzir anidrido carbónico com água e azoto.

No entanto, há várias maneiras de ultrapassar esta dificuldade. Quantidades mais pequenas das formas mais reduzidas de carbono, como o monóxido de carbono, formaldeído e metano, podem ter sido trazidas para a Terra através de cometas e meteoritos. Outra possibilidade é a de estes compostos reduzidos, juntamente com hidrogénio, terem sido expelidos por vulcões, sob a forma de gases, na era pré-biótica, como resultado da redução de anidrido carbónico com ferro (II) (ferroso). De facto, reacções de redução do mesmo tipo têm lugar hoje em dia no fundo do mar em centros activos situados no meio dos oceanos, onde uma combinação de elevadas temperaturas e ferro (II) conduz à conversão de sulfato em sulfureto. Nestas aberturas existentes no fundo dos mares, a pirólise de compostos orgânicos derivados de materiais biológicos existentes em sedimentos dá origem a metano, amoníaco e hidrogénio. Uma outra hipótese proposta é que o metano emitido por essas aberturas seja produzido por bactérias anaeróbias. Com efeito foi relatado que microrganismos produtores de metano, existentes em amostras tiradas

dessas aberturas, são capazes de crescimento à temperatura de 250°C e à pressão de 265 atm. Esta descoberta controversa, se fôr confirmada, indicará que a bioquímica dos processos da vida pode dar-se em condições muito para além do que até agora se imaginava ser possível.

### A vida mais antiga na Terra

Os estudos feitos sobre a Galáxia e a exploração do sistema solar dão-nos uma razoável ideia dos reagentes e das condições reaccionais existentes na Terra primitiva. O que falta determinar é durante quanto tempo se deram as reacções até surgir pela primeira vez a vida. Pode-se obter um limite superior para o tempo de reacção a partir da prova da existência da vida mais antiga na Terra.

A primeira prova definitiva da existência da vida pré-câmbrica (de há 600 milhões a 4,5 biliões de anos) foi relatada em 1954 pelos falecidos Stanley A. Tyler do Departamento de Geologia da Universidade de Wisconsin e Elso S. Barghoorn do Departamento de Biologia da Universidade de Harvard, que descreveram um certo número de bactérias de diferentes tipos existentes na formação rochosa Gunflint perto do lago Superior do Canadá e que têm 2 biliões de anos. Estas formas de vida simples estavam embutidas e preservadas em sedimentos que se transformaram mais tarde em rochas.

Em 1980, um grupo internacional de 24 cientistas organizado pelo paleobiólogo J. William Schopf e a trabalhar na Universidade da Califórnia, Los Angeles, apresentou provas da existência de vida microbiana na Terra há 3,5 biliões de anos recorrendo a fósseis. Schopf formou este grupo para efectuar um estudo interdisciplinar concentrado das mais antigas rochas da Terra, incluindo um estromatólito antigo, um recife de microrganismos primitivos, proveniente da Austrália Ocidental.

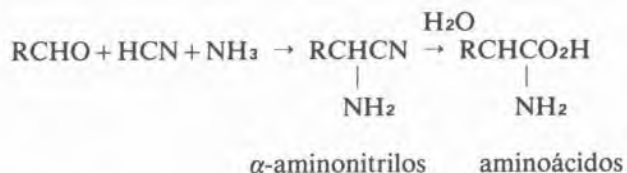
Os estromatólitos são estruturas com a forma de cúpula que crescem em bacias de marés. Formam-se como resultado da aderência de areia, calcário e outros pedaços de rocha ao revestimento viscoso de certos microrganismos bacterianos. Cada ano cresce uma nova camada de microrganismos em cima da areia e dos fragmentos. Através do uso de técnicas radioactivas de datação chegou-se à conclusão que os minerais presentes no estromatólito da Austrália Ocidental — que é morfológicamente semelhante aos estromatólitos contemporâneos da Baía do Tubarão, Austrália — tinham 3,5 biliões de anos de idade. Uma vez que se pensa que a idade da Terra é de cerca de 4,5 biliões de anos, conclui-se que o processo que deu origem à vida durou menos de 1 bilião de anos, embora não se saiba se muito menos se pouco menos do que isso.

Embora o nosso conhecimento sobre os processos químicos que se verificaram na Terra primitiva tenha aumentado consideravelmente, as condições reaccionais que conduziram às origens da vida não são ainda conhecidas em definitivo. É possível criar cenários bastante diferentes dentro dos limites dos conhecimentos actuais. A maior parte das experiências laboratoriais são planeadas para examinar um determinado cenário construído a partir de suposições acerca da Terra primitiva. As experiências só têm significado se fôr possível mostrar a validade dessas suposições.

As hipóteses gerais que se apresentam a seguir estão implícitas na maior parte das discussões sobre a evolução química:

- A vida na Terra teve a sua origem na Terra. Os cenários baseados na sua origem noutras locais são praticamente impossíveis de verificar.
- A bioquímica da vida inicial era semelhante à bioquímica contemporânea, embora muito mais simples; é, no entanto, possível especular acerca da existência de sistemas vivos em que o carbono, por exemplo, seja substituído por silício e/ou a água substituída por amoníaco.
- Os processos químicos que conduziram às origens da vida ocorreram na presença de água e de minerais, com valores de pH da fase aquosa compreendidos entre 6 e 9, embora possam ter existido variações locais. O anidrido carbónico e a água eram os constituintes principais da atmosfera, atmosfera essa que não continha mais do que vestígios de oxigénio molecular. Existiam também na atmosfera baixas pressões parciais de monóxido de carbono, metano e hidrogénio, existindo pequenas quantidades de amoníaco, ácido cianídrico e ácido sulfídrico dissolvidos nos lagos e oceanos primitivos. Podem ter existido concentrações localizadas mais elevadas de alguns destes compostos devido à sua formação nesses locais ou na sua proximidade.
- Os processos químicos que conduziram às origens da vida foram desencadeados principalmente por intermédio da energia solar. Esta pode ter actuado sob a forma directa de luz visível e ultravioleta, ou indirectamente sob a forma de relâmpagos (descargas eléctricas e suas ondas de choque) ou de energia térmica. A adicionar ao calor do sol, alguma energia térmica terá sido fornecida por acções tectónicas (vulcões e fendas da crosta), impacto de meteoritos e decaimento radioactivo.

Examinemos em primeiro lugar experiências destinadas a imitar a formação pré-biótica de aminoácidos, os blocos de construção cruciais para a vida, tais como as primeiras realizadas por Miller que serviram para demonstrar de uma forma dramática que as origens da vida podem ser estudadas no laboratório. Miller fez passar durante uma semana uma descarga eléctrica através da sua mistura de metano, amoníaco, hidrogénio e vapor de água com o objectivo de produzir aminoácidos. Foram também obtidos hidroxiácidos, aldeídos e ácido cianídrico em quantidades comparáveis aos aminoácidos, o que indica que a maior parte dos aminoácidos era formada pela adição de amoníaco e ácido cianídrico a aldeídos para formar  $\alpha$ -aminonitrilos, compostos estes que sofriam hidrólise originando os correspondentes aminoácidos.



Quando a fonte de carbono é o metano formam-se desta maneira cerca de metade dos 20 aminoácidos primários. Em estudos subsequentes realizados na Universidade da Califórnia, San Diego, Miller descobriu que se forma metionina quando se adiciona ácido sulfídrico e que se produzem alguns aminoácidos aromáticos quando os hidrocarbonetos aromáticos formados por pirólise do metano se combinam com os produtos da reacção que se dá com a descarga eléctrica. Libertam-se também aminoácidos por hidrólise de oligómeros formados por auto-condensação de ácido cia-

nídrico em solução aquosa. O ácido cianídrico é uma matéria-prima pré-biótica provável, uma vez que é produzido em quantidades apreciáveis pela acção de descargas eléctricas e ondas de choque em atmosferas primitivas simuladas. Nos produtos de hidrólise de um oligómero do HCN foram identificados glicina, alanina e ácido aspártico, juntamente com cinco aminoácidos que se não encontram em proteínas.

Foram também produzidos aminoácidos com baixo rendimento por acção do calor (900°C), raios gama, ondas de choque e luz ultravioleta de baixo comprimento de onda em modelos de atmosferas primitivas. Estas descobertas sugerem que, na Terra primitiva, os aminoácidos foram produzidos por um certo número de vias diferentes. Como já se referiu, os aminoácidos podem também ter sido trazidos para a Terra por meteoritos carbonosos. Não se sabe ainda quais foram as fontes mais importantes.

### Componentes dos ácidos nucleicos.

Os nucleótidos são outros blocos básicos para a construção da vida. Os ácidos nucleicos são geralmente considerados como tendo sido os portadores da informação genética nos sistemas vivos mais antigos, embora os processos genéticos possam ter sido menos precisos do que são hoje em dia. Consequentemente, a síntese de ácidos nucleicos a partir de nucleótidos precedeu provavelmente o aparecimento da vida.

Além de serem constituintes dos ácidos nucleicos, as purinas são também componentes importantes de muitos coenzimas. Um dos compostos heterocíclicos mais abundantes de entre os existentes nas estruturas bioquímicas é a adenina. É também o mais fácil de sintetizar em experiências de simulação da Terra primitiva. A síntese directa da adenina a partir de soluções concentradas de ácido cianídrico foi levada a cabo em 1960 por John Oro da Universidade de Houston. Em 1963, Melvin Calvin e os seus colaboradores na Universidade da Califórnia, Berkeley, relataram a formação de adenina quando se irradiava uma mistura de metano, amoníaco, água e hidrogénio com um feixe de electrões.

A minha primeira incursão na química pré-biológica, em 1964, quando estava associado a Leslie E. Orgel, no Instituto Salk, foi um estudo desta reacção. Juntamente com Robert Sanchez, encontrámos uma via alternativa para a obtenção de purinas através da fotólise de diaminomaleonitrilo para dar 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo. Observámos a conversão deste imidazol e do seu produto de hidrólise, a 4-aminoimidazol-5-carboxamida, numa grande variedade de purinas, incluindo a adenina e a guanina, por reacção com cianeto, cianato e cianogénio.

Mais tarde, no Instituto Politécnico Rensselaer, o meu grupo descobriu que as biomoléculas que Oro tinha observado formarem-se a partir de soluções concentradas de ácido cianídrico podiam também ser produzidas a partir de cianeto 0,01 a 0,1M. Não há a certeza de como é que soluções de HCN 0,01 a 0,1M se poderiam ter acumulado na Terra primitiva. O ácido cianídrico é mais volátil do que a água, pelo que uma solução 0,001M não se teria formado durante a evaporação de um lago primitivo. São plausíveis cenários envolvendo oceanos mais pequenos ou concentrações locais de ácido cianídrico mais elevadas dúvidas a impactos com cometas.

Talvez a sugestão mais imaginativa tenha sido a de Orgel, que fez notar que a concentração eutética do ácido cianídrico é 74,5 mole% quando uma solução é arrefecida a  $-23,4^{\circ}\text{C}$ . Por esta razão, quando uma solução diluída de ácido cianídrico é arrefecida até  $-20^{\circ}\text{C}$ , a maior parte da água gela, deixando uma solução muito concentrada de ácido cianídrico que reage para dar diaminomaleonitrilo. Contudo, se se conservar a mesma solução à temperatura ambiente, não se detecta oligomerização do ácido cianídrico.

Portanto, a oligomerização do ácido cianídrico pode ter sido iniciada pela congelação de lagos primitivos durante os meses de inverno. Reacções subsequentes dos oligómeros podem ter tido lugar em soluções mais diluídas ou em sedimentos durante os meses mais quentes de verão.

Complementando os esquemas propostos para as purinas, desenvolveram-se também cenários para a síntese pré-biótica das pirimidinas presentes nos ácidos ribonucleicos (RNA). Tanto o ácido cianídrico como o cianoacetileno podem ter sido matérias-primas para esta síntese.

O meu grupo de investigação descobriu que, por hidrólise de oligómeros de ácido cianídrico, ao mesmo tempo que se formaram aminoácidos e adenina formavam-se também pirimidinas. A maior quantidade presente era de dihidroxipirimidina, com quantidades mais pequenas de ácido orótico e de 5-hidroxiuracil. Alan Schwartz e os seus colaboradores na Universidade de Nijmegen na Holanda encontraram uracil nos produtos de hidrólise do oligómero de ácido cianídrico.

A formação de compostos representativos das três classes principais de biomoléculas contendo azoto — aminoácidos, purinas e pirimidinas — usando ácido cianídrico como a única fonte de carbono é uma descoberta excitante. Todos os três tipos estruturais podem portanto ter sido produzidos ao mesmo tempo e no mesmo lugar na Terra primitiva. Isto não quer dizer que não tivessem existido outras vias para obter estas biomoléculas; provavelmente existiram, especialmente para a formação de aminoácidos. Mas um esquema sintético utilizando a mesma matéria-prima e as mesmas condições reaccionais elimina o problema de sintetizar cada tipo de monómero separadamente, sob condições reaccionais diferentes, e depois reunir os monómeros de modo a poderem dar-se posteriores condensações para a obtenção de polímeros.

### Síntese de açúcares

A ribose é um elemento estrutural essencial na cadeia principal do RNA tal como ele é hoje conhecido. Ela teve provavelmente um papel semelhante nos ácidos nucleicos das primeiras formas de vida na Terra. Apesar das objecções de vulto que iremos mencionar a seguir, o formaldeído parece ser a matéria-prima mais provável para a síntese pré-biótica de açúcares. O formaldeído forma-se facilmente em simulações da Terra primitiva por fotólise de misturas metano-água, monóxido de carbono-água ou dióxido de carbono-água-ferro (II) e por meio de uma descarga eléctrica através de misturas metano-água ou monóxido de carbono-água-azoto.

A condensação de formaldeído ou paraformaldeído para dar uma mistura de açúcares é catalisada por catiões divalentes, alumina ou argilas em meio ligeiramente alcalino. A reacção dá-se pela condensação sucessiva do formaldeído originando um dímero (glicolaldeído), tri-

mero e tetrámero. O tetrámero sofre condensação com as unidades mais pequenas dando origem a uma mistura de pentoses, hexoses, heptoses e outros açúcares. É necessária uma concentração inicial de formaldeído superior a 0,01M para se iniciar este processo de condensação.

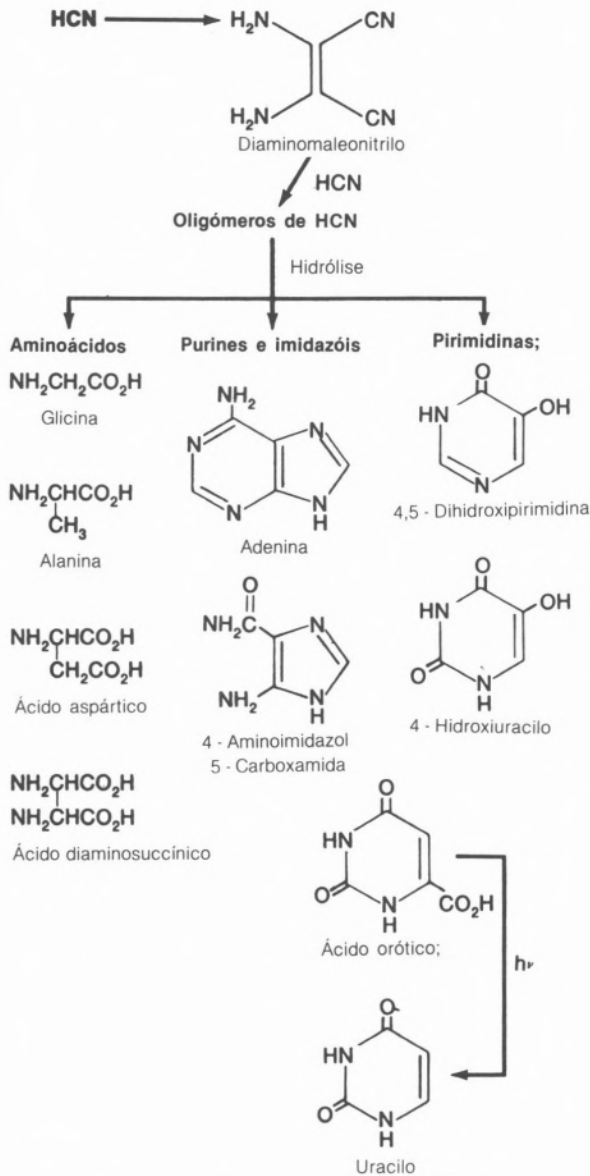
Há várias deficiências neste modelo. Em particular, o baixo rendimento em ribose (3 a 4%) e a formação de uma mistura complexa de açúcares levantam dúvidas acerca da sua validade. A decomposição fácil das aldoses é outro aspecto deficiente neste modelo. A aldose teria que sofrer uma derivatização (talvez originando o nucleósido) logo que se formasse para evitar esta reacção de decomposição.

Como o RNA serviu provavelmente de repositório da informação genética nas formas iniciais da vida em vez do DNA, têm sido estudadas vias pré-bióticas para a sua síntese. Os estudos mais completos sobre a síntese pré-biótica de nucleósidos e nucleótidos têm sido realizados por Orgel, Sanchez, Rolf Lohrmann e seus colaboradores no Instituto Salk. Estes cientistas observaram a formação de nucleósidos púricos por aquecimento de bases heterocíclicas com ribose, por via seca, na presença de iões divalentes do tipo dos que se encontram na água do mar, como sejam o  $\text{Mg}^{2+}$  e o  $\text{Ca}^{2+}$ . O aquecimento por via seca é um modelo da evaporação à secura de um lago primitivo seguida do aquecimento subsequente do fundo do lago pelo calor do sol. Os rendimentos de obtenção de uma mistura de anómeros  $\alpha$  e  $\beta$  dos nucleósidos variam de 2 a 15% conforme a base púrica usada. Não se formam nucleósidos pirimidínicos por este processo.

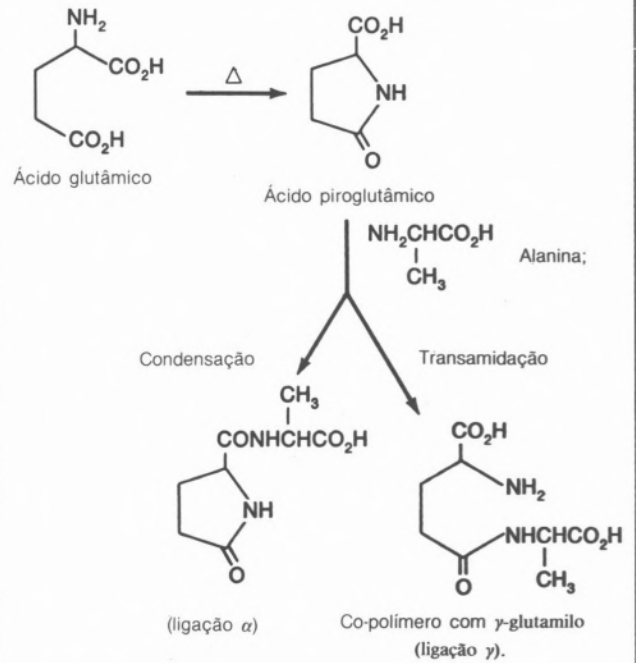
Foi sugerida uma reacção em fase sólida semelhante para dar conta da formação dos correspondentes nucleótidos. Em 1965, no Centro de Investigação Ames da NASA, Cyril Ponnampuram e Ruth Mack relataram a formação de nucleótidos por aquecimento de nucleósidos com fosfato inorgânico. Orgel e os seus colaboradores observaram subsequentemente que quando os nucleósidos são aquecidos com ureia e fosfato inorgânico por via seca, os produtos iniciais são derivados contendo grupos 5'-fosfato e 2'- e 3'-fosfato. Da continuação do aquecimento da mistura reaccional resulta uma fosforilação adicional, bem como a conversão dos derivados contendo grupos 2'- e 3'-fosfato no 2',3'-diéster cíclico. A adição de  $\text{Mg}^{2+}$  à mistura reaccional conduz à formação do 5'-difosfato como produto principal da reacção, havendo rendimentos menores na obtenção do 5'-trifosfato. Este cenário do "lago em evaporação" fornece uma via plausível e simples para a obtenção de nucleótidos tais como a adenosinamofosfato (AMP), adenosinadifosfato (ADP) e adenosinatrifosfato (ATP), que são algumas das matérias-primas essenciais para a síntese do RNA. Têm sido propostas outras vias para a formação de nucleótidos, envolvendo agentes de condensação pré-bióticos e reacções em solução. Compostos como o cianogénio e seus derivados (cianoformamida, cianato e cianamida) não só promovem a fosforilação de nucleósidos, mas originam também a ciclização de nucleósido-2'- ou 3'-fosfatos originando o correspondente 2',3'-fosfato cíclico. Os fosfatos cíclicos são precursores possíveis dos polinucleótidos.

Convertemos recentemente 3'-nucleótidos no 2',3'-fosfato cíclico usando dminosuccinonitrilo, um composto formado por oxidação de diaminomaleonitrilo (um tetrámero do ácido cianídrico) com  $\text{Fe}^{3+}$ . O rendimento em fosfato cíclico é aumentado na presença de

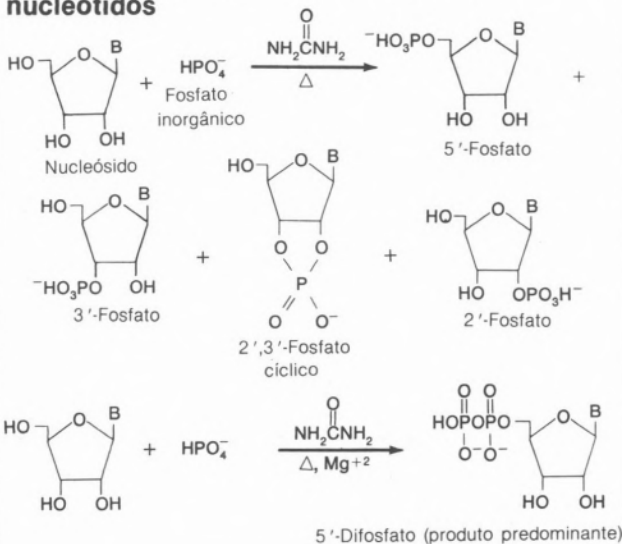
**Oligômeros de HCN sofrem hidrólise para dar aminoácidos, purinas e pirimidinas**



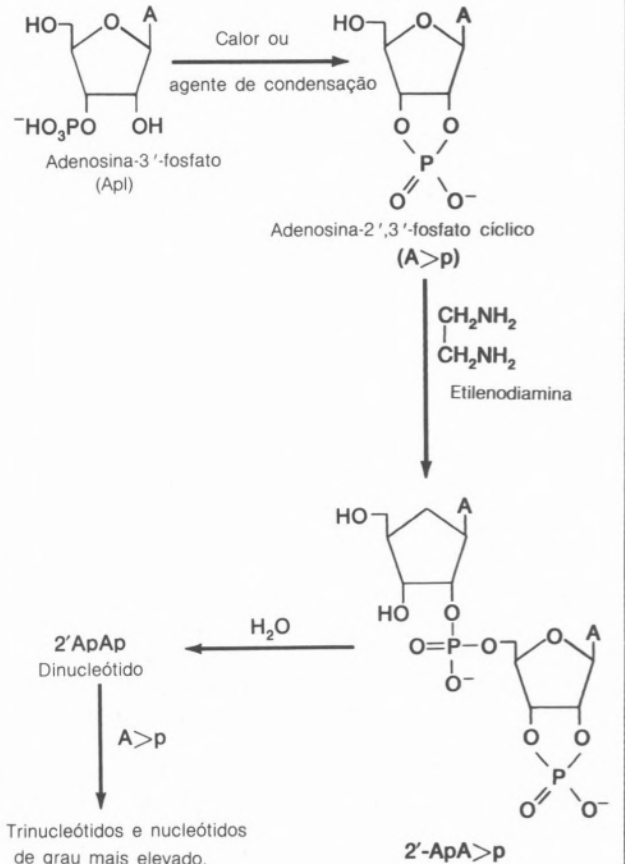
**A síntese térmica conduz à formação de péptidos contendo resíduos γ-glutamilo**



**O cenário do lago em evaporação proporciona uma via simples para a formação de nucleótidos**



**Os oligonucleótidos formam-se por condensação de 2',3'-fosfatos cíclicos**



$Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . A catálise pelo  $Mg^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  tem interesse na medida em que o  $Mg^{2+}$  é um cofactor e o  $Zn^{2+}$  é um componente dos enzimas contemporâneos conhecidos por fosforilases.

Estas reacções sugerem que o cianeto, o cianogénio e os seus derivados, além de terem sido matérias-primas para a síntese de purinas, pirimidinas e aminoácidos, podem ter funcionado como agentes de condensação pré-bióticos. Isto não é de admirar, pois se houve ácido cianídrico suficiente para a síntese das bases heterocíclicas, deve também ter havido uma quantidade suficiente para ser possível o seu envolvimento noutros processos pré-bióticos.

Os lípidos são componentes essenciais das membranas nas células. As membranas são essenciais à vida porque permitem que a célula mantenha um meio reaccional interno bastante diferente do meio externo. As membranas foram importantes para a origem da vida porque a concentração e segregação de certas moléculas orgânicas e inorgânicas devem ter sido um processo importante nas formas de vida mais antigas.

A química pré-biótica dos lípidos não tem sido muito estudada. Um problema importante não resolvido é o da formação de ácidos gordos lineares com mais de 10 átomos de carbono. Estudos recentes feitos em colaboração por George U. Yuen na Universidade do Estado de Arizona e por James G. Lawless e Edward H. Edelson do Centro de Investigação Ames mostraram que se formam praticamente todos os isómeros possíveis dos ácidos monocarboxílicos com dois a sete átomos de carbono a partir de metano, vapor de água, azoto e amoníaco na experiência de Miller de descarga com faísca. Existe uma correlação razoável entre o conjunto de ácidos gordos obtidos pela descarga com faísca e os ácidos gordos isolados a partir de um meteorito carbonoso.

Estudos pelo grupo de Oro e pelo de David Deamer na Universidade da Califórnia, Davis, mostram que se podem formar lípidos mais complexos se se partir de ácidos lineares. Foram obtidos fosfolípidos por condensação de ácidos gordos, fosfato e glicerol por via seca, aquecendo e usando cianamida como agente de condensação. Quando colocados em água, os produtos formam espontaneamente vesículas (membranas de camada dupla), aprisionando estas várias moléculas orgânicas durante a sua formação.

Os coenzimas facilitam um grande conjunto de transferências de grupos e de reacções redox nos sistemas bioquímicos contemporâneos. É provável que se tenham formado a partir do conjunto de estruturas orgânicas variadas que predominavam na era pré-biótica, quase como se existisse um artífice molecular que montasse um novo dispositivo a partir de peças disponíveis cada vez que fosse necessário dispôr de um novo catalisador. No entanto, não tem havido muito sucesso na elucidação deste processo de montagem.

### Formação de polípeptidos

Imediatamente após ter sido estabelecido que se formavam aminoácidos em experiências de simulação da Terra primitiva, diversos grupos começaram a investigar a via pré-biótica para a formação de polipéptidos. Em experiências de aquecimento por via seca ou de aquecimento de soluções concentradas de aminoácidos obtêm-se produtos oligoméricos contendo algumas ligações peptídicas. Estes estudos simulam a evaporação à secura ou quase secura de lagos com a concomitante

concentração dos solutos orgânicos e inorgânicos neles dissolvidos.

Sidney Fox da Universidade de Miami estudou os oligómeros (peso molecular médio igual a 4000) formados por aquecimento por via seca de uma mistura de aminoácidos com um excesso de lisina, ácido glutâmico ou ácido aspártico. Os aminoácidos básicos ou ácidos em excesso inibem a terminação da cadeia polimérica devido à formação de dicetopiperazina.

A presença de aminoácidos multifuncionais tem também como resultado a formação de outras ligações além da ligação peptídica. Por exemplo, quando o ácido glutâmico está presente em excesso, dá-se uma rápida ciclização com formação de ácido piroglutâmico, um composto que só tem um grupo funcional ácido carboxílico e que portanto só pode ocupar a extremidade-N de uma cadeia polipeptídica. Por essa razão, quando se usa uma elevada percentagem de ácido glutâmico, predominam ligações  $\gamma$ -glutamilo. Para além da presença de ligações não peptídicas entre aminoácidos, estes polímeros têm uma sequência de aminoácidos resultante de uma distribuição feita essencialmente ao acaso.

Os polipéptidos térmicos de Fox catalisam um certo número de reacções relacionadas com as reacções bioquímicas, incluindo a hidrólise do acetato de *p*-nitrofenilo e a descarboxilação do piruvato. Não foi determinado se as propriedades catalíticas observadas são únicas para estes péptidos formados termicamente ou se se pode observar o mesmo efeito catalítico com qualquer polipéptido de sequência arbitrária com uma composição em aminoácidos semelhante. Noam Lahav da Universidade Hebraica de Jerusalém, David H. White da Universidade de Santa Clara e Sherwood Chang do Centro de Investigação Ames investigaram o efeito catalítico de minerais argilosos na síntese de péptidos sob condições pré-bióticas plausíveis. Este grupo observou a síntese de pequenos polipéptidos por aquecimento de aminoácidos à superfície de argilas ricas em caulinite e bentonite e contendo principalmente sódio como catião permutável, tendo usado ciclos alternados de hidratação e desidratação.

A desidratação favorece a formação de péptidos por remoção da água libertada quando se forma uma ligação amídica e por exposição dos aminoácidos a uma superfície ácida de uma argila que catalisa a reacção de condensação. A reidratação conduz à desorção dos péptidos de superfície, de tal modo que a maior parte dos locais da superfície onde se formaram as ligações peptídicas ficam livres para a acumulação de monómeros e repetição das reacções de condensação no ciclo seguinte. Num estudo relacionado com este, realizado no Centro Ames, Lawless chegou à conclusão que íons  $Cu^{2+}$  associados às argilas aumentavam o rendimento em oligoglicina. Argilas homoiónicas com  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , preparadas no laboratório a partir da correspondente argila com  $Na^+$ , revelaram-se também mais efectivas que esta na catálise desta reacção.

### Formação de polinucleótidos

Os polinucleótidos desempenharam um papel fundamental na formação da primeira vida. Eles terão fornecido um mecanismo para preservar a informação bioquímica relativa à primeira forma da vida e terão permitido a possibilidade da sua evolução através de variações nas sequências dos nucleótidos. Por essa razão, o estudo de uma síntese pré-biótica de ribonucleótidos

plausível é essencial para a compreensão das origens da vida.

A condensação de 2',3'-nucleótidos cíclicos foi uma das primeiras vias reaccionais investigadas para a formação pré-biótica de polinucleótidos. Estes 2',3'-fosfatos cíclicos formam-se prontamente a partir dos correspondentes 2'- ou 3'-fosfatos pelo uso de agentes químicos promotores de condensação ou por aquecimento por via seca. Orgel, Lohrmann e colaboradores no Instituto Salk observaram que a reacção de condensação por via seca é catalisada por diaminas alifáticas, obtendo-se oligómeros que contêm até seis unidades monoméricas. A reacção do adenosina-2',3'-fosfato cíclico catalisada pela etilenodiamina dá-se também em fase aquosa na presença de uma matriz polinucleotídica.

A formação de polinucleótidos por condensação de 2',3'-fosfatos cíclicos é uma via pré-biótica plausível para a obtenção de ribonucleótidos curtos. Esta via é especialmente atraente, uma vez que os 2'- e 3'-monofosfatos se formam preferencialmente ao isómero 5' quando os ácidos ribonucleicos sofrem hidrólise. Consequentemente, houve provavelmente uma concentração inicial muito mais elevada das matérias-primas necessárias, 2'- e 3'-fosfatos, do que de 5'-fosfatos.

Quando o grupo do Instituto Salk publicou pela primeira vez o relato desta síntese, os seus membros expressaram dúvidas que o esquema viesse a ser considerado como uma via pré-biótica provável, porque o oligonucleótido ligado através das posições 2',5' predominava sobre o produto natural, que se liga através das posições 3',5'. Mas David A. Usher da Universidade de Cornell fez notar que, embora o isómero ligado através das posições 2',5' seja o produto controlado cineticamente, a sua hidrólise é acelerada quando apresenta ligações de hidrogénio numa estrutura de tipo hélice dupla. Usher confirmou esta hipótese experimentalmente e a partir destes dados construiu um cenário para a Terra primitiva em que a maior labilidade da ligação através das posições 2',5' terá conduzido ao aumento gradual da quantidade dos polinucleótidos ligados através das posições 3',5', que são mais estáveis.

O progresso recente mais dramático na síntese pré-biótica de polinucleótidos foi a obtenção, no Instituto Salk, de oligómeros de 30 a 40 unidades de comprimento, usando como matérias-primas 5'-fosforimidazólidos. Os 5'-fosforimidazólidos formam-se, em experiências de simulação pré-biótica, por reacção em fase sólida de nucleosidotrifosfatos com imidazóis à temperatura ambiente num meio com 70% de humidade. Por exemplo, o grupo de Salk sintetizou oligómeros do ácido poliguanilico contendo até 40 unidades monoméricas através de reacções do imidazólido do guanosina-5'-monofosfato (Imp G) numa matriz de RNA formada por ácido policíclico [poli(C)], reacções essas catalisadas por iões metálicos. O desenvolvimento de uma técnica de cromatografia de alta eficiência em fase líquida para separação das espécies oligoméricas principais — ambos os isómeros, um ligado através das posições 2',5' e outro através das posições 3',5', até ao polímero com 40 nucleótidos — foi um factor decisivo para a dedução da via pela qual se dá esta reacção de oligomerização. Tanto o ião  $Pb^{2+}$  como o ião  $Zn^{2+}$  são eficazes na catálise da formação de polímeros com 30 a 40 unidades. No entanto, o efeito do  $Zn^{2+}$  é especialmente notável, porque origina predominantemente liga-

ções 3',5' enquanto que o  $Pb^{2+}$  dá origem principalmente a isómeros 2',5'.

A especificidade da reacção catalisada pelo  $Zn^{2+}$  é também de realçar. Quando o imidazólido do nucleótido "errado" [um que não forma ligações de hidrogénio de Watson-Crick com a matriz de poli (c)] é misturado com ImpG, o nucleótido errado é incorporado menos de 0,5% das vezes. Observa-se uma incorporação de 10% com  $Pb^{2+}$ . A fidelidade observada com o  $Zn^{2+}$  difere menos de 10 vezes da observada para as polimerases do RNA.

Estudos recentes pelos químicos do Instituto Salk demonstraram que o 2-metilimidazólido do guanosina-5'-fosfato sofre condensação para dar oligómeros contendo até 50 unidades monoméricas sem necessidade de recorrer a  $Zn^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$  como catalisadores. As reacções destes 2-metilimidazólidos são acentuadamente regioespecíficas, com formação quase exclusiva de oligómeros ligados pelas posições 3' e 5'. A condensação de imidazólidos dirigida por uma matriz, embora sendo apenas um modelo para a replicação pré-biológica dos ácidos nucleicos, constitui um primeiro passo significativo para a compreensão de um processo em que ácidos nucleicos sofram replicação por via não enzimática.

Uma das bases da experiência de Orgel foi a sua convicção que o RNA era essencial para a primeira vida e que não era necessária catálise por proteínas. Orgel sugeriu que as funções catalíticas essenciais era asseguradas pelo RNA.

O postulado de que o RNA possuía propriedades catalíticas era contrário ao dogma bioquímico aceite na altura, e era inaceitável, na generalidade, pela comunidade bioquímica. Mas em 1982, Thomas Cech e colaboradores da Universidade de Colorado relataram que o RNA de um protozoário, após sofrer um corte, catalisava a união dos seus próprios fragmentos, facto esse que alterou a regra básica da Bioquímica de que só as proteínas podiam actuar como catalisadores.

Sidney Altman e os seus colegas da Universidade de Yale, trabalhando em colaboração com Worman Pace e os seus colaboradores no Hospital Nacional Judaico em Denver, descobriram que a actividade catalítica da ribonuclease p é devida a uma molécula de RNA e não a uma proteína, mostraram que a observação feita pelo grupo de Cech não era um exemplo isolado de catálise pelo RNA. Estas descobertas estão de acordo com a proposta de Orgel que o RNA sozinho é tudo o que é necessário para os processos catalíticos da vida primitiva. O RNA pode ter servido de repositório de informação genética bem como de catalisador para as transformações bioquímicas necessárias à célula primitiva.

O código genético consiste numa série de tripletos de nucleótidos em ácidos nucleicos que especificam a sequência de aminoácidos nas proteínas. Uma característica essencial da vida é a capacidade de armazenar informação (um código genético) e expressar essa informação sob a forma de diferentes proteínas que catalisam processos que ocorrem nas células. Uma das opiniões até agora emitidas é que a primeira vida tinha um código genético bastante impreciso baseado no RNA a partir do qual evoluiu o código contemporâneo. Embora tenham sido feitas muitas propostas inteligentes para explicar a origem deste primeiro código, tem havido uma grande escassez de apoio experimental para qualquer uma delas. Uma excepção é a que postula a origem de um código primitivo como consequência de afinidades selectivas entre aminoácidos e as sequên-

cias de trinucleótidos dos seus anticóclons (o anticódon é a sequência de trinucleótidos complementar da sequência presente no código para o aminoácido) James C. Lacey Jr. e colaboradores da Universidade de Alabama, Birmingham, usando dados da literatura e resultados de muitas medições feitas por eles próprios, chegaram a uma proposta razoavelmente fundamentada para a existência de uma afinidade selectiva dos aminoácidos pelos nucleótidos dos seus anticóclons. Esta correlação não prova que estas afinidades selectivas tenham conduzido à origem do código, mas esta é actualmente a hipótese mais em voga.

Considerando futuras áreas de investigação, não é provável que se detecte vida noutros locais no sistema solar. No entanto, é possível aumentar a compreensão sobre os processos químicos que conduziram às origens da vida. As missões mais promissoras para delinear alguns dos acontecimentos químicos que conduziram às origens de vida são missões a Titã, a cometas, a asteroídes e a Marte.

Uma aterragem poderia determinar se a superfície de Titã, que se encontra à temperatura de 94 K, está ou não coberta por uma lama de hidrocarbonetos e nitrilos formados na atmosfera durante os últimos 4,5 biliões de anos. Além disso, seria talvez possível chegar a compreender algumas das transformações químicas destes compostos à superfície de Titã. Alguns desses mesmos processos químicos podem ter ocorrido na Terra primitiva. O aquecimento de uma amostra desta mistura de compostos orgânicos numa grande variedade de condições poderá revelar transformações químicas que tenham tido lugar numa Terra mais quente há 4 biliões de anos.

Missões enviadas a cometas poderão indicar quais os compostos presentes na nuvem de poeiras a partir da qual se formou o nosso sistema solar. Estes compostos podem ter sido transportados para a Terra primitiva por cometas e terem servido como matérias-primas para a evolução química.

Uma missão enviada ao anel asteroidal poderá indicar alguns dos processos químicos que conduziram ao aparecimento de monómeros biológicos na Terra primitiva de uma maneira bastante semelhante àquela em que Titã pode servir de modelo para a formação de olefinas e nitrilos reactivos na atmosfera da Terra. Os asteroídes foram propostos como sendo as fontes dos meteoritos carbonosos. Não deve ser difícil trazer amostras para análise, dados os baixos valores de gravidade destes corpos pequenos.

Apesar de não terem sido descobertos sinais de vida antiga como resultado da missão Viking, ainda poderão vir a ser encontradas provas da existência de vida em Marte. A observação de canais de água à sua superfície indica que numa determinada época havia muito mais água superficial e consequentemente uma atmosfera muito mais densa. A evolução química, e talvez mesmo a origem da vida, poderão ter ocorrido nesse ambiente mais hospitaleiro.

Compostos e microfósseis formados de há 3,5 a 4,5 biliões de anos poderão estar enterrados em sedimentos depositados pelos antigos rios marcianos. A melhor maneira de procurar moléculas orgânicas poderá ser a utilização de uma escavadora capaz de extrair amostras do solo a profundidades abaixo da camada superficial altamente oxidada. As amostras poderiam ser enviadas para a Terra para análise ou então poder-se-ia efectuar a pesquisa de compostos orgânicos nessas amostras em Marte.

Embora tenham sido sintetizados muitos monómeros em estudos de simulação da Terra primitiva, são ainda necessárias experiências convincentes de síntese pré-biótica de Vibrose, nucleósidos, ácidos gordos lineares e da maior parte dos coenzimas. Uma tarefa particularmente difícil para os cientistas é sem dúvida a elaboração do projecto de experiências destinadas a mostrar como é que os biopolímeros se formaram a partir destes e doutros monómeros.

Os progressos obtidos na conversão pré-biótica de aminoácidos em polipéptidos têm sido limitados, apesar dos grandes esforços feitos por um certo número de grupos de investigação. Aparentemente, parece ter sido mais fácil sintetizar um RNA de elevado peso molecular e estrutura definida do que um polipéptido de tamanho semelhante. Pequenos polipéptidos formados pela condensação de aminoácidos ao acaso, poderão ter catalisado a formação de oligonucleótidos maiores na Terra primitiva. Para examinar esta possibilidade são necessárias mais experiências.

Se se admitir que o RNA foi um componente essencial da vida primitiva, há que resolver problemas adicionais acerca da sua síntese. Como é que o grupo fosfato sofreu activação? Terá sido como um imidazólido, como nas experiências de Orgel? Terá sido como o derivado fosforamido de um aminoácido? Ou terá sido simplesmente como trifosfato, da mesma maneira que nos sistemas bioquímicos contemporâneos? A primeira matriz de RNA terá sido um mineral inorgânico ou argila, um oligonucleótido curto ou uma combinação de ambos? Uma síntese dirigida por uma matriz requer a ligação dos monómeros à matriz, seguida da separação do recém-sintetizado oligómero da matriz. Em geral os oligómeros ligam-se mais fortemente às matrizes do que os monómeros. Como é que se deu então a separação do composto sintetizado? Se se considerar que as afinidades selectivas dos aminoácidos para os nucleótidos do seu anticódon conduziram ao desenvolvimento do código genético, são então necessários estudos experimentais para elucidar como é que estas interacções fracas levaram a um sistema de síntese proteica capaz de sofrer evolução. Forem moléculas simples de RNA contendo estas sequências de anticóclons que se ligaram a aminoácidos específicos? Como é que foi feita a selecção dos  $\delta$ -aminoácidos na presença de  $\beta$ -aminoácidos,  $\delta$  e  $\beta$ -hidroxiácidos e outros aminoácidos não proteicos no meio pré-biótico? Será que os L-aminoácidos se ligarem mais fortemente aos D-nucleótidos do que os D-aminoácidos? Não é suficiente chegar-se à conclusão que poderá ter sido possível o aparecimento de um código por causa de interacções selectivas aminoácido-nucleótido. O código que vingou teve também como resultado a existência de uma correlação entre as sequências dos ácidos nucleicos e a actividade catalítica dos polipéptidos. A formação de polipéptidos que catalisavam a síntese de oligonucleóticos foi particularmente importante. Uma forma de vida que fosse capaz de catalisar a síntese dos seus próprios ácidos nucleicos teria uma muito maior hipótese de sobrevivência do que uma que dependesse de uma fonte externa, ou de proteína, ou de ácido nucleico.

Estas perguntas consideram as proteínas e os ácidos nucleicos como a base da primeira vida. É possível arranjar um conjunto semelhante de perguntas, e consequentemente de experiências, para um cenário para a primeira vida do tipo "argilas como precursoras" ou para alguns outros cenários.

No entanto, resta ainda o problema de saber como é

que esta vida inicial terá sofrido uma segregação do meio ambiente na Terra primitiva. A maior parte dos modelos requer a existência de um recipiente semi-permeável que permitisse a migração selectiva de compostos orgânicos através das suas paredes. Os vesículos de camada dupla formadas a partir de fosfolípidos são até agora os melhores candidatos a esta função. Formam-

-se espontaneamente e reparam-se prontamente. Algumas experiências preliminares indicam como é que os aminoácidos se poderão ter difundido através de uma tal membrana. São necessários muito mais estudos para determinar como é que elas surgiram as primeiras células e como é que elas funcionaram num recipiente do tipo de um vesículo formado por lípidos.

### O cenário "argilas como precursoras" desafia as opiniões convencionais sobre as origens da vida

A formação de sistemas vivos a partir de moléculas orgânicas na Terra primitiva é o dogma central em estudos das origens da vida. Este ponto de vista tem sido contestado desde há quase 20 anos por A. Graham Cairns-Smith da universidade de Glasgow, Escócia. Segundo ele, não haveria concentrações suficientemente elevadas de monómeros orgânicos para que estes sofressem condensação espontânea e originassem a formação dos polímeros biológicos essenciais para o primeiro sistema vivo.

De acordo com Cairns-Smith, a primeira vida era constituída principalmente por argilas capazes de sofrerem replicação. Moléculas orgânicas associadas às argilas poderiam ter facilitado a replicação das argilas e outros processos característicos da vida. Estas formas primitivas teriam sofrido evolução por desenvolvimento de estruturas orgânicas mais complexas, até que a maior versatilidade das moléculas orgânicas terá conduzido a um passo na evolução de que teriam resultado formas de vida constituídas quase exclusivamente por moléculas orgânicas.

Cairns-Smith escolheu as argilas como a base da vida primitiva porque as argilas formam-se em grandes quantidades por efeito dos agentes climatéricos sobre as rochas; algumas têm estruturas em

camadas típicas dos aluminossilicatos com imperfeições estruturais que possuem propriedades catalíticas. Variações da força iónica ou moléculas orgânicas adsorvidas podem causar um aumento de volume e uma dissociação da argila em camadas separadas, que servem de inóculo para a formação de camadas adicionais da mesma argila. Erros na replicação juntamente com mudanças no ambiente podem ter causado o aparecimento de argilas com velocidades de replicação ou propriedades catalíticas diferentes, conduzindo à evolução de formas de vida diferentes.

O postulado de Cairns-Smith foi reconhecido como uma ideia imaginativa por aqueles que tinham em consideração o papel desempenhado pelas argilas nas origens da vida, mas, até há pouco tempo, não foi levado muito a sério pela maior parte da comunidade que se interessa pela origem da vida. As suas ideias têm estado agora a atrair a atenção mais a sério como resultado da maior difusão que têm tido através do seu recente livro "Genetic Takeover" (Cambridge University Press, 1982). O livro foi publicado quase ao mesmo tempo que um artigo da autoria de Armin Weiss da Universidade de Munique [*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 850 (1981)] que fornece um suporte experimental ao postulado "argilas como precursoras".

Weiss e os seus colaboradores demonstraram a replicação de argilas

com propriedades catalíticas específicas e a retenção dessas propriedades em gerações posteriores da argila. Nas suas experiências, Weiss inoculou uma solução concentrada de silicato de sódio contendo também catiões alumínio, magnésio e potássio com um cristal de uma argila natural contendo centros catalíticos nos quais a densidade superficial de carga da argila era diferente da que se verificava no resto da argila. A argila com estrutura em camadas formada a partir da argila-mãe foi então usada para inocular soluções para formação de outra geração da mesma argila com estrutura em camadas. Este processo foi repetido ao longo de umas 30 gerações e as propriedades de cada geração foram estudadas sob o aspecto de variações da densidade superficial de carga e de propriedades catalíticas da argila de carga e de propriedades catalíticas da argila. Desse modo foi possível demonstrar a replicação das propriedades catalíticas da argila original até cerca da vigésima geração.

Deve-se salientar que Weiss não realizou estas experiências em condições reaccionais que servissem de modelo às da Terra primitivas. No entanto as experiências são importantes, porque apoiam o postulado de que um sistema inorgânico pode sofrer replicação, de que as gerações seguintes se podem separar da espécie original e de que as argilas-filhas são capazes de conservar as propriedades catalíticas especiais da argila-mãe.



### A origem da assimetria em biomoléculas permanece pouco clara.

Louis Pasteur foi provavelmente o primeiro químico a investigar as origens da quiralidade que se observa em biomoléculas. O sucesso que obteve na resolução do ácido DL-tartárico por separação dos cristais das formas D e L do tartarato de amónio e sódio levou-o à consideração deste problema. Pasteur propôs que a vida “é uma função da dissimetria do universo” e que a vida se tornou possível quando “forças dissimétricas universais” começaram a produzir substâncias quirais.

As forças dissimétricas existentes na Terra, para as quais tem sido postulado terem influenciado a reactividade de moléculas assimétricas, incluem a rotação da Terra num campo magnético, a luz polarizada circularmente e a radiação  $\beta$  quiral produzida por decaimento radioactivo.

Os estudos experimentais realizados sobre os efeitos de forças dissimétricas em misturas DL não conduziram ainda a um modelo convincente para a origem da quiralidade. A luz polarizada circularmente deve originar a fotólise preferencial de um dos enantiómeros de uma mistura DL. No entanto, é necessário uma grande destruição pela luz de ambos os enantiómeros para se observar um pequeno excesso de um deles. Além disso, há muita pouca luz polarizada circularmente presente na radiação solar. Estudos semelhantes em que se usaram electrões e positrões polarizados para destruir selectivamente um enantiómero não conduziram a um enriquecimento enantiómero perceptível.

A ampliação de um pequeno excesso enantiómero deveria ser um passo essencial para que as forças dissimétricas conduzissem à formação preferencial de um enantiómero. William A. Bonner e colaboradores na Universidade de Stanford observaram um aumento de quiralidade na polimerização de N-carboxianidridos de aminoácidos em que a quantidade do enantiómero L estava em excesso. A razão L/D no produto polimérico era superior à do monómero.

Kornel L. Kovacs, do Instituto de Biofísica da Academia Húngara de Ciência, relatou ter verificado a amplificação da polarização da radiação emitida por decaimento  $\beta$ . A adição de  $H_3^{31}PO_4$  a uma solução saturada de tartarato de amónio e sódio — o mesmo composto em que Pasteur observou a formação de cristais separados dos isómeros D e L — iniciou a cristalização selectiva do enantiómero L. Neste estudo muito completo, realizaram-se mais de 1200 cristalizações, incluindo 450 cristalizações de controlo sem adição de radioactividade.

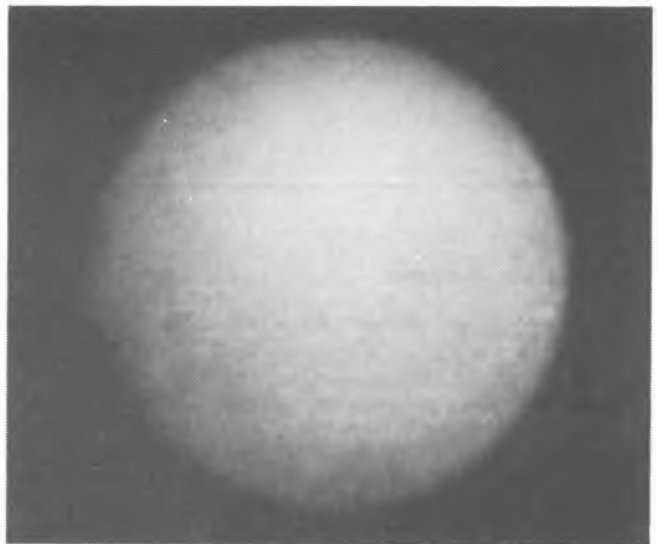
Um outro ponto de vista é ter a quiralidade observada em sistemas bioquímicas resultado de um acontecimento fortuito que terá tido lugar imediatamente antes ou pouco depois da origem da vida. Por exemplo, a vida pode ter começado em vários locais da Terra, e os D-aminoácidos podem ter sido utilizados nalgumas formas de vida e os L-aminoácidos noutros. Um acontecimento catastrófico poderia de-

pois ter destruído as colónias de microorganismos primitivos baseados em D-aminoácidos ou então a vida baseada nos L-aminoácidos poderia ter adquirido uma vantagem selectiva permitindo-lhe competir mais prontamente por um factor de crescimento ou coenzima específico. Outra alternativa é que a vida L possa ter conduzido ao desenvolvimento de enzimas capazes de efectuar a destruição dos D-aminoácidos na vida D. É praticamente impossível examinar experimentalmente as teorias que sugerem ter a quiralidade sido determinada pelo acaso, uma vez que elas são baseadas na premissa de ter havido um acontecimento fortuito.

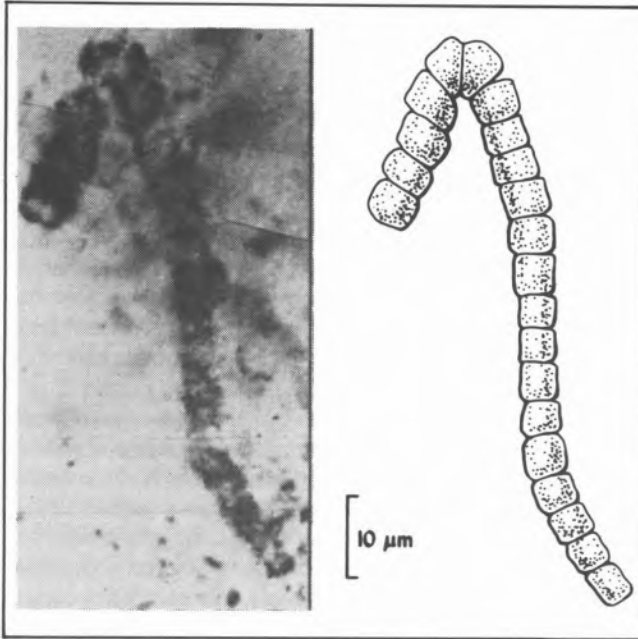
A conclusão a que chegaram vários participantes num simpósio em 1983 sobre a origem da quiralidade foi que não se percebe ainda como é que a quiralidade se desenvolveu. Alguns exprimiram a opinião de que seria resolvido nos próximos sete anos a questão de se saber se foi um acontecimento fortuito ou se foram forças quirais as responsáveis pela quiralidade observada nos sistemas biológicos. Foi afirmado que, ou haverá alguma revelação nova sobre o papel das forças dissimétricas, ou o problema será abandonado definitivamente por se considerar de resolução experimental impossível. Como a quiralidade na natureza é um tema que tem estado a ser investigado há mais de 100 anos, ficaria muito surpreendido se a sua origem fosse determinada até 1990.



Este meteorito carbonoso, com o peso de 11 kg, caiu em Allende, no norte do México, em Fevereiro de 1969. A parte exterior escura é uma crosta resultante da fusão devida à passagem através da atmosfera. As superfícies quebradas mostram o interior, que contém vestígios dos processos mais antigos do sistema solar. Meteoritos semelhantes a este poderão ter trazido para a Terra grandes quantidades de compostos orgânicos pré-formados, durante um período de intenso bombardeamento meteorítico verificado de 4,0 a 4,5 biliões de anos.



A superfície de Titã, a maior lua de Saturno, está totalmente obscurida por um aerosol de cor alaranjada constituído por hidrocarbonetos e cianocarbonetos presentes numa atmosfera em que o azoto é o componente predominante. Os processos químicos que originaram este aerosol podem ter sido semelhantes a processos que ocorreram na Terra primitiva. Esta fotografia foi tirada pela nave Voyager 1 em 1980 a uma distância de 12 milhões de km.



Foi encontrada uma prova da existência de vida microbiana na Terra há 3,5 bilhões de anos em estromatólitos, recifes antigos. Os estromatólitos são estruturas em forma de cúpula que ainda hoje se formam em algumas bacias de marés de elevada salinidade, como a Baía do Tubarão na Austrália (em cima), como resultado da aderência de areia, calcário e outros pequenos pedaços de rocha às camadas exteriores viscosas de cianobactérias. Cada ano é formada uma nova camada. Um corte de um estromatólito com a idade de 3,5 bilhões de anos mostra a estrutura interna laminada parecida com a encontrada em estromatólitos contemporâneos. Uma fotomicrografia mostra um microfóssil filamentosso parecido com uma bactéria (em cima, à esquerda) encontrado no mesmo estromatólito, contendo células com tamanhos de 4 a 7  $\mu\text{m}$ . O desenho que a acompanha apresenta uma reconstrução esquemática do aspecto do microfóssil.

### Onde é que eles estão?

“Onde é que eles estão?” foi a questão posta por Enrico Fermi nos anos 40 depois de ter elaborado argumentos plausíveis para a presença de vida inteligente noutros locais da nossa galáxia. A mesma questão continua a pôr-se hoje, após quase 25 anos de uma busca infrutífera para descobrir a existência de inteligência extraterrestre. Se há realmente civilizações extraterrestres em abundância, já devíamos ter detectado alguma prova da sua existência através de sinais de rádio, de sondas

robotizadas ou mesmo de viajantes do espaço. Porque é que estes não nos contactaram? O problema da inteligência extraterrestre foi levado a sério pela primeira vez depois da publicação de um artigo em 1959 por Giuseppe Cocconi e Philip Morrison do Instituto de Tecnologia de Massachusetts. Estes autores fizeram notar que, se existissem outras civilizações, era possível que fossemos capazes de detectar os seus sinais de rádio — sinais enviados na nossa direcção ou radiação extra-viada das suas comunicações de rádio ou televisão.

Aproximadamente na mesma altura, Frank D. Drake da Universidade de Cornell formulou uma equação, que é agora conhecida por equação de Drake, em que fazia uma tentativa de avaliar quantitativamente o número (N) de civilização galácticas capazes de comunicação interestelar. N é proporcional a vários termos, tais como a origem e evolução da vida, a inteligência e a tecnologia, e também a velocidade de auto-destruição de uma civilização após a sua formação. Obviamente, cada termo tem estado sujeito a um intenso debate, de modo que os valores

de N variam entre 1 — a Terra tem a única vida existente na nossa galáxia — e  $10^7$  a  $10^9$  civilizações capazes de comunicação interestelar.

Os proponentes da existência de vida extraterrestre em abundância fazem notar que habitamos um planeta que se encontra em órbita em torno de uma estrela bastante típica. Uma vez que há mais de  $10^{11}$  estrelas na galáxia, mesmo que a vida tenha surgido em apenas alguns planetas associados a essas estrelas, a vida estaria presente em grande abundância. Muitas dessas estrelas têm uma idade muito superior ao nosso Sol, de modo que devem existir civilizações que têm estado a realizar missões de exploração intergaláctica e de comunicação desde há milhões de anos e que são muito mais avançadas tecnologicamente do que a nossa civilização.

Na realidade, alguns proponentes desta teoria partilham do interesse de Fermi em saber porque é que não fomos ainda contactados por esses seres extra-terrestres.

Para tratar deste enigma tem sido proposta a "hipótese do jardim zoológico" tanto na literatura científica como na de ficção científica. Ela sugere que fomos detectados e estamos actualmente a ser observados com a finalidade de ser apreciado como é que se desenvolve a nossa civilização. Os extraterrestres não teriam revelado a sua presença com medo de que a sua tecnologia avançada perturbasse a evolução da nossa cultura e tecnologia, que são únicas.

A razão da ausência de comunicação extra-terrestre pode ser devida ao facto de termos estado a transmitir sinais de rádio desde há pouco tempo, de modo que ainda não chegaram a nenhuma outra civilização. Uma vez detectados estes sinais, faltarão ainda várias centenas de anos até que uma sonda enviada na nossa direcção alcance o nosso sistema solar.

Uma outra hipótese é que os seres extraterrestres poderão ser raros, uma vez que as civilizações evoluem até um certo ponto e depois destroem-se a si mesmas por meio de um holocausto nuclear ou microbiano.

Os que duvidam que a vida extraterrestre seja abundante baseiam os seus argumentos em dois pontos. O primeiro é a questão de Fermi "Onde é que eles estão?". O segundo levanta a objecção de que a origem da vida não deve ter sido um acontecimento tão provável como os primeiros cálculos indicaram.

Michael H. Hart da Universidade Trinity em San Antonio fez notar que uma vez que temos hoje a tecnologia necessária para começar a colonização do espaço, muitas gerações de seres vivos oriundas de outros mundos poderiam ter habitado em colónias no espaço à medida que migravam e se estabeleciam na Galáxia. Combustíveis nucleares capazes de fornecer energia podiam ser renovados em qualquer lugar da Galáxia. O processo de exploração, colonização e depois exploração a partir destas novas colónias não é muito diferente da exploração e colonização do Novo Mundo pelos europeus, desde o século XVI até ao século XVIII. Os proponentes deste cenário de colonização crêem que já teria havido tempo suficiente para colonizar a nossa galáxia, porque, de acordo com os cálculos de Eric M. Jones do Laboratório Nacional de Los Alamos, a expansão de uma civilização através de toda a nossa galáxia não levaria mais do que  $10^7$  a  $10^8$  anos. Admitindo que levaria aproximadamente o mesmo tempo para que uma civilização avançada nascesse e se desenvolvesse noutra local diferente da Terra ( $5 \times 10^9$  anos), uma onda de colonização a partir de uma civilização tecnológica num planeta que se tivesse formado pouco depois da origem da nossa galáxia (há  $10^{10}$  anos) teria atingido o nosso sistema solar pouco depois dele se ter formado (há  $4,5 \times 10^9$  anos).

Este argumento, envolvendo colonização, é posto em causa por William I. Newman da Universidade da Califórnia, Los Angeles, e Carl Sagan de Cornell, que afirmam que estes cálculos assumem que uma vida mais evoluída tem o mesmo ímpeto para a colonização e exploração que nós temos hoje em dia na Terra. Eles defendem que este ímpeto poderia muito bem diminuir: um aumento da longevidade dos sistemas vivos, devido a uma melhor compreensão dos processos biológicos, levaria a que se atingisse um certo grau de imortalidade. O ritmo de nascimentos numa civilização avançada seria provavelmente controlado de modo a manter um crescimento nulo da população e não haveria vida inteligente suficiente para popular a galáxia.

Em resposta a estes argumentos, Jones afirma que a sua teoria necessita apenas que o crescimento da população seja maior que zero junto à fronteira da colonização e considera a existência de um crescimento nulo em todos os

outros locais. Se se considerar a colonização europeia das Américas como uma analogia válida, então existiria uma maior população de aventureiros junto às fronteiras, população essa que continuaria a expandir-se para além delas.

Hart crê também que a existência de vida extraterrestre é improvável. Os seus cálculos sugerem que a sua vida teve a sua origem na Terra apenas porque existiu um conjunto muito especial de condições nos últimos  $4,5 \times 10^9$  anos, condições essas que existiram apenas até certo ponto, noutros locais da Galáxia. Hart chega a esta conclusão por formulação de um modelo matemático da atmosfera primitiva da Terra e por cálculo da evolução dessa atmosfera ao longo do tempo geológico, concluindo que a Terra está situada numa zona estreita temperada em volta do sol onde é possível a existência de vida.

No entanto, Tobias C. Owen e Robert D. Cess da Universidade do Estado de Nova Iorque, Stony Brook, e Veerabhadran Pamanathan do Centro Nacional para a Investigação Atmosférica, Boulder, Colorado, fazem notar que a extensão desta zona habitável depende muito da composição atmosférica que se considerar para o planeta. Os gases atmosféricos que absorvem na região infravermelha do espectro impedem que o calor se escape pelo efeito de estufa.

O aparecimento de provas da existência de vida extraterrestre evitaria a necessidade destes debates especulativos. Embora se tenham já realizado cerca de 15 programas de pesquisa de sinais espaciais, apenas se inspeccionou ainda uma pequena fracção do céu. O apogeu que Sagan usa neste debate é ainda válido: "A ausência de prova não é necessariamente uma prova da ausência".

A detecção de comunicações intragalácticas seria certamente uma descoberta com um significado científico e filosófico tão grande que merece continuar a ser apoiada. Os progressos em computação tornam possível uma cobertura mais completa numa gama de frequências mais larga do que a que tem sido possível efectuar até agora. Por exemplo, podia-se realizar uma inspecção de todo o céu na região das microondas do espectro electromagnético em cinco anos, utilizando equipamento actualmente disponível. A ausência de provas, após um estudo completo, tornar-se-ia então significativa.

**Têm sido detectados no espaço muitos átomos, iões e moléculas.**

| Espaço interestelar  | Cometas  | Titã   | Meteoritos carbonosos   |
|--|--|--|---|
| <b>Hidrocarbonetos</b>   |  |  |   |
| CH, CH <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> , HC <sub>2</sub> , HC <sub>2</sub> H,<br>HC <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | C, C <sup>+</sup> , CH, CH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> ,<br>C <sub>3</sub>             | CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ,<br>H=CC=CH, CH <sub>3</sub> C=CH | Compostos alifáticos, alicíclicos<br>e aromáticos C <sub>1</sub> a C <sub>20</sub>                                    |
| <b>Álcoois</b>   |  |  |   |
| OH, H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | O, OH, OH <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O,<br>H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>              |  | H <sub>2</sub> O, Álcoois C <sub>1</sub> a C <sub>4</sub>   |
| <b>Aldeidos e cetonas</b>  |  |  |   |
| HCO, HCO <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> CO, CH <sub>3</sub> CHO   | C, CO, CO <sup>+</sup> , HCO   |  | Aldeidos e cetonas C <sub>2</sub> a C <sub>5</sub> ,<br>H <sub>2</sub> CO   |
| <b>Ácidos e seus derivados</b>   |  |  |   |
| CO, C <sub>3</sub> O, CH <sub>2</sub> =C=O, HCO <sub>2</sub> H,<br>HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | C, O, CO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                     | CO, CO <sub>2</sub>  | CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , CO, ácidos mono-<br>e dicarboxílicos C <sub>2</sub> a C <sub>8</sub> |
| <b>Aminas e seus derivados</b>   |  |  |   |
| NH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> NH, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> CHO,<br>NH <sub>2</sub> CN, HNCO   | NH, NH <sup>+</sup> , NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ,<br>N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | N <sub>2</sub>   | Aminoácidos, aminas C <sub>1</sub> a C <sub>4</sub> ,<br>NH <sub>3</sub> , N-heterocícos                              |
| <b>Nitrilo</b>   |  |  |   |
| CN, HCN, HNC, NH <sub>2</sub> CN, C <sub>2</sub> CN,<br>CH <sub>2</sub> =CHCN, CH <sub>3</sub> CN,<br>CH <sub>3</sub> =CCN, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN,<br>H(C=C) <sub>n</sub> CN n=1-5) | CN, CN <sup>+</sup> , HCN, CH <sub>3</sub> CN  | HCN, HC=CCN,<br>(CN) <sub>2</sub>  |   |
| <b>Outras espécies...</b>  |  |  |   |
| H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CS, CS, SO, OCS, H <sub>2</sub> S,<br>SO <sub>2</sub> , NS, SiO, N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> ,<br>CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>                           | H, CS, S, S <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S <sup>+</sup> ,<br>metais                     | H <sub>2</sub>   | O- e S- heterocícos   |

Fonte: Adaptado de Sherwood Chang em "Space Mission to Comets", NASA conference Publication, 2089, 1977, p. 74.

**BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA****Livros**

- Day, W., "Genesis on Planet Earth", 2nd Ed., Yale University Press, New Haven, Conn., 1984.  
 Miller, S. L., Orgel, L. E., "The Origins of Life on the Earth", Prentice-Hall, Englewood ZCliffs, N. J., 1974.  
 Ponnampuruma, C. (Editor), "Comets and the Origins of Life", Reidel, Dordrecht, the Netherlands, 1981.  
 Schopf, J. W. (Editor), "Earth's Earliest Biosphere. Its Origin and Evolution", Princeton University Press, Princeton, N. J., 1983.  
 Walker, J. C. G., "Evolution of the Atmosphere", Macmillan, New York, 1977.

**Resenhas críticas**

- Eigen, M., Gardiner, W., Schuster, P., Winkler-Oswatitsch, R., "The Origin of Genetic Information", *Scientific American*, **244**(4), 88 (1981).  
 Ferris, J. P., Hagan, W. J., Jr., "HCN and Chemical Evolution. The Possible Role of Cyano Compounds in Prebiotic Synthesis", *Tetrahedron*, **40**, 1093 (1984).  
 Ferris, J. P., Usher, D., "Origins of Life" in "Biochemistry" (G. Zubay, Editor), Addison-Wesley, Boston, 1983, p. 1190.  
 Greenberg, J. M., "The Structure and Evolution of Interstellar Grains", *Scientific American*, **250**(6), 124 (1984).  
 Lacey, J. C., Jr., Mullins, D. W., Jr., "Experimental Studies Related to the Origins of the Genetic Code and the Process of Protein Synthesis — A Review", *Origins of Life*, **13**, 3 (1983).  
 Owen, T., "Titan", *Scientific American*, **246** (2), 98(1982).

**COLABORE  
COM A  
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE  
O PAGAMENTO  
DAS  
SUAS QUOTAS**

# Evolução Microbiana no Precâmbrico: Evidência Química e Morfologia \*

Hans D. Pflug <sup>a</sup>

## Resumo

Apresentamos neste artigo as evidências actualmente disponíveis, tanto químicas como morfológicas, da existência de vida no Precâmbrico, com especial referência ao inter-relacionamento da actividade microbiana e acumulação biomineral. Microestruturas orgânicas fósseis podem ser detectadas, com microscópio óptico, em secções finas de rocha, e examinadas com o microscópio electrónico de transmissão (MET) em secções desmineralizadas. A sua análise química é feita com microsondas e microscópios espectrofotométricos. Na base destes estudos, está a interacção de microrganismos com a formação de minerais em calcedónias, carbonatos e sedimentos ferrosos, que pode ser traçada até tempos recuados do Arcaico, há cerca de 3800 milhões de anos (MA).

## Introdução

Os sedimentos Precâmbricos oferecem um registo contínuo de partículas com carbono, desde o seu aparecimento há 3800 MA. Estas partículas podem ser vistas em secções finas e secções desmineralizadas de rocha, e analisadas "in situ" com microsondas e microscópios espectrofotométricos (Fig. 1).

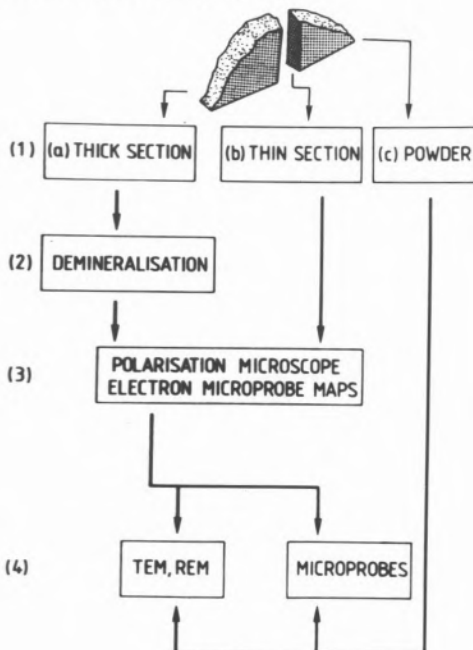


Fig. 1  
Técnica experimental

Uma característica destas partículas com carbono é a sua composição química complexa, compreendendo tanto compostos de carbono como compostos inorgânicos tais como carbonatos metálicos, óxidos e sulfitos (Figs. 2, 3). Pode mostrar-se que a maioria destes compostos inorgânicos são "biominerais" produzidos directa ou indirectamente pela actividade vital dos organismos em causa. Todos os organismos conhecidos uti-

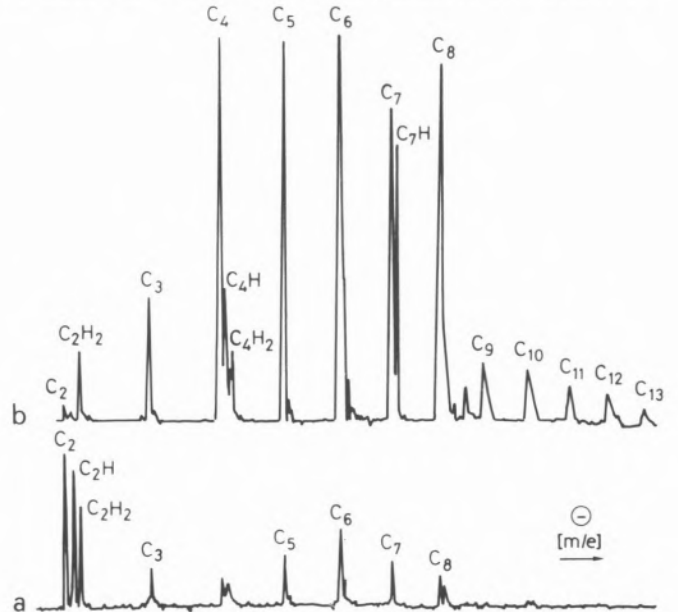


Fig. 2  
Dois espectros de massa Laser (a,b) da parede celular da *Huronispora microreticulata* na calcedónia de Swartkoppie, África do Sul (Ca. 3400 MA). Campo de medida ca. 1µm de diâmetro; iões negativos

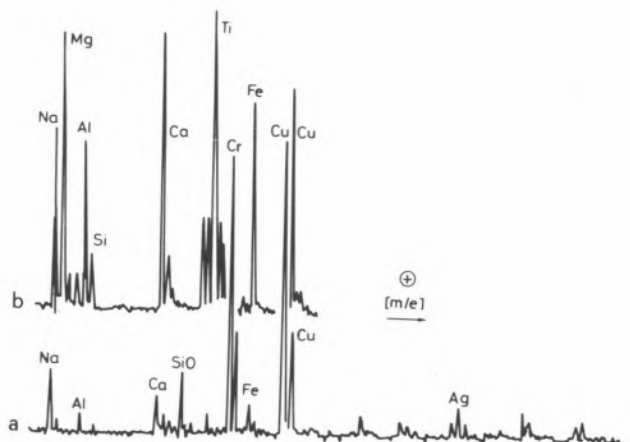


Fig. 3  
Espectro de massa Laser dos espécimens da fig. 2 com iões positivos

\* Tradução de Jorge Magalhães.

<sup>a</sup> Universidade de Giessen, RFA.

lizam complexos organo-metálicos na sua organização celular. Estes metais podem ser capturados em "traps" intracelulares, tais como metalotioninas, ou em redes macromoleculares extracelulares tais como a parede celular e a parede celulósica. Certos micróbios conseguem imobilizar grandes quantidades de metais na sua superfície celular formando agregados de complexos metálicos insolúveis. Tal adsorção ocorre quando os iões carregados positivamente são atraídos para os li-

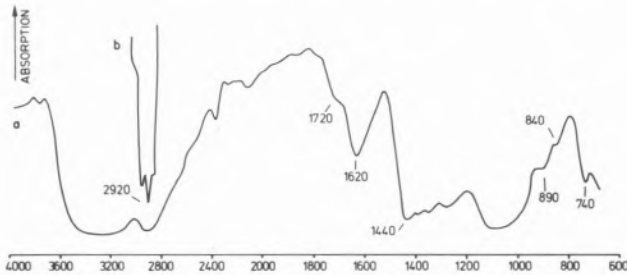


Fig. 4

Espectro I.V. de *Huroníspora* desmineralizada b: alta sensibilidade

gandos e biopolímeros carregados negativamente (OLSON, 1983). Após a deposição e enterramento da célula morta, os metais podem reagir com  $H_2S$  produzido por bactérias sulfato-reductoras e formar sulfatos metálicos. Este enriquecimento em metais, tem especial interesse porque conduz à formação de depósitos minerais sedimentares. O registo geológico destes depósitos minerais e a história evolutiva dos micróbios aparecem universalmente correlacionados (Fig. 9)

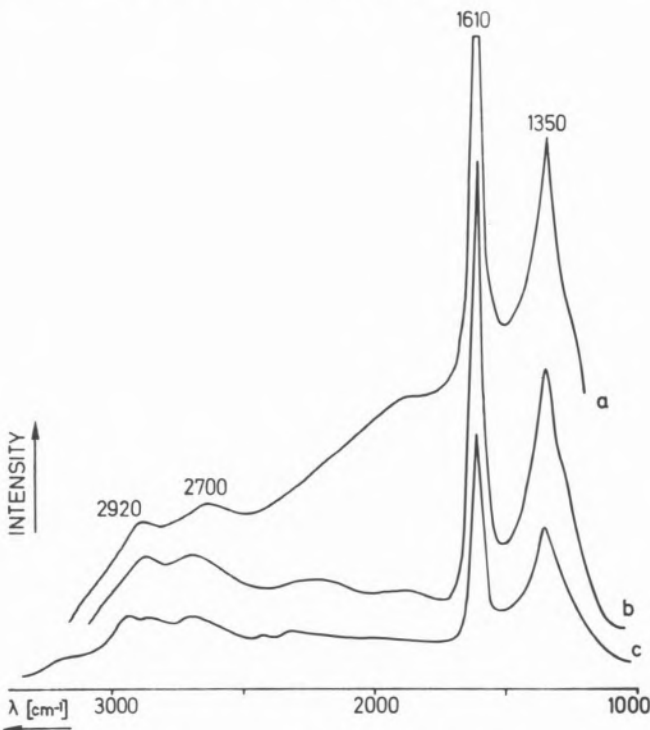


Fig. 5

Laser Raman de *Huroníspora* antes (a) e depois (b, c) da desmineralização

### Técnica experimental

Focamos o nosso interesse na porção de matéria orgânica enclausurada em precipitados minerais formados quando da sedimentação. Nestes casos, o material fica

isolado pela estrutura cristalina e pode resistir com uma subsequente alteração relativamente pequena. Tal preservação é comum em jaspes os quais são precipitados químicos de sílica e constituem actualmente o quartzo de grão fino. Estas rochas oferecem a melhor hipótese de conservação de fósseis moleculares do Precâmbrico. As modernas microsondas e microscópios espectrofotométricos permitem a análise não destrutiva da matéria orgânica incluída em cristais minerais. O bombardeamento laser de posições microscópicas, liberta moléculas ou fragmentos moleculares que são passados de seguida num espectrómetro de massa (Figs. 2-6).

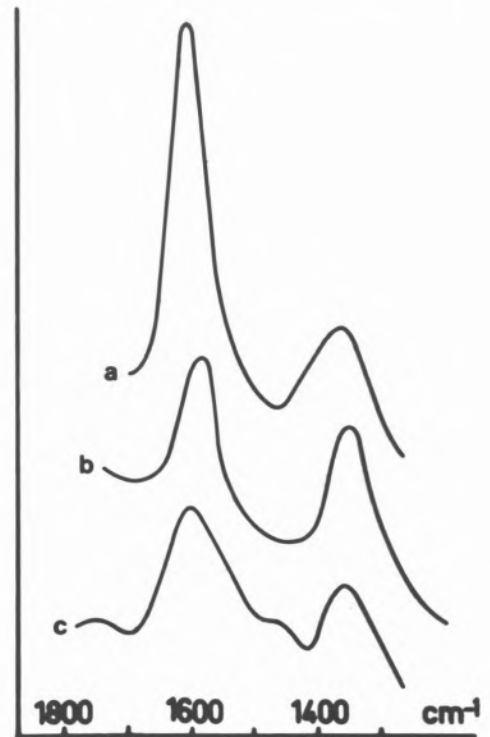


Fig. 6

Laser Raman da parede da *Isuasphaeres*

Tabela 1

Lista de Técnicas Analíticas Aplicadas

| Technique                  | Instrument                         | Spot of measurement ( $\mu\text{m}$ diam.) |
|----------------------------|------------------------------------|--|
| 1. Laser Raman             | MOLE (J.S.A. Jobin Yvon)           | 1 - 5                                      |
| 2. Infrared absorption     | NanoSpec/30 IR (Nanometrics)       | 33   |
| 3. UV/visible absorption   | UMSP I (Zeiss)                     | 1 - 5                                      |
|                            | UV-microscope (Leitz)              |  |
| 4. Laser Mass Spectroscopy | LAMMA (Leybold)                    | 1 - 5                                      |
| 5. Electron microprobe     | AMR 1600 T/WDX2A (Leitz/MICROSPEC) | 1 - 5                                      |

O maior sucesso de tal análise é o correlacionamento da evidência morfológica de microfósseis enclausurados em cristais com os dados químicos. Isto é absolutamente necessário porque os microfósseis preservados em sedimentos antigos não são, normalmente, mais do



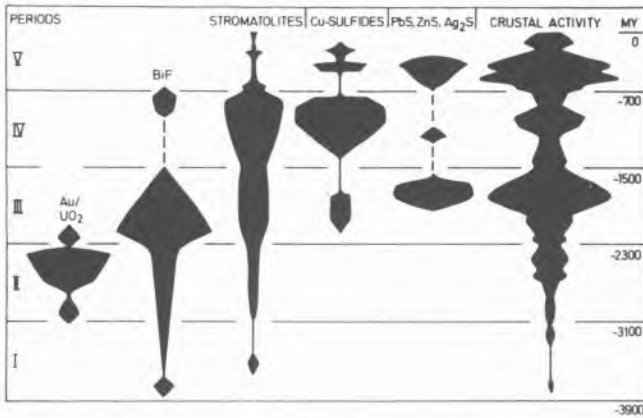


Fig. 9  
Distribuição cronológica de biominerais

da por populações alternadas de microrganismos fotossintetizadores com e sem produção de oxigênio (e.g. bactérias fotossintéticas verdes e purpura, cianobactérias e flexibactérias) (COHEN ET AL. 1984). CIANO-BACTÉRIAS filamentosas e tipo coccus têm a maior probabilidade de litificar e a sua estrutura ser preservada no sedimento.

Análises mostraram que cerca de 2 a 4% do carbono orgânico da concentração inicial de 18% é preservada na rocha final. Descobriu-se que a fracção de carboidratos está representada por vários furanos e duas 3-hidroxipentanolactonas, o que aponta para a presença de pentose (xilose?) e deoxihexose (BOON, 1984). Encontramos um estromatólito bem preservado na sequência rochosa de Bulawayo na África do Sul, com cerca de 2700 MA. Em estruturas finas, encontramos incrustadas microestruturas esféricas mineralizadas com quartzo e dolomite (L. A. NAGY ET AL., 1976). Exames no MET mostram que se assemelham ao gênero *Bavlinella* o qual é interpretado como um grupo fóssil de cianobactérias planctônicas produtores de endósporos (Figs. 7c, 8f-h).

Foram encontrados furaldeído e benzonitrilo na matéria orgânica das estruturas de Bulawayo e considerados como produtos de decomposição de carboidratos, proteínas e ácidos gordos (SKLAREW & NAGY, 1979).

Adicionalmente, identificaram-se isoprenóides regulares acíclicos  $C_{14}$ - $C_{20}$ , nomeadamente pristano e fitano (Mc KIRDY & HAHN, 1983). Potenciais precursores bioquímicos incluem a cadeia lateral de fitol ( $C_{20}$ ) da clorofila e ésteres da membrana da Archaeobactéria.

**Formações ferrosas em bandos (FFB)** consistem em lâminas alternadas de calcedônia e minerais ferrosos como magnetite ( $Fe_3O_4$ ) e hematite ( $Fe_2O_3$ ). A estrutura parece derivar da alternância de lâminas ricas em  $O_2$  e  $H_2S$ , comparável à encontrada nos estromatólitos. Há evidências crescentes de que as FFB são produto tanto da fotossíntese microbiana com produção de  $O_2$  como da acumulação metálica microbiana. Presume-se, neste contexto, que as bactérias ferrosas reagem com o aceitador de  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$ , em solução e depois depositam precipitados ferrosos trivalentes e/ou trivalentes-divalentes, juntamente com outros resíduos resultantes da biomassa. O  $O_2$  livre necessário vem provavelmente da fotossíntese da cianobactéria, mas também pode haver outros sistemas envolvidos no processo (CLOUD, 1984).

Estruturas que se assemelham a cianobactérias esféricas ou filamentosas são muito comuns nas FFB do Pre-

câmbrico (Figs. 7a, b, f-o, 4i-p, r, s). Há também muitas informações da existência de bactérias que formam precipitados de ferro, tais como as do tipo Metallogenium entre outras (CLOUD, 1984). A mais antiga sequência rochosa com este tipo de facies encontra-se em Isua (3800 MA), na Gronelândia Ocidental, e constitui o mais antigo sedimento conhecido na Terra. As FFB de Isua contêm microsferas com carbono que em algumas áreas constituem 5% da rocha. Muitas delas assemelham-se aos Huronísporos de Gunflint (Figs. 7a, b) que são geralmente tomados como cianobactéria.

**Gunflint:** O espectro típico de infra-vermelho é mostrado na Fig. 4 e foi obtido de uma colônia de Huronísporos desmineralizada antes da medição. A banda larga e assimétrica centrada a  $3400\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com grupos OH (fenólico, alcoólico e carboxílico). O grupo de sinais entre  $2850$  e  $3050\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a vibrações C-H. O ombro fraco no lado das altas frequências desta banda, é devido provavelmente à banda de "stretching" da ligação C-H aromática a  $3030\text{ cm}^{-1}$ . Este sinal compreende as bandas de vibração de "stretching" de grupos metilo e metileno saturados (Fig. 4.b). A banda mais forte de metileno aparece a  $2920\text{ cm}^{-1}$  e outra frequência de metilenos a  $2855\text{ cm}^{-1}$ . A depressão fraca entre  $1700$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$  e parte da banda de  $1620\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao oxigênio com ligação dupla.

A absorção na região de  $1735\text{ cm}^{-1}$  é característica de grupos carbonilo de cadeia aberta, enquanto que na área de  $1700\text{ cm}^{-1}$  pode ser devida a arilcetonas. As bandas a menores frequências representam estruturas de "bending". O vale a  $1440\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido a C- $CH_3$  assimétrico ou metilenos. O dubleto na região  $1380$ - $1360\text{ cm}^{-1}$  pode ser indicativo de átomos de carbono terminais de ácidos gordos microbianos. A absorção entre  $1400$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  inclui o "stretching" C-O e "bending" OH. A depressão plana a  $890\text{ cm}^{-1}$  indica hidrogênio isolado, a de  $840\text{ cm}^{-1}$  dois hidrogênios adjacentes e a de  $740\text{ cm}^{-1}$  quatro hidrogênios adjacentes. O espectro no seu todo é comparável com espectros conhecidos de querogénios (DURAND, 1980).

O espectro de Raman da parede celular e cápsula de Huronísporos é caracterizado por picos a  $1610$ ,  $1350$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5). A linha forte a  $1350\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de N-O assimétrico do grupo  $NO_2$ , a linha mais fraca a  $1600\text{ cm}^{-1}$  é característica da ligação dupla C=C aromática. A primeira harmónica da linha de  $1350\text{ cm}^{-1}$  é observada a  $2700\text{ cm}^{-1}$ . O espectro tem o aspecto geral de um espectro Raman de

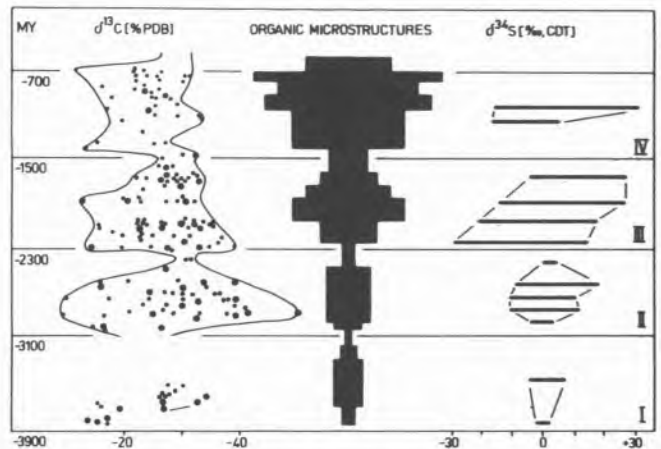


Fig. 10  
Distribuição cronológica de microestruturas orgânicas



ressonância. É muito frequente obter-se este tipo de espectro com produtos em que é possível grande deslocação de electrões. Neste caso, a fraca intensidade do pico a  $2960\text{ cm}^{-1}$  também é devida a este efeito, se ele for atribuível a vibrações "stretching" CH.

**Isua:** De acordo com o espectro de Raman e o espectro de massa Laser, a matéria com carbono da Isuasphaera presente em amostras não erodidas é constituída principalmente por uma elevada percentagem de querogénio e/ou carbono amorfo. É possível que, adicionalmente, esteja presente alguma grafite (Fig. 6). O espectro de Raman da grafite é caracterizado por uma linha forte e muito fina a  $1580\text{ cm}^{-1}$  que é claramente diferente da banda alargada que usualmente aparece a cerca de  $1595\text{ cm}^{-1}$  no espectro da Isuasphaera. Encontra-se outra diferença na banda de  $1360\text{ cm}^{-1}$  a qual aparece mais estreita e melhor separada no espectro da grafite que no da Isuasphaera. Assim, podemos considerar a grafite como fazendo parte de alguma da matéria fóssil. Como é sabido, a matéria orgânica rica em oxigénio produz carbono que não pode ser transformado em grafite. No mais elevado grau de catagénese, este material transforma-se em carbono praticamente puro. Os CH aromáticos e radicais livres tendem a desaparecer, contudo não há crescimento cristalino (DURAND, 1980).

Outro tipo de estruturas que aparecem com abundância nas FFB de Isua são os tubos "estojo" (Figs. 8 r-s) empacotados em camadas. Há lugares onde corpos esféricos ou em forma de barril (Figs. 8 m, n) estão enclausurados nos tubos. O espectro de massa Laser destes tubos indica a presença de uma grande quantidade de matéria orgânica misturada com ferro e algum cobre (PFLUG, 1984). Estruturas similares têm sido encontradas noutras formações ferrosas do Precâmbrico e relacionadas com bactérias ferrosas do grupo Sphaerotilus/Leptothrix (MUIR, 1978). As modernas Sphaerotilus natans podem acumular ferro, cobre, magnésio e outros metais na sua camada externa (BRIERLEY & BRIERLEY, 1983). Os alcanos obtidos da matéria orgânica de Isua foram considerados conter matéria microbiana singenética (McKIRDY & HAHN, 1982).

Os depósitos de ouro/uranite de Witwatersrand na África do Sul com cerca de 2600 MA contém matéria orgânica concentrada em pequenos polos. Foram repetidamente detectadas estruturas semelhantes a líquens e bactérias (HALLBAUER, 1975). As esferas e filamentos são muitas vezes incrustados de ouro, óxido de urânio e sílica. É sugerido que estas substâncias foram trazidas, quer em solução quer na forma de colóides orgânicos e então precipitados por micróbios locais (DEXTER et al., 1983). Os recentes Saccharomyces cerevisiae e Pseudomonas aeruginosa conseguem acumular 10 a 15% do seu peso seco em urânio (BRIERLEY & BRIERLEY, 1983).

**Depósitos estrafirmes de cobre:** As microestruturas do Arcaico contém grandes porções de cobre nas suas camadas envolventes e em facies de sulfito ferroso, encontram-se grandes quantidades de sulfito de cobre. Contudo, grandes depósitos minerais de cobre servem como marco do Proterozóico recente o qual se seguiu ao período principal das FFB (FOLINSBEE, 1982; MEYER, 1985). Assim, os dois elementos ferro e cobre cobrem respectivamente os períodos III e IV da história da Terra (Fig. 5).

Microestruturas fósseis semelhantes a algas, fungos e bactérias foram encontradas nos depósitos de carbona-

to de cobre da Zâmbia com cerca de 700 MA (BINDA, 1976) (Figs. 8a, b). O depósito de cobre Nonesuch de White Pine, Michigan (~1000 MA) contém o espectro completo de hidrocarbonetos incluindo os isoprenóides acíclicos  $C_{15}$ - $C_{20}$  (McKIRDY & HAHN, 1982). De acordo com as observações, a matéria orgânica deve ter desempenhado um papel significativo no controle da mineralização em cobre do sedimento (KELLY & NISHIOKA, 1985).

## Conclusões e Sumário

A interacção de micróbios com a formação de estromatólitos e depósitos minerais, pode ser seguida até tempos remotos do Arcaico. Alguns destes facies apresentam uma evidente dependência com o tempo e abarcam períodos que coincidem com passos importantes na evolução da atmosfera e biosfera terrestres (Figs. 9, 10).

A principal altura de formação de cobre estratiforme coincide com o início da diversificação de fitoplancton eucariótico há cerca de 1100 a 650 MA (período IV na Fig. 9). Em biologia moderna, encontramos a maioria dos enzimas de cobre em eucariotas. Apenas poucas proteínas de cobre como as azurina e plastocianina estão presentes em certos procaríotas aeróbicos que requerem uma atmosfera rica em oxigénio (OCHIAI, 1983). De facto, argilas vermelhas e outros sedimentos oxidados espalham-se bastante no período IV. Ao mesmo tempo, procaríotas de morfologia mais elaborada começam a aparecer em estromatólitos. São conhecidas algumas argilas do período III, o qual foi dominado pelas FFB. Estas mostram que a atmosfera se tornou gradualmente mais oxigenada a partir desta altura. O fitoplancton eucariótico mais antigo foi encontrado nas FFB de Gunflint e data de há cerca de 2000 MA (Figs. 7d, e).

A maioria dos depósitos de pirite/ouro/uranite, aparece em sedimentos com 2300 a 2600 MA (período II), pois a sua deposição requer condições não oxidantes. A existência de bactérias sulfato-redutoras com 3200 MA é indicada pela razão  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  das pirites sedimentares. (Fig. 10). A ocorrência generalizada de barite nos sedimentos do Arcaico sugere que o sulfato estava presente no oceano de há 3500 MA. Isto pode significar que o ciclo biológico do enxofre, incluindo sulfato reductores, estava completo por esta altura e portanto é mais antigo do que o determinado pelos registos isotópicos. Também pode sugerir que a primeira introdução de sulfato em grande escala no meio ambiente se deve à actividade de bactérias sulfurosas fotossintéticas e que o sulfato contido em sedimentos antigos provém desta fonte. Em alternativa, pode ter vindo da atmosfera mas a oxidação do  $\text{M}_2\text{S}$  ou  $\text{SO}_2$  vulcânico parece um mecanismo insuficiente para produzir tão grande quantidade de sulfatos (SCHIDLowski, 1983). A razão isotópica do carbono da matéria orgânica de Isua mostra um desvio de  $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$  (Fig. 6). Schidlowski, interpretou esta razão isotópica como tendo sido alterada pela metamorfização indicando que os processos biológicos ocorreram há 3800 MA. Uma vez que o deslocamento isotópico apresentado é consistente com um reequilíbrio isotópico em resposta às condições metamórficas do sedimento, é razoável assumir que a marca isotópica da fixação autotrófica de carbono se estende até 3800 MA. Assim, na falta de prova em contrário, somos forçados a concluir que a vida na Terra é consideravelmente mais antiga que as mais an-

tigas rochas conhecidas bem como o advento da fotoautotrofia.

#### Referências

- BINDA, P. L.: Preliminary observations on the palynology of the Precambrian Katanga sequence, Zâmbia. — *Geol. Mijnbouw* **51**, 315-319 (1976).
- BOON, J. J.: Tracing the origin of chemical fossils in microbial mats: Biogeochemical investigations of Solar Lake cyanobacterial mats using analytical pyrolysis methods. In: *Microbial mats: Stromatolites* (Y. COHEN, R. W. KASTENHOLZ, H. O. HALVORSON eds.), p. 313-343, New York, Alan R. Liss Inc. 1984.
- BRIERLEY, J. A., BRIERLEY, C. L.: Biological accumulation of some heavy metals, biotechnical applications. In: *Biomining and metal accumulation* (P. WESTBROEK, E. W. DE JONG eds.) p. 499-509, Dordrecht, D. Reidel P. C. 1983.
- CLOUD, P.: The Cryptozoic biosphere: Its diversity and Geological significance. — *Proc. 27th Internat. Geol. Congr.* **5**, 173-198 (1984).
- COHEN, Y., CASTENHOLZ, R. W., HALVORSON, H. O.: Microbial mats: Stromatolites. — New York, Alan R. Liss Inc. 1984.
- DEXTER-DYER GROSSOVSKY, B.: Microbial role in Witwatersrand gold deposition. In: *Biomining and biological metal accumulation* (P. WESTBROEK, E. W. DE JONG eds.), p. 495-498, Dordrecht, D. Reidel, P. C. 1983.
- DURAND, B.: *Kerogen*. — Paris, Technip 1980.
- FOLINSBEE, R. E.: Variations in the distribution of mineral deposits with time: In: *Mineral deposits and the evolution of the biosphere* (H. D. HOLLAND, M. SCHIDLowski eds.), p. 219-236, Berlin, Springer 1982.
- HALLBAUER, D. K.: The plant origin of the Witwatersrand "carbon". — *Min. Sci. Engng.* **7**, 111-131 (1975).
- JACOBSEN, J. B. E.: Copper deposits in time and space. — *Minerals Sci. Engng.* **7**, 337-370 (1975).
- KELLY, W. C., NISHIOKA, G. K.: Precambrian oil inclusions in late veins and the role of hydrocarbons in copper mineralization at White Pine, Michigan. — *Geology* **13**, 334-337 (1985).
- McKIRDY, D. M., HAHN, J. H.: Composition of kerogen and hydrocarbons in Precambrian rocks. In: *Mineral deposits and the evolution of the biosphere* (H. D. HOLLAND, M. SCHIDLowski eds.) p. 123-154, Berlin Springer 1982.
- MEYER, Ch.: Ore metals through geologic history. — *Science* **227**, 1421-1428 (1985).
- MUIR, M. D.: Microenvironments of some modern and fossil iron — and manganese — oxidizing bacteria. In: *Environmental biogeochemistry and geomicrobiology* (W. E. KRUMBEIN ed.) **3**, 937-944 Ann Arbor Mich., Ann Arbor Sci. Pub. 1978.
- NAGY, L. A., ZUMBERGHE, J. E.: Fossil microorganisms from the approximately 2800-2500 million-year-old Bulawayo stromatolites: Application of ultramicrochemical analyses. — *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **73**, 2973-2976 (1976).
- OCHIAI, E.: Inorganic chemistry of earliest sediments. In: *Cosmochemistry and the origin of life* (C. PONNAMPERUMA ed.), p. 235-276, Dordrecht, D. Reidel, P. C. 1983.
- OLSON, B. H.: Microbial mediation of biogeochemical cycling of metals. In: *Applied environmental geochemistry* (I. THORNTON ed.), p. 201-229, London, Academic 1983.
- PFLUG, H. D.: Early geological record and the origin of life. — *Naturwissenschaften* **71**, 63-68 (1984).
- SCHIDLowski, M.: Biologically mediated isotope fractionation: Biogeochemistry, geochemical significance and preservation in the Earth's oldest sediments. In: *Cosmochemistry and the origin of life* (C. PONNAMPERUMA ed.), p. 277-322, Dordrecht, Reidel, P. C. 1983.
- SKLAREW, D. S., NAGY, B.: 2,5 Dimethylfuran from the  $\sim 2.7 \times 10^9$ -yr-old Rupemba Belingwe stromatolite, Rhodesia: Potential evidence for remnants of carbohydrates. — *Proc Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 10-14 (1979).
- UDEL'NOVA, T. M., GNILOVSKAYA, M. B., BOYCHENKO, Ye. A.: Concentration of polyvalent metals in fossil algae. — *Doklady Akad. Nauk. SSR* **260**, 741-743 (1981).
- WALTER, M. R., HEYS, G. R.: Links between the rise of Metazoa and the decline of stromatolites. — *Precambrian Research* **29**, 149-174 (1985).

# Sobre os fundamentos da Mecânica Estatística: a transição entre a dinâmica analítica e a dinâmica caótica \*

A.J.C. Varandas <sup>a</sup>

*Revêm-se os princípios fundamentais da Mecânica Estatística. Mostra-se que o comportamento postulado para os sistemas macroscópicos através da hipótese quasi-ergódica se pode encontrar em sistemas dinâmicos infinitamente mais simples formados por osciladores lineares acoplados. Procura-se ainda conciliar a irreversibilidade termodinâmica dos sistemas macroscópicos com a dinâmica determinística que governa os fenómenos de colisão ao nível molecular. Recorrendo mais a exemplos ilustrativos do que ao formalismo matemático apresentam-se, a um nível introdutório, as bases da Teoria Ergódica.*

## 1. Introdução

As propriedades dos sistemas macroscópicos dependem intimamente dos fenómenos de colisão que ocorrem ao nível molecular. Uma explicação para a origem do comportamento aparentemente estatístico daqueles sistemas deve, pois, ser fundamentada nas propriedades moleculares. Contudo, para sistemas multicorpos formados por um grande número de partículas torna-se impossível resolver as equações do movimento, quer em termos da Mecânica Clássica (equações de Hamilton) quer da Mecânica Quântica (equação de Schrödinger).

A Mecânica Estatística evita tal dificuldade definindo todos os estados do sistema fisicamente permitidos e associando a cada um deles uma dada probabilidade de ocorrência. O problema dinâmico (média temporal) é, pois, substituído por um homólogo estatístico (média de ensemble) em que o valor de uma propriedade macroscópica numerável é calculado como a média pesada de uma variável dinâmica sobre aqueles estados. Cabe, assim, à Mecânica Estatística o papel fundamental de estabelecer a ligação entre os mundos microscópico e macroscópico (Figura 1). Para que os seus princípios, estabelecidos há cerca de um século e geralmente aceites com inquestionável confiança, possam ser compreendidos importa, pois, que os mesmos encontrem uma explicação em termos da Dinâmica Molecular.

Em 1871, Boltzmann introduz a hipótese ergódica da Mecânica Estatística procurando, assim, fundamentar a igualdade das médias temporal e de ensemble para qualquer propriedade macroscópica numerável [1]. Tal equivalência a postular que a trajectória do sistema no espaço de fase cobria uniformemente toda a hipersuperfície de energia  $S_E$  (i.e., passaria arbitrariamente perto de qualquer ponto de  $S_E$ ) definida pela condição da conservação da energia total. Cerca de trinta anos depois, Rosenthal e Plancherel [1] mostram que tal hipótese era desprovida de fundamento teórico; de facto, a unicidade das soluções das equações do movimento proíbe não só que a trajectória se intersecte a si mesma bem como possa cobrir uniformemente  $S_E$  nos casos em que esta tenha uma dimensionalidade superior à unidade.

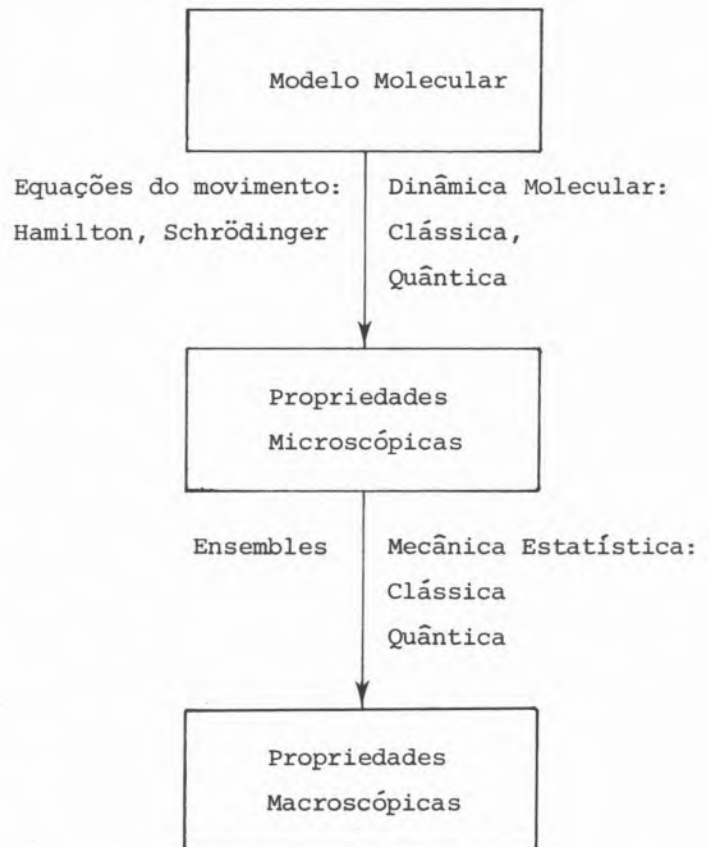


Figura 1  
Formulação do problema multicorpos

Em 1931, Birkhoff demonstra o teorema quasi-ergódico [1]. Em termos simples, prova que a trajectória passa por qualquer domínio de área finita definido na hipersuperfície de energia desde que esta satisfaça a condição de transitividade (ou indecomponibilidade) métrica, i.e.,  $S_E$  não seja subdivisível em secções tais que a trajectória do sistema se possa confinar a uma delas. Na incapacidade de se poder provar a condição de transitividade métrica para  $S_E$ , a hipótese ergódica dá inevitavelmente lugar à hipótese quasi-ergódica! Neste artigo revêm-se estudos recentes em sistemas simples constituídos por osciladores acoplados, que ilustram a transição entre o comportamento dinâmico analítico e o comportamento caótico (estatístico) [2-17]

\* Trabalho extraído de um ciclo de lições sobre Mecânica Estatística proferidas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra em Março de 1985.

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade de Coimbra 3049 Coimbra, Portugal

frequentemente associado apenas a sistemas macroscópicos. Embora tais estudos sejam igualmente relevantes para a compreensão dos mecanismos básicos de transferência de energia vibracional intramolecular em que se fundamentam as teorias da Cinética Química, a ênfase será dada aqui apenas no que concerne à sua relação com a Mecânica Estatística. No entanto, as suas implicações em Cinética Química são óbvias se recordarmos que neste caso um dos principais objectivos consiste em encontrar uma justificação para as teorias das reacções unimoleculares, cujos extremos à luz de uma interpretação dinâmica são o modelo de Slater e o de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) [18]. Ambos os modelos consideram a molécula poliatómica como um sistema de osciladores (lineares ou não-lineares) acoplados por termos lineares ou não-lineares. Porém, o modelo de Slater admite que o sistema é completamente separável com ausência total de relaxação vibracional; a decomposição molecular ocorre logo que a energia no modo normal associado à coordenada de reacção ultrapasse o valor da barreira de energia potencial. Ao invés, o modelo RRKM assume que a relaxação vibracional é completa e extremamente rápida à escala temporal da decomposição molecular; a reacção dá-se sempre que a energia molecular exceda o valor da barreira.

Pode dizer-se que no conceito de ensemble [conjunto de sistemas perfeitamente iguais (cópias) diferindo apenas no estado dinâmico ou fase] assenta todo o formalismo da Mecânica Estatística. Procuraremos, no que se segue, fundamentar tal conceito em termos da dinâmica do sistema e, deste modo, dar uma justificação para a hipótese quasi-ergódica em que o referido conceito se pode fundamentar. Procurar-se-á ainda uma justificação, em termos determinísticos da Dinâmica Molecular, para a segunda lei da Termodinâmica, segundo a qual todos os processos naturais ocorrem com aumento de entropia [função termodinâmica que mede o estado de desordem (caos) do sistema]. Coloca-se, pois, a questão: será possível conciliar a destruição irreversível da ordem macroscópica com o comportamento reversível exibido pelas colisões das partículas ao nível microscópico? Ou ainda: como é que um sistema cujas equações do movimento são perfeitamente simétricas em relação ao tempo pode, no entanto, evoluir irreversivelmente para um estado de equilíbrio? Embora uma resposta formal e completa a estas questões seja difícil, talvez mesmo impossível, veremos, contudo, que ela está em princípio contida no âmbito do que se conhece por Teoria Ergódica, domínio em que foram pioneiros Boltzmann, Maxwell, Gibbs e Einstein [1].

A estrutura do artigo é a seguinte. Na secção 2 introduz-se a noção de espaço de fase, enquanto na secção 3 são apresentadas as equações clássicas do movimento. Duas razões principais levam à escolha do tratamento pela Mecânica Clássica. Primeiro, porque em sistemas finitos como os que aqui consideraremos, a solução quântica não pode evidenciar um comportamento estatístico de natureza superior ao ergódico (ver adiante), sendo, no entanto, tais comportamentos essenciais para a compreensão da irreversibilidade macroscópica [1,7,15]. Em segundo lugar, porque o conhecimento actual sobre a ergodicidade quântica é bastante mais limitado, sendo actualmente motivo de intensa actividade científica [9,11,14,16]. O formalismo da dinâmica clássica é ilustrado na secção 4 considerando um sistema de osciladores lineares independen-

tes. Com base no número de Primeiros Integrais (PIs) do movimento são catalogados os vários tipos de trajectórias no espaço de fase do sistema dinâmico. Na secção 5 salienta-se o aparecimento de estados dinâmicos caóticos em sistemas simples constituídos por osciladores acoplados. Com base nestes resultados formula-se na secção 6 a abordagem estatística ao problema dinâmico macroscópico. Introduce-se a noção de densidade de ensemble cuja evolução temporal, traduzida pela equação de Liouville, é apresentada na secção 7. Com vista à compreensão da irreversibilidade macroscópica apresentam-se, na secção 8, comportamentos de sistemas dinâmicos de natureza caótica superior à ergódica. Sumariam-se, aqui, de um modo breve, as bases da Teoria Ergódica. As conclusões são apresentadas na secção 9.

## 2. Espaço de fase

O estado dinâmico de um sistema pode ser convenientemente descrito utilizando o espaço de fase que se descreve a seguir.

Considere-se o movimento a uma dimensão, genericamente representada pela coordenada posicional  $q$ , de uma partícula (ponto material) de massa  $m$ . Em Mecânica Clássica, o estado dinâmico daquele ponto fica inteiramente definido uma vez conhecidos, num dado instante ( $t_0$ ), os valores da coordenada posicional ( $q^0$ ) e do momento linear ( $p^0 = m\dot{q}^0$ ). Conhecidos  $q^0$  e  $p^0$  fica, pois, definida, sem ambiguidade, toda a história dinâmica do sistema bem como a sua evolução futura. Tal facto deve-se a que as equações clássicas do movimento têm a forma

$$\dot{q} = p/m \quad (1a)$$

$$\dot{p} = F(q,t) \quad (1b)$$

onde  $F(q,t) = -\partial V(q,t)/\partial q$  representa a força exercida na partícula;  $\dot{q}$  e  $\dot{p}$  representam as primeiras derivadas totais em ordem ao tempo de  $p$  e  $q$ , respectivamente. Pode assim conceber-se um espaço de fase e duas dimensões onde o estado dinâmico da partícula fique, num dado instante, definido por um ponto daquele espaço. Conhecido este ponto, fica totalmente definida a linha que nele passa e que define a trajectória da partícula. A Figura 2 ilustra trajectórias possíveis para uma partícula sujeita a um potencial parabólico (oscilador linear ou harmónico;  $V(q) = (1/2)kq^2$ , onde  $k$  é a constante de força e  $\omega = 2\pi\nu$  a frequência angular) e três valores da energia total, i.e.,  $E_0 < E_1 < E_2$  com  $E = p^2/2m + V(q)$ .

Em geral, para descrever o estado dinâmico de um sistema com  $f$  graus de liberdade precisamos conhecer, num dado instante, as  $f$  coordenadas posicionais e os respectivos  $f$  momentos conjugados. Por analogia, pode conceber-se um espaço de fase (denominado  $\gamma$ ) de  $2f$  dimensões onde o estado dinâmico dum tal sistema fique, num dado instante, representado por um único ponto. Por exemplo, se se tratar de um gás monoatômico constituído por  $N$  partículas então  $f = 3N$ , pelo que a dimensão do respectivo espaço de fase será  $2f = 6N$  (Figura 3). Alternativamente, o estado dinâmico do gás monoatômico podia ser descrito no espaço de fase (denominado  $\mu$ ), a 6 dimensões, de uma única partícula. Num tal espaço, o gás ficaria descrito por uma nuvem de  $N$  pontos (Figura 4). Note-se que, no caso de partículas idênticas, o estado dinâmico do sis-

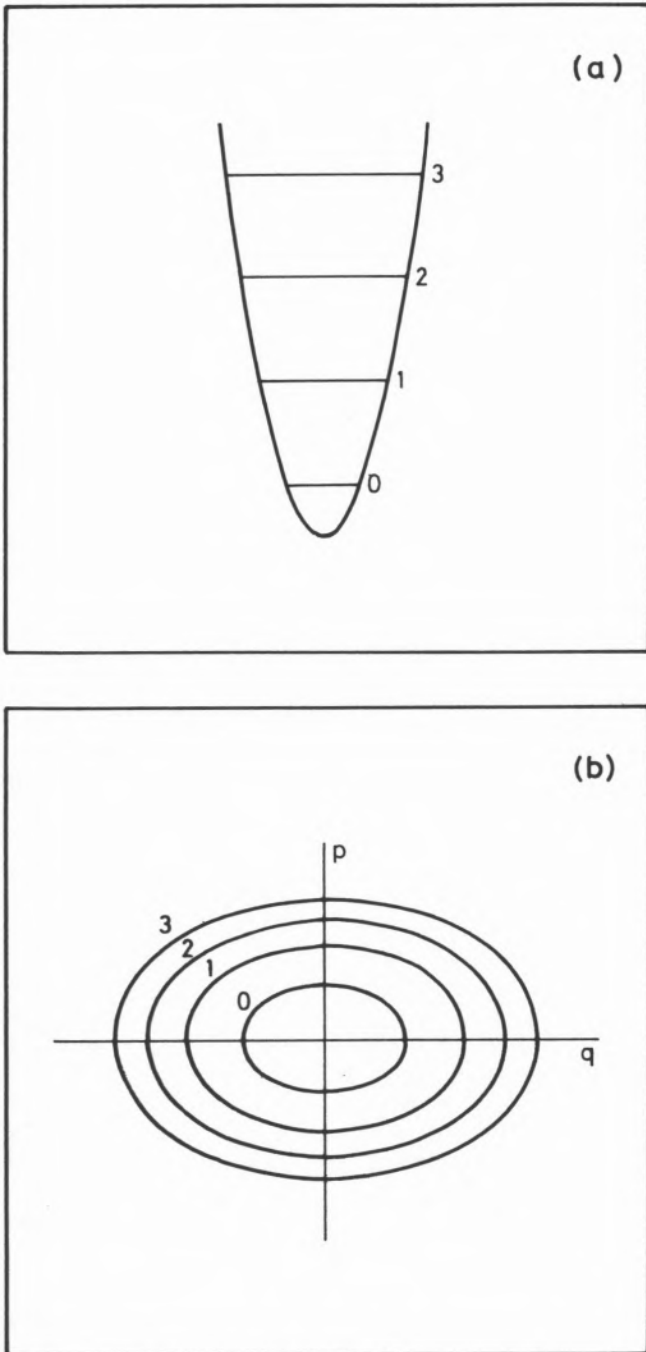


Figura 2

(a) Oscilador linear a uma dimensão. (b) Representação no espaço de fase das trajectórias para os níveis de energia  $n=0, 1, 2$  e  $3$

tema não é afectado quando aquelas partículas são permutadas entre si. Assim, às  $N!$  permutações possíveis daquelas partículas estará associada uma única distribuição de pontos no espaço  $\mu$ , ao passo que no espaço  $\gamma$  corresponderão  $N!$  pontos distintos da trajectória do gás de partículas.

É aqui oportuna uma reflexão sobre as limitações impostas pelo princípio da Incerteza de Heisenberg à descrição clássica do estado dinâmico de um sistema. De acordo com tal princípio não é possível especificar simultaneamente, com precisão, os valores da coordenada posicional e do respectivo momento conjugado. Tal facto exprime-se quantitativamente pela relação

$$\prod_{i=1}^f \Delta q_i \Delta p_i \geq (\hbar/2)^f \quad (2)$$

pelo que, na realidade, não é correcto falar-se de pontos no espaço de fase mas sim de células de fase;  $h = \hbar/2\pi$ . Surge, pois, a questão de saber qual o volume de fase associado a um estado quântico. A resposta a esta questão é fácil de obter no caso particular de um oscilador linear, embora o resultado se possa provar ser perfeitamente geral. Assim se na Figura 2, as energias  $E_v (v=0,1,2,\dots)$  corresponderem a soluções da equação de Schrödinger para o oscilador linear,  $E_v = (v + 1/2)\hbar\nu$ , então o volume de fase por estado quântico será dado pela diferença das áreas de duas elipses consecutivas. Atendendo ainda a que a área de uma elipse é dada por  $\pi ab$ , onde  $a = (2mE)^{1/2}$  e  $b = (2E/\omega^2 m)^{1/2}$  são os semi-eixos, tem-se para o volume de fase  $V = 2\pi E_v / \omega$ . Por substituição do valor de  $E_v$ , facilmente se conclui que o volume por estado

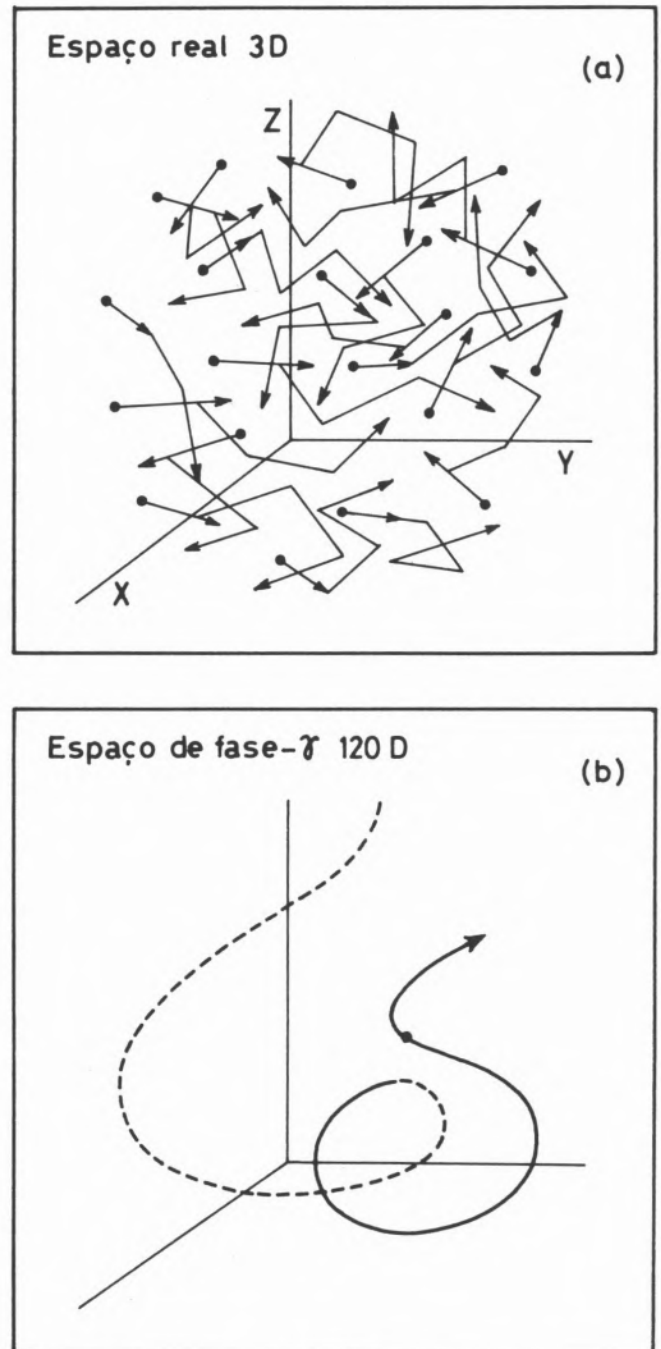


Figura 3

(a) Espaço real a três dimensões mostrando a evolução do sistema constituído por 20 partículas pontuais. (b) Trajectória do sistema no espaço de fase  $\gamma$  a 120 dimensões

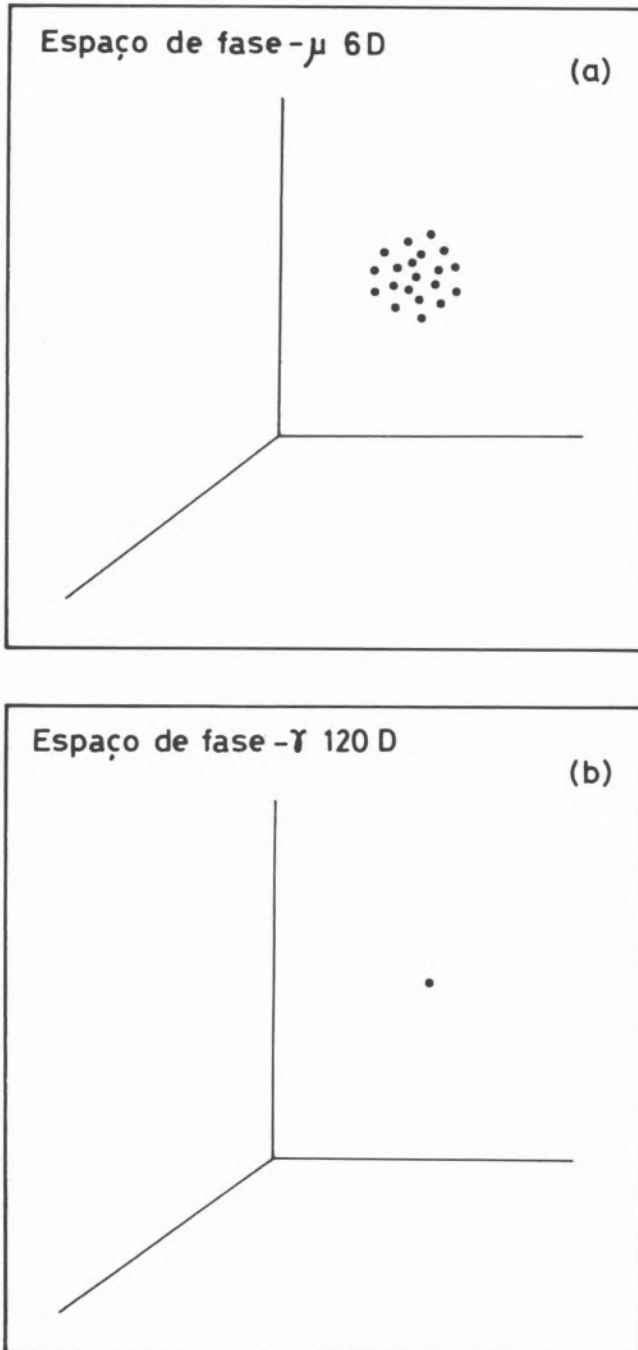


Figura 4

(a) Representação, num dado instante, do sistema constituído por 20 partículas no espaço de fase  $\mu$  a 6 dimensões. (b) Correspondente representação no espaço de fase  $\gamma$  a 120 dimensões

quântico é igual a  $h$ ; o leitor verifica facilmente este resultado se atender à relação entre os semi-eixos daquelas elipses. Em geral, para  $f$  dimensões tem-se  $h^f$  [19]. Não surpreende pois que o factor  $(N!h^f)$  apareça frequentemente nas equações da Mecânica Estatística: o primeiro termo daquele factor corrige a contagem excessiva dos estados por integração no espaço de fase, a qual não tem em conta a indiscernibilidade (simetria) dos vários arranjos equivalentes das partículas, enquanto que o segundo exprime o volume de fase por estado quântico.

### 3. Equações do movimento

A trajectória de um sistema no espaço de fase é descrita classicamente pelas equações de Hamilton [20]

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3a)$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3b)$$

onde  $H(q, p, t)$  representa o Hamiltoniano do sistema e  $(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ . Para um único grau de liberdade tem-se

$$H(q, p, t) = \frac{p^2}{2m} + V(q, t) \quad (4)$$

No caso de o sistema ser isolado, porque  $V = V(q)$ , vem  $H = H(q, p)$ .

Conhecidas as  $2f$  condições iniciais  $(q^0, p^0)$  tem-se, por integração de (4),

$$q_i = q_i(q_i^0, p_i^0, t) \quad (5a)$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$p_i = p_i(q_i^0, p_i^0, t) \quad (5b)$$

e, por resolução destas equações, pode ainda escrever-se

$$q_i^0 = q_i^0(q_i, p_i, t) \quad (6a)$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$p_i^0 = p_i^0(q_i, p_i, t). \quad (6b)$$

As equações (6) mostram claramente a existência de  $2f$  funções das variáveis de fase e de tempo, as quais são constantes ao longo da trajectória do sistema. Por eliminação de  $t$  nestas equações pode ainda concluir-se que existem  $2f - 1$  funções, de  $q$  e  $p$  apenas, que são constantes ao longo da trajectória do sistema. A tais funções dá-se a designação de Primeiros Integrais (PIs) do movimento. A especificação daqueles  $2f - 1$  PIs define, pois, completamente a trajectória do sistema no espaço de fase.

Considere-se agora a equação de velocidade que traduz a variação da função de fase  $F(q, p, t)$  com  $t$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, H\} \quad (7)$$

onde se fez uso de (4) para estabelecer a segunda igualdade e se introduziu a notação do Parêntesis de Poisson que para as funções de fase  $F$  e  $G$  é dado por

$$\{F, G\} = \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right). \quad (8)$$

Assim, se  $F(q, p)$  for uma constante do movimento ( $C_i$ ), o respectivo Parêntesis de Poisson com o Hamiltoniano será nulo,

$$\{C_i, H\} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 2f - 1. \quad (9)$$

Em geral, é muito difícil, senão impossível, determinar todos os  $2f - 1$  PIs do movimento; de facto tal equivale a resolver analiticamente o problema dinâmico! Um deles, porém, é de determinação imediata (note-se que  $\{H, H\} = 0$ ,

$$C_1 = H(q, p). \quad (10)$$

Para um sistema conservativo, a trajectória fica, pois, restringida à hipersuperfície de energia  $S_E$  definida pela equação

$$H(q,p) = E. \tag{11}$$

Cada um dos restantes  $2f-2$  PIs restringe, por sua vez, a evolução da trajectória do sistema à correspondente hipersuperfície. Assim, a trajectória do sistema é definida pela linha (a uma dimensão) correspondente ao "locus" da intersecção das  $2f-1$  hipersuperfícies associadas aos PIs do movimento. Convirá notar que esta linha não poderá intersecar-se a si mesma ou bifurcar-se (Figura 2), embora possa ser uma curva fechada. De facto, admitir a existência de pontos de intersecção ou bifurcação equivaleria a admitir que um dado estado do sistema poderia ter mais do que um estado futuro possível, a evolução dinâmica do sistema seria ambígua, o que é incompatível com a natureza determinística da Mecânica Clássica!

A existência de  $f$  PIs do movimento diferentes obriga, pois, a que a trajectória fique confinada a uma variedade ("manifold") de dimensão  $f$  que apresenta a topologia de um toro, usualmente referido por toro invariante [Figura 5(a)]. Torna-se aqui particularmente conveniente combinar linearmente tais integrais do movimento obtendo um novo conjunto de  $f$  PIs, conhecidos por acções ( $I$ ), aos quais estão associadas as coordenadas angulares ( $\theta$ ).  $I$  e  $\theta$  representam, pois, vectores de dimensão  $f$  que caracterizam o movimento da trajectória em volta do toro [Figura 5(b)]. Em ter-

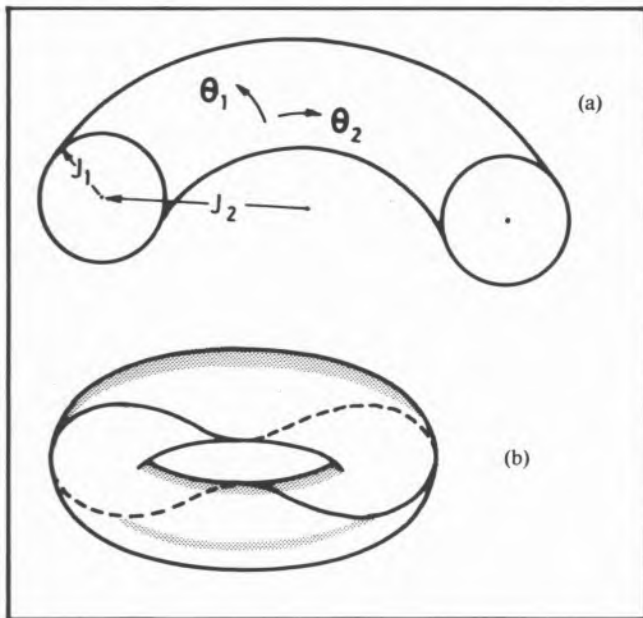


Figura 5

(a) Toro invariante para um sistema de dois osciladores e sistema de coordenadas generalizadas acção-ângulo. (b) Trajectória periódica no toro

mos das novas variáveis, as equações de Hamilton assumem a forma [19]

$$\dot{\theta}_i = \frac{\partial H}{\partial I_i} = \omega_i(I) \tag{12a}$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$\dot{I}_i = -\frac{\partial H}{\partial \theta_i} = 0 \tag{12b}$$

pelo que as  $f$  frequências angulares  $[\omega_i(I)]$  associadas ao movimento orbital (em geral dependentes de  $I$ ) vêm dadas por

$$\theta(t) = \omega(I)t + \delta \tag{13}$$

onde  $\delta$  representa um conjunto de fases arbitrárias. Muitas vezes é ainda conveniente exprimir a trajectória do sistema em termos da equação de propagação [1]

$$P(q,p) = \phi(t, t_0)P^0(q^0, p^0) \tag{14}$$

ou, mais simplesmente,  $P = \phi_t P^0$ , representando  $\phi_t$  o propagador. No caso de um sistema conservativo, as equações de Hamilton são invariantes na transformação  $t \rightarrow t + \Delta$ , pelo que a relação entre  $P$  e  $P^0$  é unívoca e

invertível dependendo de um único parâmetro, o intervalo de tempo  $(t-t_0)$ . Assim, a trajectória completa do sistema na hipersuperfície de energia  $S_E$  pode obter-se por aplicações múltiplas do propagador  $\phi_t$ , i.e.,

$$P^1 = \phi(t_1, t_0)P^0 = \phi_t P^0 \tag{15a}$$

$$P^2 = \phi(t_2, t_1)P^1 = \phi(t_2, t_1)\phi(t_1, t_0) = (\phi_t)^2 P^0, \text{ etc...} \tag{15b}$$

#### 4. Osciladores lineares independentes

Ilustremos agora o formalismo da secção anterior considerando o caso simples de um sistema constituído por dois osciladores lineares independentes. Tem-se

$$H(q,p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [(p_i^2/m_i) + m_i \omega_i^2 q_i^2] = \sum_{i=1}^2 I_i \omega_i \tag{16}$$

onde os  $\omega_i$  estão relacionados com as constantes de força dos osciladores ( $k_i$ ) pela expressão  $k_i = m_i \omega_i^2$ . Note-se que a condição de separabilidade é suficiente para garantir integralidade, embora não seja condição necessária [20]. É fácil no caso presente determinar analiticamente os PIs do movimento. Com efeito, por integração das equações do movimento (4), tem-se

$$p_i \cos(\omega_i t) + \omega_i q_i \sin(\omega_i t) = p_i^0 \tag{17a}$$

$$i = 1, 2$$

$$\omega_i q_i \cos(\omega_i t) - p_i \sin(\omega_i t) = \omega_i q_i^0 \tag{17b}$$

donde, por eliminação de  $t$  nas equações anteriores para um mesmo valor de  $i$ , vem

$$C_i = p_i^2 + \omega_i q_i^2 = (p_i^0)^2 + (\omega_i q_i^0)^2 = \text{constante}; \quad i = 1, 2 \tag{18}$$

Se se eliminar  $t$  entre as equações (18) mas considerando valores diferentes de  $i$  em (17a) e (17b), obtém-se o terceiro PI,  $C_3$  [1,11]. A natureza deste integral varia com o quociente  $\alpha = \omega_1/\omega_2$ , conhecido por número de enrolamento ("winding number"). Se este número for racional, isto é,  $\alpha = P/Q$  com  $P$  e  $Q$  inteiros, então o toro será coberto por uma família de curvas fechadas, cujos membros fecham a órbita após  $P$  ciclos de  $\phi_1$  e  $Q$  ciclos de  $\phi_2$ . Por exemplo, se  $P=1$  e  $Q=1$  a trajectória descreverá um círculo, enquanto que para  $P=2$  e  $Q=1$  terá o aspecto de um oito. A Figura 6 mostra projecções destas trajectórias nos planos  $(p_i, q_i)$  e  $(q_1, q_2)$ . No caso de  $\alpha$  ser um número racional a trajectória do sistema fica confinada a uma porção bem definida do espaço configuracional, dizendo-se que o

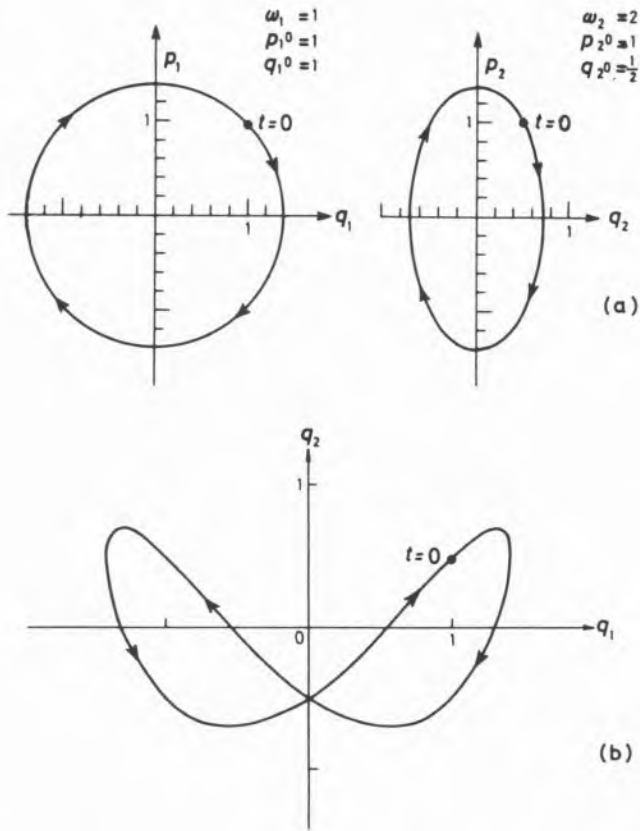


Figura 6

Projeções nos planos (a)  $(p_1, q_1)$  e  $(p_2, q_2)$  e (b)  $(q_1, q_2)$  de trajectórias para um sistema de dois osciladores lineares independentes;  $\omega_1/\omega_2 = 1/2$  [11]

PI  $C_3$  é do tipo isolante. Pelo contrário, se  $\alpha$  for um número irracional então a órbita não fechará sobre si mesma (excepto para  $t = \infty$ , pois que pelo teorema de recorrência de Poincaré [1,20], a trajectória de qualquer sistema finito deverá eventualmente aproximar-se arbitrariamente perto do seu ponto inicial), pelo que preencherá densamente todo o espaço  $(q_1, q_2)$  delimitado pelas linhas de amplitude máxima (conhecidas por cáusticas: AB, BC, CD e DA) dos osciladores (Figura 7). Dado que os números racionais representam um subconjunto de medida nula no conjunto dos números reais, existirão, em geral, infinitamente mais toros com  $\alpha$  irracional (PIs não-isolantes) do que com  $\alpha$  racional (PIs isolantes). Como veremos a seguir, este aspecto é de grande importância em Mecânica Estatística.

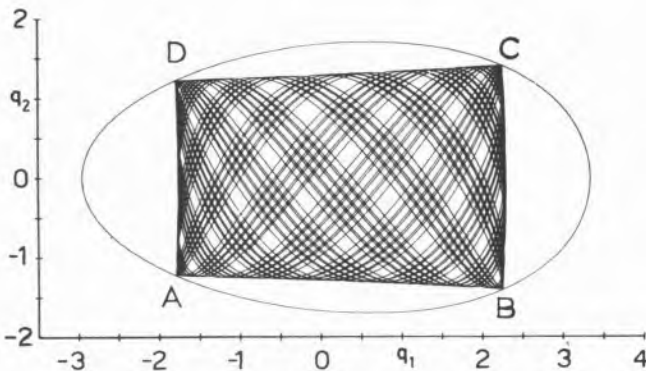


Figura 7

Projeção no plano  $(q_1, q_2)$  de uma trajectória quasi-periódica para um sistema de dois osciladores lineares [equação (19)] cujo número de enrolamento,  $\alpha = \omega_1/\omega_2$ , é um número irracional [11]

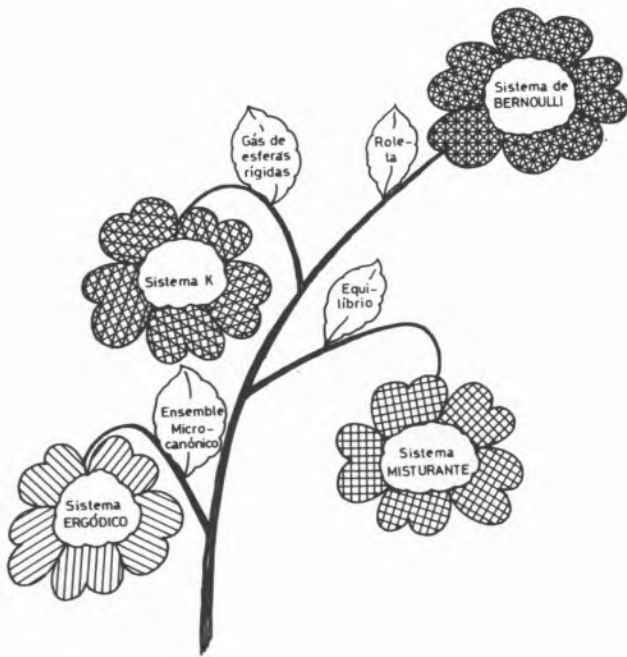
## 5. Caos em sistemas dinâmicos

Sistemas perfeitamente integráveis como o que acabamos de descrever situam-se num extremo do espectro dos comportamentos possíveis em sistemas dinâmicos. Como vimos, as trajectórias de tais sistemas estão confinadas a toros  $f$ -dimensionais contidos no espaço de fase a  $2f$  dimensões. Porém, como intuitivamente seria de esperar, os sistemas de interesse em Mecânica Estatística situam-se no outro extremo, isto é, são caracterizados por trajectórias do tipo ergódico ou mesmo de caoticidade superior.

Um sistema diz-se ergódico se as respectivas trajectórias preencherem uniformemente e densamente todo o espaço de fase compatível com o princípio da conservação da energia; as trajectórias estão, pois, confinadas apenas pela superfície de energia  $S_E$ . Como adiante se verá, a ocorrência de um comportamento dinâmico desta natureza poderá fundamentar a hipótese quasi-ergódica da Mecânica Estatística segundo a qual a média temporal de uma dada variável dinâmica é igual à média de ensemble ou de fase. Todavia, um tal comportamento revela-se insuficiente para explicar a irreversibilidade macroscópica; neste caso, o requisito mínimo de caoticidade exigido designa-se por mistura. São conhecidos sistemas mecânicos cujo grau de caoticidade é superior ao evidenciado pelos sistemas ergódicos e misturantes. A “flor do caos” da Figura 8 pretende ilustrar os vários níveis de caoticidade bem como os factos mais significativos (indicados nas folhas da respectiva flor) que aqueles tipos de caos são capazes de explicar. Repare-se na hierarquia (um pouco paradoxal numa flor do caos!) definida pelos tracejados; o tracejado (comportamento caótico) da flor localizada mais acima no ramo contém (implica) os tracejados (comportamentos) das que se lhe situam por baixo. Assim, um sistema de Bernoulli revela um comportamento perfeitamente aleatório (roleta) pelo que será ainda do tipo K, misturante e ergódico. No que se segue, restringe-se a análise aos sistemas ergódicos e misturantes, dado serem estes os de maior significado físico para o problema em estudo.

Seria de esperar, numa primeira análise, que os comportamentos de natureza ergódica ou superior fossem características de sistemas de osciladores não-lineares acoplados. Contudo, um importante teorema devido a Kolmogorov, Arnold e Moser (KAM) [2,3,6] mostra que, contrariamente àquela suposição, tais sistemas poderão nem sequer atingir o grau de ergodicidade. Com efeito, estudos analíticos efectuados por aqueles autores mostram que, se as frequências dos osciladores não estiverem relacionadas entre si por um conjunto de números inteiros (isto é, se não existir uma combinação linear daquelas frequências que se anule), então, em geral, a adição de uma perturbação anarmónica suficientemente pequena (em relação à energia total) ao Hamiltoniano não-perturbado (isto é, integrável) não bastará para o tornar ergódico. Assim, as trajectórias inicialmente confinadas, para o sistema não-perturbado, a toros  $N$ -dimensionais permanecerão em toros daquele tipo após introduzida tal perturbação. As restantes trajectórias evidenciarão, porém, um comportamento altamente caótico, podendo preencher densamente todo o espaço de fase de dimensão  $2f-1$  associado à superfície de energia. Como resultado, o sistema, embora não-ergódico, não é decomponível em modos normais independentes. É possível que um comportamento análogo se verifique para valores racionais





"FLOR DO CAOS"

Figura 8

"flor do caos" ilustrando os vários níveis de caoticidade bem como os factos mais significativos que aqueles tipos de caos são capazes de explicar

de  $\alpha$ , embora falte uma comprovação analítica. Existem, porém, numerosos estudos numéricos com osciladores acoplados, dos quais tem merecido especial destaque os efectuados com o Hamiltoniano de Hénon e Heiles [4] ( $m_i = 1$ ,  $\lambda$  e  $\kappa$  são constantes numéricas),

$$H(q,p) = (1/2) \sum_{i=1}^2 (p_i^2 + q_i^2) + \lambda q_1(q_2^2 + \kappa q_1^2), \quad (19)$$

onde as frequências dos osciladores para o sistema não perturbado ( $\omega_1 = \omega_2 = 1$ ) estão interrelacionadas por

$$1 \cdot \omega_1 - 1 \cdot \omega_2 = 0. \quad (20)$$

Como as Figuras 9(a) e 9(b) mostram, a fracção da área de fase caracterizada por um comportamento regular (não-ergódico) diminui com o aumento da energia total  $E$ . Um comportamento semelhante tem sido observado com outros Hamiltonianos (Figura 10). É pois plausível esperar-se que para sistemas macroscópicos, a fracção da superfície de energia caracterizada por um comportamento não-ergódico não só diminua com  $E$  como desapareça inteiramente acima de uma dada energia crítica  $E_c$  [11-14].

A representação gráfica feita nas Figuras 9 e 10 merece uma breve explicação. De facto, sendo a hipersuperfície de energia caracterizada por três graus de liberdade, apenas será possível visualizar cortes na referida superfície mantendo fixo o valor de uma das variáveis do espaço de fase. No caso de  $q_1 = 0$  designam-se tais secções por superfícies de secção de Poincaré ("Poincaré surfaces of section"). Um ponto na referida superfície fica inteiramente caracterizado pelo par  $(q_2, p_2)$ , pois que o valor de  $p_1$  ficará definido, a menos do sinal, por

$$p_1 = \pm [2E - p_2^2 - f(\omega_2, 0)]^{1/2} \quad (21)$$

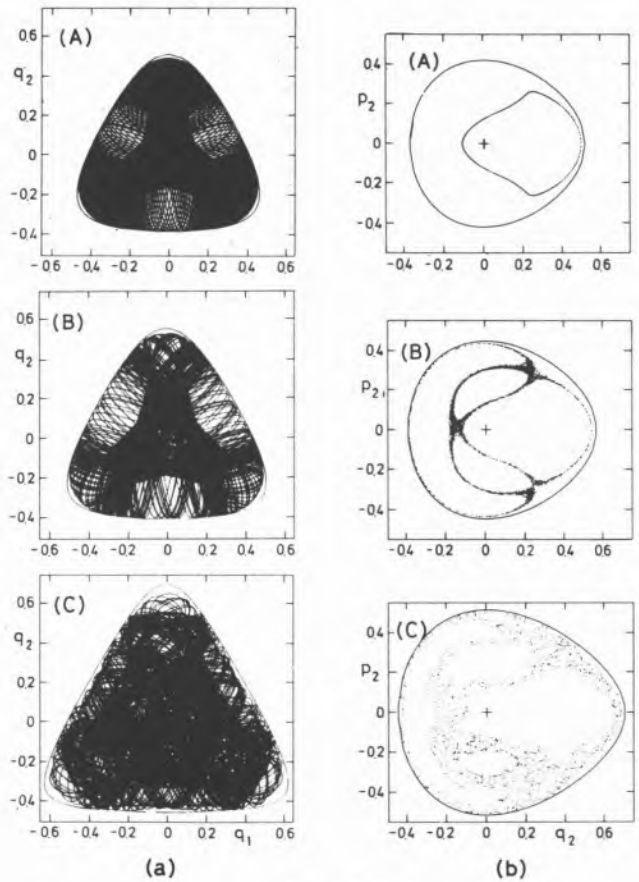


Figura 9

(a) Projecções de trajetórias quasi-periódicas ou regulares (A) e caóticas (B,C) no plano  $(q_1, q_2)$  para o Hamiltoniano de Hénon-Heiles [equação (19)]. (b) Superfícies de secção de Poincaré para as mesmas trajetórias de (a) [16]; coordenadas adimensionais

onde  $f(q_2, p_2)$  representa o termo (perturbação) não-linear [veja-se, e.g., a equação (19)]. Assim, num sistema com estados ligantes, a trajetória intersectará repetidas vezes aquela secção para  $q_1 = 0$ , metade das vezes com  $p_1 > 0$  e outra metade com  $p_1 < 0$ . São estes pontos que estão representados nas superfícies das Figuras 9(b).

### 6. Formulação estatística do problema dinâmico macroscópico

É fácil aceitar-se a impossibilidade de um tratamento dinâmico do problema macroscópico por integração das respectivas equações do movimento. De facto, ter-se-ia o problema insuperável de integrar  $2f \cong 2N \cong 10^{24}$  equações diferenciais de primeira ordem, além de ter que saber definir um igual número de condições iniciais! Surge, naturalmente, a necessidade de uma abordagem alternativa viável (o que não significa necessariamente simples!). Se se reconhecer agora a necessidade de especificar apenas um número restrito de variáveis macroscópicas (i.e.,  $P, T, \dots$ ) quando se define o estado termodinâmico dum sistema, tal significa que as formulações dinâmica e termodinâmica serão equivalentes apenas se se assumir um certo agrupamento das variáveis dinâmicas, por exemplo, tomando o seu valor mais provável ou estatístico. De tal análise ressalta ainda claramente a natureza grosseira da descrição termodinâmica em contraste com a natureza fina da descrição dinâmica.

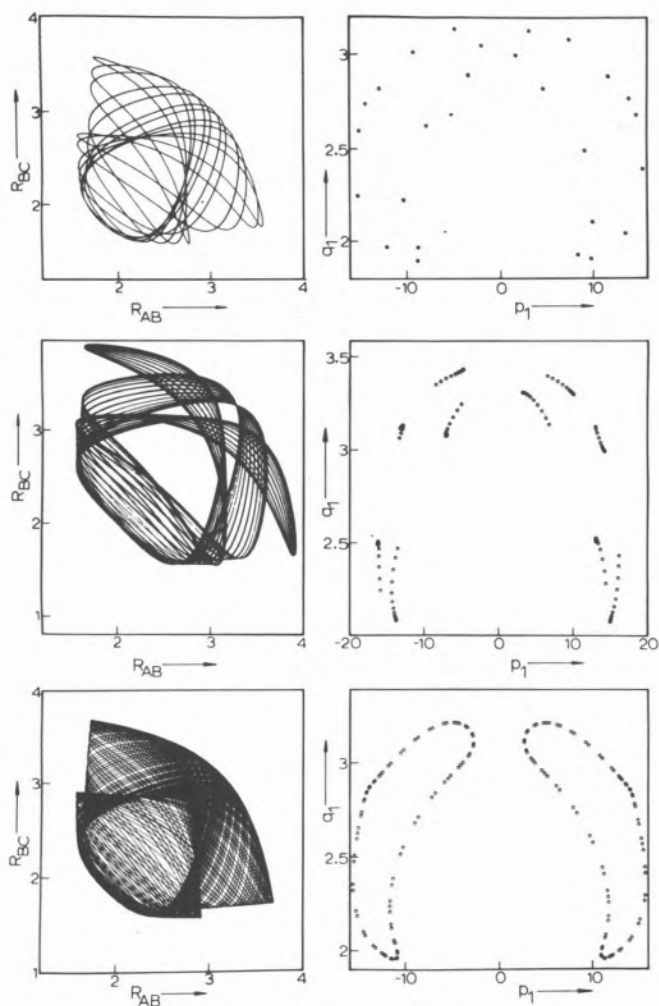


Figura 10(a)

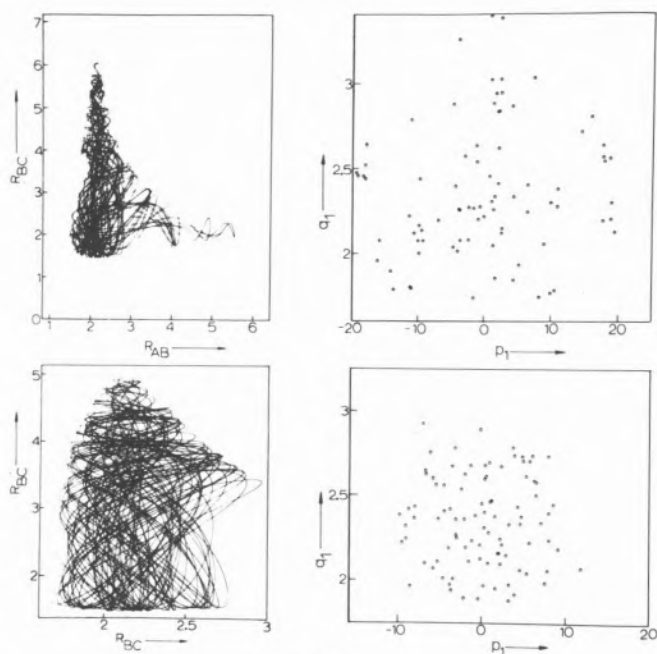


Figura 10(c)

Por outro lado, o resultado de uma medição experimental traduz, na realidade, uma média de uma dada variável dinâmica no intervalo de tempo que durou a medição. Pode, pois, aceitar-se que corresponde à média temporal da variável dinâmica ao longo da trajetória descrita pelo sistema naquele intervalo de tempo (não se aborda aqui o problema da existência da média

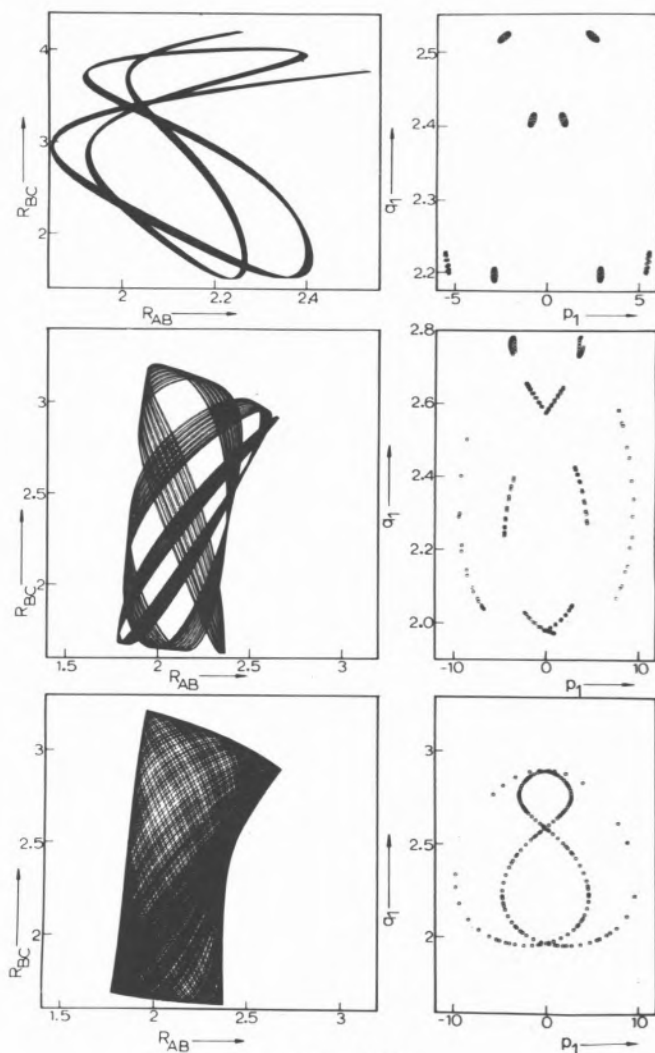


Figura 10(b)

Figura 10  
Projeções, análogas às da Figura 9, de trajetórias quasi-periódicas (a,b) e caóticas (c) para o Hamiltoniano de uma molécula triatômica (ABC) aproximado pela soma de dois potenciais de Morse ( $V_M$ ),

$$H(q_1, q_2) = (1/2\mu)(p_1^2 + p_2^2) + V_M(R_{AB}) + V_M(R_{BC}),$$

onde a massa reduzida  $\mu$  é dada por  $\mu = (\mu_{AC}\mu_{A,BC})^{1/2}$ , e

$$V_M(R) = D_e \{ \exp[-2\beta(R-R_e)] - 2 \exp[-\beta(R-R_e)] \},$$

e  $R_{AB}$  e  $R_{BC}$  representam as coordenadas interatômicas. As trajetórias quasi-periódicas das Figuras (a) e (b) correspondem a modos normais de vibração molecular (i.e., são caracterizadas por uma transferência completa da energia vibracional entre as ligações locais), enquanto que as da Figura (c) correspondem a modos locais de vibração. Analogamente, a trajetória caótica do gráfico superior da Figura (c) corresponde a um modo local de vibração, enquanto que a do gráfico inferior está associada a um modo normal. As trajetórias quasi-periódicas das Figuras (a) e (b) podem ainda ser agrupadas em três tipos: linha (cima), folha (centro) e caixa (baixo). (Resultados extraídos da referência [16])

temporal; veja-se, e.g., a referência [1]). Atendendo, agora, a que o tempo que decorre entre duas medições sucessivas é geralmente muito superior aos tempos de relaxação mais comuns, nele tendo ocorrido muitos milhões de colisões e vibrações moleculares, é, pois, plausível aceitar-se a substituição do problema dinâmico por um estatístico. Mas quais as bases teóricas de uma

tal substituição? E em que condições serão as duas médias acima referidas equivalentes? É este problema que examinamos a seguir.

Vimos já que caso existam PIs isolantes como  $C_3$  (ver secção 4) com um número de enrolamento racional então a trajectória ficará confinada a uma superfície de dimensionalidade inferior à da energia (11), pelo que o locus da sua intersecção com a superfície de secção de Poincaré será uma curva contínua e fechada [Figura 11(a)]. Pelo contrário, a não existência de PIs isolantes para além de  $C_1 = H(q,p)$ , leva a que a trajectória preencha uniformemente a referida superfície de secção [Figura 11(b)]. neste caso, a distribuição dos pontos de intersecção na superfície de secção de Poincaré parecerá aleatória, embora assim o seja na verdade, dada a natureza determinística da trajectória. Esta é a situação encontrada em sistemas ergódicos.

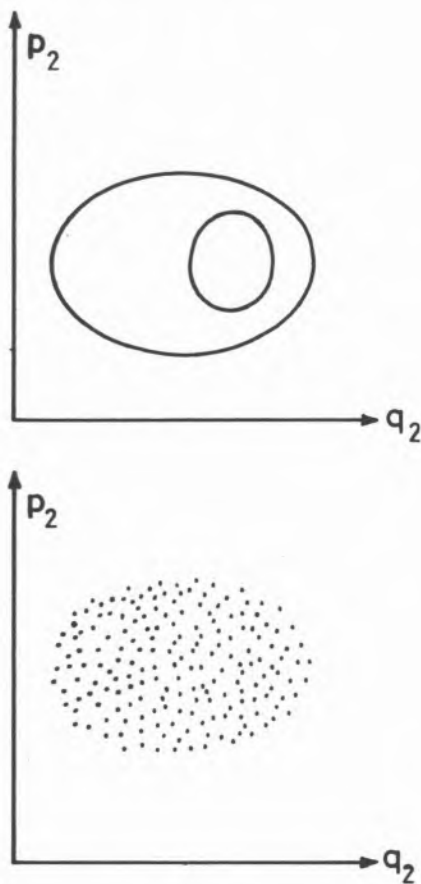


Figura 11

Representação esquemática da superfície de secção de Poincaré para uma trajectória quasi-periódica (a) e outra ergódica (b)

Recorde-se agora que a evolução da trajectória é equivalente a aplicações sucessivas da secção de corte em si mesma: cada ponto daquela secção voltará a cruzá-la gerando um novo ponto, num instante posterior que pode variar consoante o ponto que se considere. Aqui, podemos encontrar a chave para a formulação do problema estatístico! De facto, se o sistema for ergódico, poder-se-á substituir o sistema dinâmico por uma colecção infinitamente grande de sistemas idênticos mas com fases distintas (ensemble), a que corresponderiam pontos infinitamente próximos e distribuídos densamente e uniformemente na secção de corte de Poincaré. A média temporal é, neste caso, idêntica à média de ensemble ou de fase.

7. Evolução temporal da densidade de ensemble

No caso de um sistema ergódico ou de natureza caótica superior, é, pois, legítimo falar de uma densidade de ensemble na superfície de energia,  $\rho = \rho(q,p)$ , tal que  $\rho(q,p)dqdp$  represente o número de pontos-sistemas contidos no elemento de volume  $dqdp$ . O ensemble mais simples designa-se por microcanónico sendo caracterizado pela função distribuição

$$\rho(q,p) = C \quad \forall (q,p) \text{ em } S_E \tag{22}$$

a qual se pode supor normalizada \*, i.e.,

$$\int_{\Gamma} \rho(q,p)dqdp = 1. \tag{23}$$

Espera-se que a densidade de ensemble dependa do tempo, pois que os sistemas que constituem o ensemble evoluem no tempo. No entanto, demonstra-se pelo teorema de Liouville que o volume de um domínio (não nulo) do espaço de fase é um invariante do movimento natural do sistema mecânico [1]. De facto, tal volume é proporcional ao número de estados distintos permitidos pelo princípio da Incerteza de Heisenberg, não podendo, por isso, variar enquanto se exigir que cada um deles possua uma história dinâmica única. O fluido probabilístico, constituído pelos pontos-sistema, cujo movimento é induzido pelas equações de Hamilton, comporta-se, pois, como se fosse contínuo e incompreensível [1]. Assim, expande-se não com variação da densidade como o faria um gás real mas estendendo ramificações cada vez mais finas, longas e numerosas. Este mecanismo, que Boltzmann comparou ao processo de espalhamento de uma gota de tinta da china em água, encontra-se ilustrado na Figura 12 extraída de Layzer [21]. O teorema de Liouville pode ainda traduzir-se pela condição de que a densidade de ensemble deverá ser invariante [1], i.e.,

$$\frac{\partial \rho(q,p)}{\partial t} = \{H, \rho\}. \tag{24}$$

Uma expressão alternativa para o teorema de Liouville em termos do propagador  $\phi_t$  é [1]

$$\rho_t(q,p) = \rho_0[\phi_{-t}(q,p)] \quad \text{todos os } t, \forall (q,p) \text{ em } S_E \tag{25}$$

onde  $\rho_0$  representa a densidade de ensemble no instante  $t=0$ .

8. Ergodicidade e mistura

Do exposto na secção 6 é plausível aceitar a igualdade das médias temporal e de ensemble no caso de um sistema ergódico; para uma demonstração rigorosa veja-se a referência [1]. Assim, se  $A(q,p)$  representar uma dada variável dinâmica, tem-se [para a trajectória iniciada em  $(q^0, p^0)$ ]

$$\bar{A}(q^0, p^0) = \langle A \rangle_E \tag{26}$$

\* Embora a integração seja estendida a todo o espaço de fase  $\Gamma$  ela restringe-se na realidade a  $S_E$ , pois que  $\rho(q,p) = 0$  se  $H(q,p) \neq E$ ; no que se segue omite-se, por razões de simplicidade, a distribuição de Dirac  $\delta[E-H(q,p)]$  no integrando.

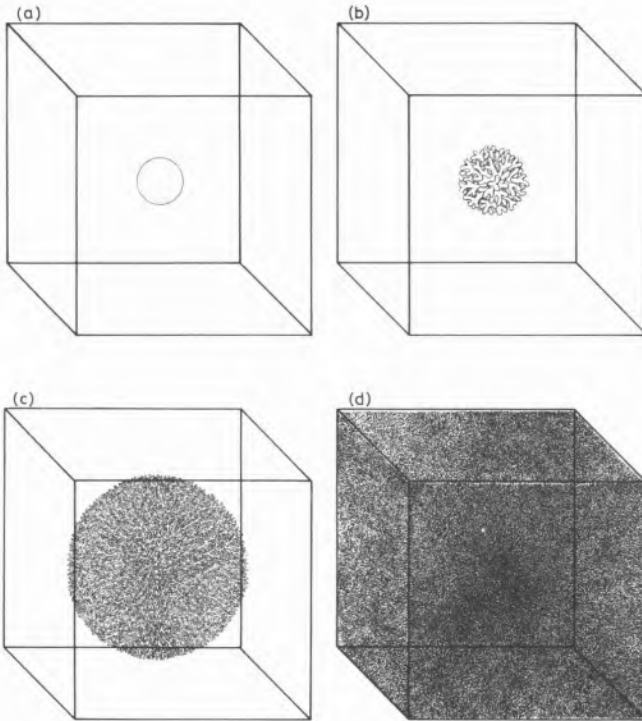


Figura 12

Representação esquemática da evolução do fluido probabilístico no espaço de fase [21]. Note-se que para um sistema de  $N$  partículas ter-se-á um hipervolume a  $6N$  dimensões, tomado aqui como uma esfera por razões de simplicidade

com

$$\bar{A}(q^0, p^0) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A[\phi_t(q^0, p^0)] dt \right] \quad (27)$$

$$\langle A \rangle_E = \frac{\int_{\Gamma} A(q, p) dq dp}{\int_{\Gamma} dq dp} \quad (28)$$

Para que se verifique a igualdade das médias temporal e de ensemble é, pois, necessário que a primeira (27) seja independente da trajectória, logo, do ponto inicial  $(q^0, p^0)$ . Mais formalmente, se existir um domínio (M) de  $S_E$  para cujos pontos aquela condição não se verifique, então ter-se-á

$$\int_M dq dp = 0 \quad (29)$$

i.e., aquele conjunto de pontos deverá ter medida nula. Pode ainda provar-se que a densidade de ensemble microcanónica é a única representativa de um ensemble invariante, i.e., um para o qual se verifique a condição  $\rho[\phi_t(q, p)] = \rho(q, p), \forall (q, p)$  em  $S_E$  se, e só se, o sistema for ergódico em  $S_E$  [1]. A Termodinâmica Estatística encontra, assim, fundamentada a hipótese quasi-ergódica em termos da Dinâmica Molecular!

Uma reflexão sobre o significado da equação (27) leva, contudo, ao reconhecimento de que a igualdade das médias temporal e de ensemble apenas está garantida para valores assintóticos de  $\tau$ , logo, intervalos de tempo infinitos. Como explicar, pois, que a Termodinâmica Estatística seja tão bem sucedida, mesmo em condições drasticamente diferentes daquelas? Equivalentemente, como explicar a existência de tempos de relaxação finitos?

É plausível associar a existência (ou não) de tempos de relaxação finitos ao comportamento relativo de trajectórias cujas condições iniciais difiram infinitesimal-

mente entre si. A Figura 13 ilustra dois tipos de comportamento bastante distintos [8]. Num caso a separação entre as trajectórias aumenta linearmente com  $t$ , enquanto no outro tal separação diverge exponencialmente. No primeiro caso será de esperar que um ensemble inicialmente não-microcanónico (i.e., não representativo de um sistema isolado em equilíbrio) evolua infinitamente devagar para o ensemble microcanónico ou mesmo nunca atinja a microcanonicidade. O contrário será, porém, de esperar no caso de trajectórias exponencialmente divergentes. Refira-se, a propósito, que os resultados da Figura 13 foram obtidos para o Hamiltoniano de Hénon-Heiles considerando um separação inicial das trajectórias igual a  $10^{-7}$  unidades [8]; as trajectórias linearmente divergentes foram iniciadas numa região de comportamento regular ou quasi-periódico, enquanto que as exponencialmente divergentes foram iniciadas numa região de comportamento caótico. Tudo se passa, pois, como se os osciladores esquecessem exponencialmente depressa o seu estado inicial nas regiões de instabilidade de Kolmogorov-Arnold-Moser.

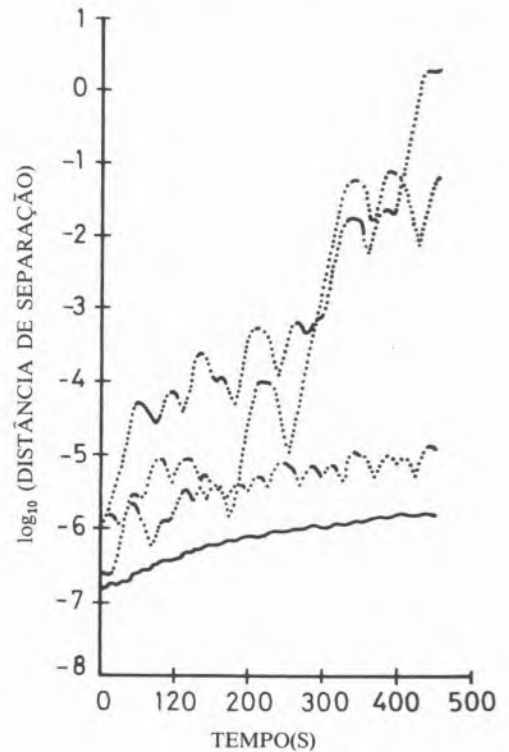


Figura 13

Representação semi-logarítmica da distância de separação em função do tempo para quatro pares de trajectórias. As duas curvas superiores são representativas de uma divergência exponencial da distância de separação com  $t$  enquanto que as duas inferiores mostram um aumento linear daquela distância com  $t$  [8]

Um critério alternativo para distinguir aqueles dois tipos de comportamento baseia-se no cálculo do espectro de potência das trajectórias, i.e., o espectro proveniente de uma análise de Fourier. No caso de um comportamento quasi-periódico aquele espectro é discreto e constituído por riscas bem definidas, enquanto que para uma trajectória caótica o espectro de potência é difuso e possivelmente contínuo. A Figura 14 ilustra o espectro de potência assim obtido para um sistema de dois osciladores acoplados [12].

Matematicamente, um sistema evoluirá para um estado de equilíbrio se satisfizer a chamada condição de

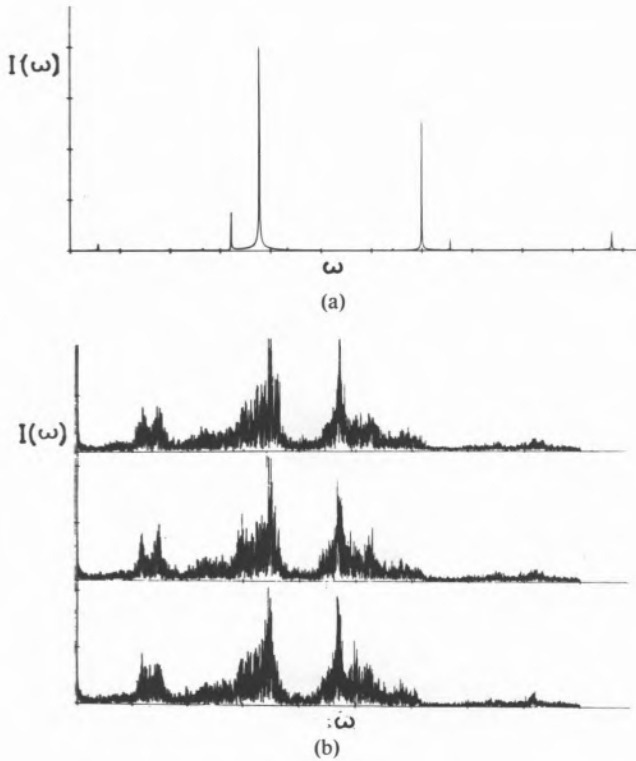


Figura 14

Epectros de potência  $I(\omega)$  vs  $\omega$  [12],

$$I(\omega) = (1/2\pi) \lim_{\tau \rightarrow \infty} (1/\tau) \int_{-\tau}^{+\tau} f(t) \exp(-i\omega t) dt^2$$

da coordenada  $(q_1 + q_2)$  para: (a) trajectória quasi-periódica no Hamiltoniano de Hénon-Heiles (19), e (b) trajectória caótica no mesmo Hamiltoniano

mistura (designando-se o sistema por misturante), i.e., para quaisquer funções  $f(q,p)$  e  $g(q,p)$  cujos quadrados são integráveis em  $S_E$  verifica-se a igualdade [1,7,15]

$$\lim_{t \rightarrow \pm \infty} \int_{\Gamma} f(q,p) g[\phi_{-t}(q,p)] dq dp = \frac{\int_{\Gamma} f dq dp \int_{\Gamma} g dq dp}{\int_{\Gamma} dq dp} \quad (30)$$

Com efeito, se, para  $t=0, g = \pi_0$  representar a densidade de ensemble do estado não em equilíbrio, tem-se, atendendo a (25) e (30),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{\Gamma} f(q,p) \rho_0[\phi_{-t}(q,p)] dq dp = \langle f \rangle_E \quad (31)$$

o que prova que a média de ensemble de  $f$  evolui para a média de ensemble microcanónica; logo, as observâncias de um sistema misturante relaxam para os correspondentes valores de equilíbrio. Um processo alternativo de definir a condição de mistura equivale a impor que a função de correlação

$$\langle f(q,p)g[\phi_t(q,p)] \rangle - \langle f(q,p) \rangle \langle g[\phi_t(q,p)] \rangle = 0 \quad (32)$$

evolua para zero quanto  $t \rightarrow \infty$ . Em termos simples, tudo se passa como se se obrigasse a que o domínio  $G$ , caracterizado pela função distribuição  $g(q,p)$ , fosse de tal modo misturado com o domínio  $F$ , caracterizado por  $f(q,p)$ , que a sobreposição entre eles fosse dada pelo produto do volume de  $F$  multiplicado pela fracção do volume de  $G$ . Assim,  $\phi_t$  misturaria  $G$  uniformemente em  $S_E$  eliminando qualquer estrutura inicial; no processo de mistura de dois líquidos, ilustrado na Figura

15 extraída de Arnold e Avez [22], pode encontrar-se uma imagem física elucidativa. A divergência exponencial das trajectórias pode ainda estar na base de uma explicação da irreversibilidade

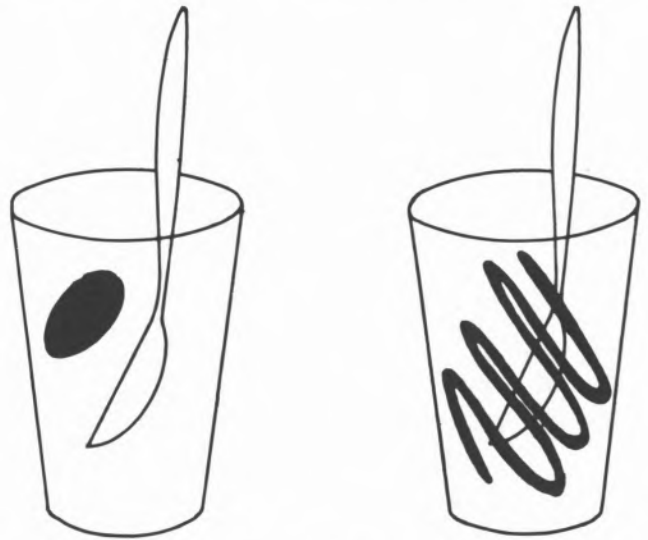


Figura 15

Um processo familiar de mistura: preparação de um cocktail liquido [22]

encontrada em sistemas macroscópicos. Aqui a questão é: se as leis que governam as interacções a nível microscópico não distinguem o passado do futuro (pois são simétricas em relação a  $t$ ), como explicar a evolução irreversível para o estado de equilíbrio em sistemas macroscópicos? Ou, como ilustra a Figura 16 extraída de Layzer [21]: porque é que não será plausível esperar que as moléculas de um perfume retornem ao frasco uma vez no exterior? Obviamente que se poderá argu-

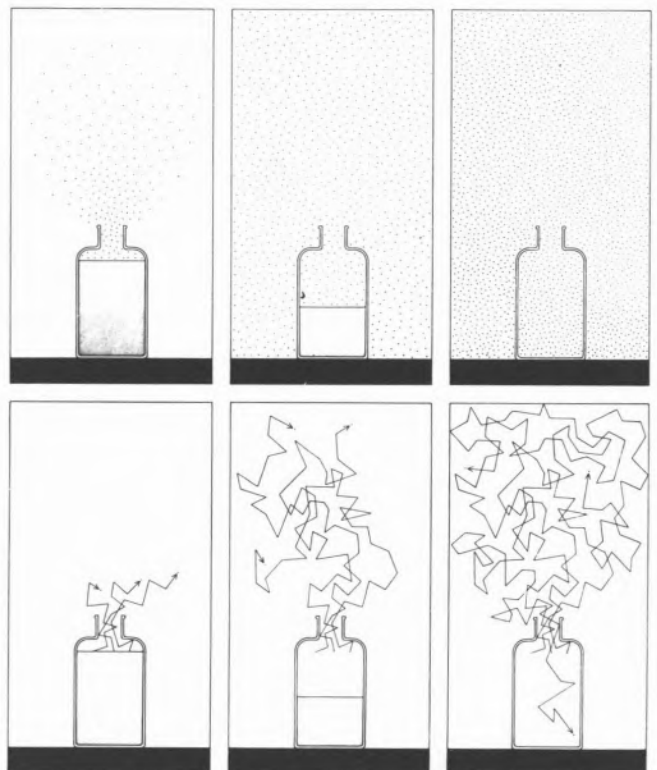


Figura 16

Um processo familiar de irreversibilidade macroscópica: a evaporação de um perfume [21]

mentar que tal resulta de uma violação da simetria temporal nas equações do movimento ao nível microscópico (note-se que a simetria temporal,  $T$ , a conjugação de carga,  $C$ , e a paridade,  $P$ , são tidas como as três simetrias fundamentais necessárias para a compreensão das leis básicas da Natureza [23]). Uma tal explicação deve, porém, ser tida como pouco plausível pois que processos de violação da simetria temporal são extremamente raros e apenas observados, em física das partículas, com mesões  $K$  [23]. Muito mais realista será aceitar que, mesmo no caso de se invertermem as velocidades de todas as partículas, o sistema não regressará ao ponto de partida (obviamente com as velocidades invertidas) simplesmente porque o regime dinâmico é caracterizado por trajetórias exponencialmente divergentes, pelo que quaisquer perturbações exteriores seriam inevitavelmente ampliadas exponencialmente. E a nível computacional seria viável uma tal experiência? A resposta continua a ser negativa pois que aqui o papel das perturbações exteriores é desempenhado pelos erros de truncatura inerentes à representação dos números! Ficarà talvez a pergunta: será possível provar as condições de mistura em sistemas mecânicos? A resposta é afirmativa, embora apenas para o caso de um gás de esferas rígidas tal demonstração analítica da condição de mistura seja conhecida! E, mesmo neste caso, Sinai [5] precisou de 70 páginas de difícil matemática!

Refira-se finalmente que a estrutura complicada associada aos movimentos regulares e caóticos não é exclusiva dos sistemas dinâmicos. Por exemplo, considere-se a aplicação definida pela transformação linear  $[Z_{n+1} = \phi Z_n \pmod{1}]$  [21]

$$x_{n+1} = x_n + y_n \pmod{1} \quad (33)$$

$$y_{n+1} = x_n + 2y_n$$

que representa a projecção do quadrado unitário em si mesmo, portanto, com preservação da área como sucede em sistemas hamiltonianos (de facto, bastará notar que o Jacobiano de transformação  $|\partial(x_{n+1}, y_{n+1})/\partial(x_n, y_n)| = 1$ ). Dado que os valores próprios da matriz propagadora são dados por  $\exp(\theta)$ , com  $2\cosh(\theta) = 3$ , será ainda de esperar que aquela área evolua de um modo exponencial. noutros termos, aquela aplicação deve satisfazer a condição da mistura. Que assim é parece ilustrar a Figura 17 extraída de Arnold e Avez [22] na qual se mostram as duas primeiras iterações no processo de mistura de um gato!

## 9. Conclusões

Devido à complexidade matemática e grau de abstracção, a Teoria Ergódica permaneceu durante mais de metade do presente século como algo irrelevante, senão nocivo, para o desenvolvimento da Mecânica Estatística. Porém, o facto de estudos dinâmicos perfeitamente determinísticos terem revelado comportamentos incrivelmente caóticos levou a um ressurgimento notável da actividade científica neste domínio durante as duas últimas décadas. Acresce que o estudo da estrutura do caos é de interesse para outras ciências além da Química, Física e Matemática, nomeadamente a Astronomia, Biologia e Economia! Tal facto encon-

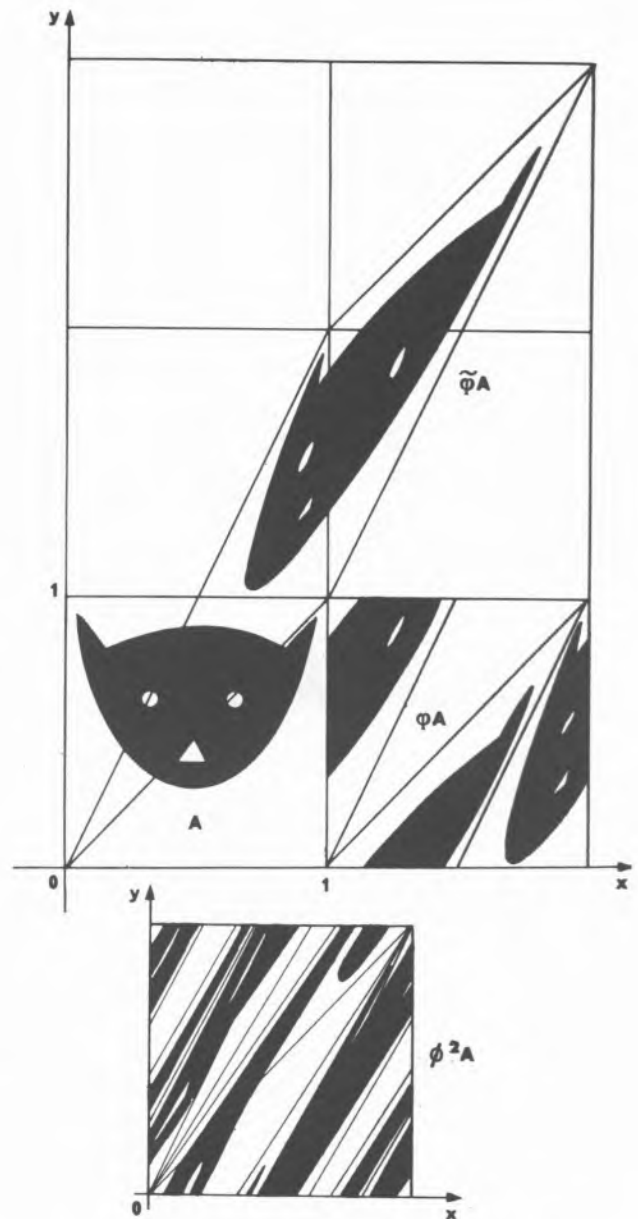


Figura 17

Exemplo de uma aplicação misturante, revelando as duas primeiras iterações no processo de mistura de um gato! [22]

tra-se realçado com a organização, em 1977, de uma conferência interdisciplinar sobre caoticidade em sistemas Hamiltonianos clássicos e quânticos [9].

Neste artigo pretendemos mostrar que o comportamento postulado para os sistemas macroscópicos através da hipótese quasi-ergódica da Mecânica Estatística pode ser encontrado em sistemas infinitamente mais simples constituídos por osciladores acoplados. Além disso, mostramos como conciliar a dinâmica molecular determinística com o comportamento irreversível dos sistemas macroscópicos. São estes problemas que conferem ao estudo dos fundamentos da Mecânica Estatística todo o seu fascínio e desafio.

## REFERÊNCIAS

- [1] Khinchin, A.I., *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, 1949; Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., e Bird, R., *Molecular Theory of Gases and liquids*, Wiley, 1954; Farquhar, I.E., *Ergodic Theory in Statistical Mechanics*, Interscience Publi-

hers, 1964; Penrose, O., Foundations of Statistical Mechanics, Pergamon, Oxford, 1970.

[2] Moser, J., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II, Math. Phys. Kl., (1962) 1.

[3] Arnold, V.I., Russ. Math. Surv., **18** (1963) 9.

[4] Hénon M., e Heiles, C., Astron. J., **69** (1964) 73.

[5] Sinai, Ya. G., Russ. Math. Rev., **25** (1970) 137.

[6] Ford, J., Adv. Chem. Phys., **24** (1973) 155.

[7] Lebowitz, J., e Penrose, O., Phys. Today, **26** (Fevereiro 1973) 23.

[8] Ford, J., Lectures in Statistical Physics, Schieve, W., e Turner, J.S., eds., Springer Verlag, 1974.

[9] Casati, G., e Ford, J., Stochastic Behaviour in Classical and Quantum Hamiltonian Systems, Lecture Notes in Physics, Vol. 93, Springer-Verlag, 1977.

[10] Noid, D.W., Koszykowski, M.L., e Marcus, R., J. Chem. Educ., **57** (1980) 524.

[11] Rice, S., in Quantum Dynamics of Molecules, Woolley, R., ed., Plenum, 1980, p. 257.

[12] Noid, D.W., Koszykowski, M.L., e Marcus, R., Ann. Rev. Phys. Chem., **32** (1981) 267.

[13] Brumer, P., Adv. Chem. Phys., **481** (1981) 201.

[14] Tabor, M., Adv. Chem. Phys., **46** (1981) 73.

[15] Crawford, J.D., Lott, J., e Riecke, H., Am. J. Phys., **50** (1982) 363.

[16] Nalewajski, R.F., e Wyatt, R.E., Chem. Phys., **81** (1983) 357.

[17] Brickmann, J., Pfeifer, R., e Schmidt, P.C., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **88** (1984) 382.

[18] Forst, W., Theory of Unimolecular Reactions, Academic Press., 1973.

[19] Hase, W.H., J. Chem. Educ., **60** (1983) 379.

[20] Goldstein, H., Classical Mechanics, Addison-Wesley, 2.<sup>a</sup> ed., 1980; Percival, I., Introduction to Dynamics, Cambridge University Press, 1982.

[21] Layzer, D., Scient. Am., 1975 (Dezembro), p. 56.

[22] Arnold, V.I., e Avez, A., Ergodic Problems of Classical Mechanics, Benjamin, New York, 1968.

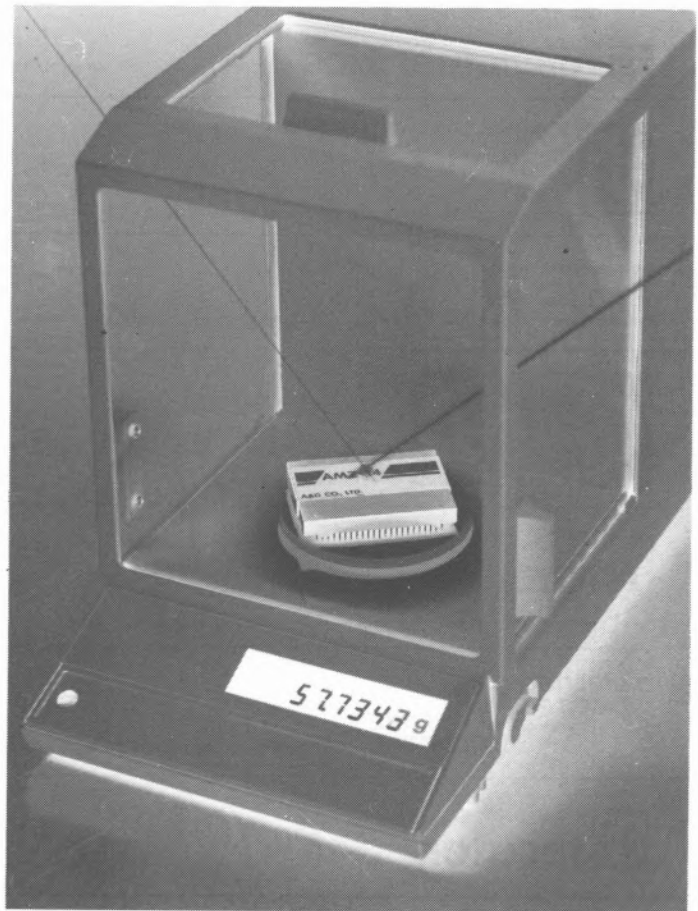
[23] Overseth, O.E., Scient. Am., 1969 (Outubro), p. 89.



## BALANÇAS ELECTRÓNICAS

(JAPÃO)

- \* Analíticas
- \* De precisão (escala dupla)
- \* Compactas "pessoais"
- \* De contagem
- \* Para pesagem de animais  
(até 2.000 gr)
- \* Impressoras / Tratamento de dados
- \* Para medição do teor de humidade



REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

**VIARA COMERCIAL (MÁQUINAS), LDA**

'Sede : telef. 683763, 671351, 671352 (Porto)

telex 26602 VIARA P

Filial : telf. 804551 e 804552 (Lisboa)



TEMOS PARA DAR: QUALIDADE — SERVIÇO COMPETÊNCIA  
APRESENTAMOS EM PORTUGAL OS MAIS CONCEITUADOS  
INSTRUMENTOS ANALÍTICOS PARA A INDÚSTRIA  
E A INVESTIGAÇÃO

**IZASA PORTUGAL**

DIVISÃO ANALÍTICA



Electroforese vertical e horizontal, Focagem isoeléctrica, Cromatografia líquida  
H. P. L. C. — CALORIMETRIA



Contadores Gama, Contadores Beta, Luminómetros



Analísadores de Aminoácidos e Péptidos, Espectrofotómetros UV/visível



Picnómetros, Porosímetros, Analísadores de áreas superficiais, Contadores de partículas



SHIMADZU CORPORATION

Espectrofotómetros IR, Espectrofluorímetros, Absorção Atómica



IR-FT, NMR, Difracção Raios-X



Análise de águas



Centrifugas



Espectrofotómetros infravermelho próximo, colorímetros



Aparelhos de Kjeldahl, Soxhlet, Fibertecs e análises por FIA



Estufas, Muflas, Fornos, PH-meter e outros

AGUARDAMOS A VOSSA SOLICITAÇÃO.

ESTAMOS EM LISBOA:

Av. Ventura Terra, 15, retaguarda, 1.º — Telef. 7 58 77 28 - 7 58 07 40 - Telex 42536 -1600 LISBOA

E NO PORTO: Largo Soares dos Reis, 50 — Telef. 30 66 71 — Telex 26799 — 4400 VILA NOVA DE GAIA



# Comunicação química, feromonas e controle de insectos<sup>1</sup>

José A.S. Cavaleiro, Augusto C. Tomé<sup>a</sup>

*Pretende-se dar, com este trabalho, uma contribuição para que a relevância da Química, na compreensão dos problemas da Ecologia, possa ser evidenciada. Os compostos envolvidos constituem uma gama estruturalmente muito vasta, havendo alguns muito simples e outros com estruturas mais complexas. Os assuntos de Ecologia Química podem, assim, ser introduzidos, com níveis diferentes de desenvolvimento, em cursos gerais e em cursos avançados de Química Orgânica.*

## 1. INTRODUÇÃO

A fome a nível mundial é, sem dúvida, um dos maiores problemas da actualidade. A população mundial actual é cerca de 4500 milhões de habitantes e os demógrafos<sup>2</sup> estimam que no ano 2000 seja de 6000-7000 milhões e que atinja o valor de 10 000-16 000 milhões no ano 2100; poder-se-á, assim, prever que a fome aumente a breve prazo, a não ser que o rendimento das culturas, a nível mundial, aumente consideravelmente e sem que isso se traduza por encargos económicos elevados, o que não tem, infelizmente, acontecido.

A existência de pragas (ou pestes), destruindo grande parte das provisões alimentares, tem tido também um significado muito especial no agravamento da situação de fome. Para contrariar este facto o Homem tem recorrido sistematicamente ao uso de compostos de acção biocida, quase todos de origem sintética, os quais são vulgarmente designados por pesticidas. E assim atingiu-se uma situação em que não é possível produzir e armazenar a quase totalidade dos produtos agrícolas sem utilizar grandes quantidades desses produtos químicos. Actualmente são aplicadas em todo o mundo cerca de 2 milhões de toneladas ou seja cerca de 0,5 kg por pessoa<sup>2</sup>. A situação actual, em Portugal<sup>3</sup>, relativa ao ataque, com produtos fitofarmacêuticos, a algumas pragas de insectos existentes em certas culturas e sementes armazenadas é exposta na Tabela 1.

O uso intensivo de pesticidas, que poderá ser designado por "Luta Química", não tem resolvido, de modo aceitável, o problema. De facto, para se alcançarem resultados satisfatórios de protecção, são necessários tratamentos cada vez mais frequentes e em doses cada vez mais elevadas. Assim os custos têm aumentado progressivamente e, talvez ainda pior, os problemas de poluição do meio ambiente atingem níveis alarmantes, ameaçando até a destruição do equilíbrio ecológico.

Uma vez que a "Luta Química" sozinha não satisfaz, nem no plano técnico, nem no económico, nem no ambiental, começou recentemente a ser desenvolvida uma nova técnica de luta contra as pragas de acções e meios complementares adequados, a qual é designada por "Protecção Integrada". Esta, traduzindo na prática a reunião de dois conceitos ("Luta Química" e

"Luta Biológica"), foi definida, em 1973, pela Organização Internacional de Luta Biológica<sup>5</sup>, como sendo "um processo de luta contra os organismos nocivos, que utilize um conjunto de métodos que satisfaçam as exigências económicas, ecológicas e toxicológicas e que dê carácter prioritário às acções que fomentem a limitação natural dos inimigos das culturas, tendo em consideração os níveis económicos de ataque".

A estratégia da "Protecção Integrada" será assim limitativa ou correctiva; a sua "arma" mais recente, e certamente a que mais vantagens oferece, é designada por "Comunicação Química".

## 2. A COMUNICAÇÃO QUÍMICA NA NATUREZA

A ideia de que os insectos (e até plantas!) comunicam entre si, já não é nova. De facto já no final do séc. XVII Ray<sup>6</sup> sugeriu que o odor das traças fêmeas atraía os machos da mesma espécie. Em 1779, Bonnett<sup>6</sup> notou que algumas espécies de formigas usavam percursos feitos por fêmeas para incentivarem os machos da mesma espécie a transportarem a comida e, em 1879, Fabre<sup>6</sup> referiu que a atracção entre borboletas se baseia em odor. Plínio, na época do Império Romano, reconheceu que a noqueira envenena as outras plantas cobertas pela sua copa<sup>7</sup>. Porém, só recentemente (em 1959) com o isolamento do primeiro composto químico envolvido nessas funções, foi possível concluir que aquela comunicação é efectuada através da segregação de compostos químicos, sendo por isso designada por "Comunicação Química".

## 3. TIPOS DE COMPOSTOS ENVOLVIDOS NA COMUNICAÇÃO QUÍMICA

Os compostos químicos que "transportam" as mensagens trocadas entre membros da mesma ou de diferentes espécies são designados genericamente por "Semioquímicos" (termo derivado do grego "Semeion" que significa marca ou sinal). Estes compostos, sob um ponto de vista funcional, podem ser divididos nos grupos seguintes<sup>6</sup>:

a) os usados na comunicação entre seres de espécies diferentes, designando-se por alomonas os que beneficiam o emissor e por cairomonas os que beneficiam o receptor;

b) os usados na comunicação entre seres da mesma espécie que se designam por feromonas.

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro.

|                          | Lepidópteros |        |          |       |             |           |         |         |          |         | Hemípteros |            |        |           |        | Tisanópteros | Dípteros | Himenópteros | Coleópteros |             |        |         |          |          |
|--------------------------|--------------|--------|----------|-------|-------------|-----------|---------|---------|----------|---------|------------|------------|--------|-----------|--------|--------------|----------|--------------|-------------|-------------|--------|---------|----------|----------|
|                          | Noctuas      | Traças | Lagartas | Ralos | Hiponomeuta | Limântria | Zêuzera | Bichado | Pirálide | Afídeos | Psilas     | Coconilhas | Tigres | Perceijos | Tripos | Moscas       | Formigas | Hoplocampas  | Melolonta   | Escaravelho | Áltica | Cetónia | Gorgulho | Alfinete |
| Arroz                    |              |        | x        | x     |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           |        |              |          |              |             |             |        |         |          |          |
| Milho                    | x            | x      |          | x     |             |           |         |         |          |         |            |            |        |           |        |              |          | x            |             |             |        |         |          | x        |
| Trigo                    |              |        |          |       |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           |        |              |          |              |             |             |        | x       |          |          |
| Batateiras               | x            |        |          | x     |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           |        |              |          | x            | x           |             |        |         |          | x        |
| Cebolas                  | x            |        | x        |       |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           |        | x            |          |              |             |             |        |         |          |          |
| Cenouras                 |              |        | x        | x     |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           |        | x            |          |              |             |             |        |         |          |          |
| Couves                   | x            |        | x        |       |             |           |         |         | x        |         |            |            | x      |           | x      |              |          |              |             | x           |        | x       | x        |          |
| Tomateiros               | x            |        | x        | x     |             |           |         |         | x        |         |            |            | x      | x         | x      |              |          | x            |             |             |        |         |          | x        |
| Ameixieiras e Cerejeiras |              |        | x        |       |             |           | x       |         | x        |         | x          |            |        |           |        | x            |          |              |             |             |        |         |          |          |
| Macieiras                | x            |        | x        |       |             | x         |         | x       | x        | x       | x          | x          |        | x         |        |              |          |              |             |             |        |         |          |          |
| Pereiras                 | x            |        | x        |       | x           | x         |         | x       | x        | x       | x          |            | x      | x         |        | x            |          |              |             | x           |        |         |          |          |
| Pessegueiros             |              | x      | x        |       |             |           | x       |         |          |         |            |            |        | x         | x      | x            | x        |              |             |             |        |         |          |          |
| Morangueiros             | x            |        | x        |       |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           |        |              |          |              |             |             |        |         |          |          |
| Citrinos                 |              |        |          |       |             |           |         |         | x        |         | x          |            |        |           |        | x            |          |              |             |             |        |         |          | x        |
| Meloeiros                | x            |        | x        |       |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           | x      |              |          |              |             |             |        |         |          | x        |
| Videiras                 | x            | x      |          |       |             |           |         |         | x        |         | x          |            |        |           |        | x            |          |              |             | x           |        |         |          | x        |
| Oliveiras                |              | x      |          |       |             |           |         |         |          |         | x          |            |        |           | x      | x            |          |              |             |             |        |         |          | x        |
| Sementes armazenadas *   | x            |        |          |       |             |           |         |         | x        |         |            |            |        |           |        | x            |          |              |             |             |        |         |          | x        |

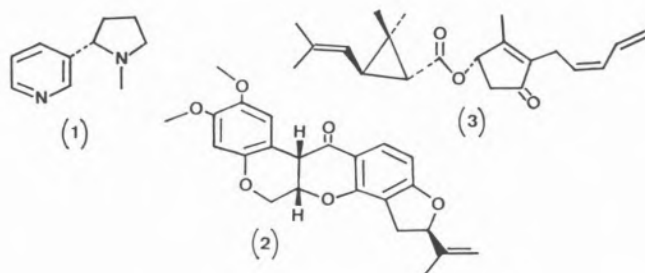
Tabela 1

Algumas pragas de insectos de certas culturas e de sementes armazenadas, que são combatidas, em Portugal, com produtos fitofarmacêuticos<sup>3</sup>

\* Estão identificadas 155 espécies de insectos prejudiciais aos produtos armazenados em Portugal<sup>4</sup>

## Alomonas

Frequentemente, mas nem sempre, as alomonas são usadas para defesa<sup>7</sup>. Têm sido isoladas de diversas fontes, desde micro-organismos a plantas e animais superiores. Assim, por exemplo, muitos artrópodes usam "defesas químicas", que são alomonas, para deter os seus predadores, as quais são constituídas por diversas quinonas, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos alifáticos. Também certas plantas usam uma grande variedade de alomonas para se protegerem de insectos fitófagos e de outros herbívoros. Algumas dessas alomonas têm propriedades tóxicas. O Homem tira partido desse facto ao usar produtos de origem vegetal, por exemplo, como insecticidas; estão, neste caso, a nicotina (1), a rotenona (2) e a piretrina-I (3). As plantas



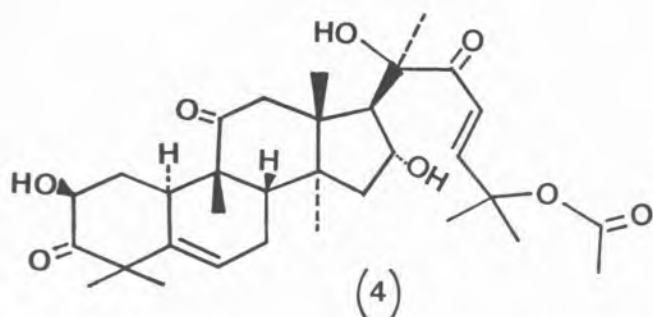
contêm ainda outras alomonas que, não sendo necessariamente compostos tóxicos, têm propriedades enfiastiantes, evitando assim serem comidas por insectos e outros animais. Porém, nem todas as alomonas são usadas com objectivos de defesa. Elas estão também envolvidas na atracção de insectos (abelhas, por exemplo) para a polinização.

## Cairomonas

As Cairomonas são mensageiros químicos que favorecem os organismos receptores. Servem, dum modo geral, para ajudar os predadores a encontrarem as suas presas (os emissores) ou, nalguns casos, para ajudar as presas a escaparem-se dos seus predadores (que serão agora os emissores).<sup>7</sup>

Apesar de haver um número menor de trabalhos sobre este grupo de compostos do que sobre o das alomonas, poder-se-ão, contudo, referir, entre outros, os exemplos indicados a seguir.

Algumas plantas da família das Cucurbitáceas produzem um grupo de compostos tóxicos, de sabor amargo, para se protegerem de ataques de herbívoros; um desses compostos é a cucurbitacina B (4). Esta funciona como cairomona para certas espécies de coleópteros seleccionarem as suas fontes de alimentação.



Certos moluscos marinhos detectam o cheiro das suas predadoras (estrelas do mar) e isso basta-lhes para se escaparem. Também o salmão do género "*Oncorhynchus*" suspende a sua migração ao aperceber-se da presença de L-serina, um amino-ácido presente na pele de mamíferos seus predadores (Homem, urso, foca).

### Feromonas

A designação de feromonas foi criada em 1959 por Karlson e Luscher, recorrendo às raízes etimológicas gregas (*pherein* = transferir, transportar e *horman* = estimular, excitar) <sup>7</sup>.

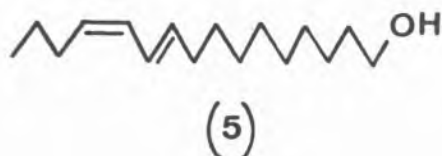
As feromonas constituem um grupo de mensageiros químicos, voláteis ou solúveis em água, os quais, uma vez lançados no Ambiente, em quantidades mínimas, influenciam o comportamento de indivíduos da mesma espécie do produtor.

O grupo das feromonas é o que tem despertado maior interesse. É hoje sabido que a produção de feromonas tem lugar em glândulas exócrinas. A sua emissão é descontínua, por esguichos e com variação em quantidade. A quase totalidade dos estudos sobre estes compostos tem sido feita com insectos e, em consequência, são animadoras as perspectivas do seu uso no controle desses mesmos insectos.

Convém notar que apesar dos compostos semioquímicos estarem divididos em três grupos, estes não são mutuamente exclusivos. O cheiro das flores, usado para atrair os insectos necessários à polinização, é provocado por compostos que, para as flores, são considerados alomonas mas para os insectos são cairomonas, pois permitem-lhes detectar fontes de néctar. De igual modo, as feromonas duma espécie podem também actuar como cairomonas se estas servirem para os predadores dessa espécie detectarem as suas presas.

### 4. A DESCOBERTA DAS FEROMONAS

Apesar da curiosidade ser uma característica humana muito antiga, só em 1959 é que, após anos de intenso trabalho e o sacrifício de milhões de fêmeas do bicho-da-seda, *Bombyx mori*, se conseguiu isolar a primeira feromona <sup>8</sup>. Mais tarde, com a sua síntese, ficou definitivamente provado tratar-se, de facto, da feromona sexual que é segregada pelo bicho-da-seda fêmea para atrair o macho. Esta feromona, que foi designada por "Bombicol", é o (10E,12Z)-10,12-hexadecadienol (5).



O "Bombicol" foi inicialmente considerado como sendo componente único da feromona. No entanto, recentemente, descobriu-se que a glândula abdominal da fêmea virgem contém, além do "Bombicol", o correspondente aldeído, (E,Z)-10,12-hexadecadienal ou "Bombical", não estando ainda elucidado o seu significado biológico.

É natural que se pergunte porque é que se levaram tantos anos para se isolar e caracterizar a primeira feromona. A resposta está no facto da quantidade de feromona encontrada na glândula do insecto ser aproximadamente de 1 ng e ser necessário equipamento altamente sensível para a localizar, extrair e analisar. O aparecimento de aparelhos altamente sofisticados, em particular de cromatografia de gás — espectrometria de massa e de ressonância magnética nuclear impulsionou grandemente a descoberta de novas feromonas.

Muitos estudos têm sido feitos nos últimos 20 anos, visando a elucidação estrutural das feromonas sexuais de traças, devido ao grande impacto desses lepidópteros como pragas. Assim, em 1965 já eram conhecidas 3 dessas feromonas, em 1970 conheciam-se 20 e em 1975 eram conhecidas 40. O número dessas feromonas aumentou para 100 em 1978 e para várias centenas no início de 1984. Estes excelentes trabalhos de elucidação estrutural têm sido acompanhados pelo estabelecimento de métodos de síntese para esses compostos e por estudos fascinantes de relação estrutura-actividade.

### 5. TIPOS DE FEROMONAS

Existem vários tipos de feromonas, sendo estas classificadas de acordo com o estímulo que provocam no seu receptor. Assim, há feromonas que provocam efeitos fisiológicos por períodos mais ou menos longos (como, por exemplo, as que indicam a "casta" de certas famílias de insectos) e as que têm uma acção instantânea e reversível (como por exemplo, as feromonas de alarme, de agregação, de percurso e sexuais) <sup>7</sup>.

O exemplo já clássico <sup>9</sup> duma feromona de efeito fisiológico prolongado é o ácido (E)-9-oxo-2-decenoico produzido pelas rainhas das abelhas *Apis mellifera*. Quando a rainha morre as outras abelhas detectam a sua falta pela ausência desse ácido na colmeia. Nesse caso as obreiras alimentam as novas larvas em desenvolvimento e destas surgirá uma nova rainha. Aquele ácido é ainda responsável pela inibição do desenvolvimento dos ovários das obreiras, tornando-as estéreis.

Como já foi referido, são diversas as feromonas de acção imediata e reversível. As de alarme originam mecanismos de defesa, como os de voo e de queda, em indivíduos da mesma colónia (de afídeos, por exemplo) quando são atacados.

As feromonas de agregação originam a formação de enxames num determinado lugar considerado próprio para a colonização pelos primeiros indivíduos que aí chegaram. É uma situação que se verifica frequentemente com certos carunchos ao encontrarem troncos de árvores mortas; verifica-se ainda com a abelha-mestra para assegurar a formação de enxames, e ainda por certos gafanhotos na identificação de locais de postura e por joaninhas para o respectivo repouso hibernar.

As feromonas de percurso ou rasto têm o efeito de indicar o mesmo percurso, para a localização duma fonte de alimentos, aos insectos da mesma colónia, como acontece, por exemplo, com as formigas.

Na tabela 2 dão-se exemplos de feromonas de alarme, agregação e de percurso de certos tipos de insectos. As feromonas sexuais são, sem dúvida, as mais estudadas. São as mais importantes na vida de relação dos insectos e necessárias na aproximação dos sexos. O



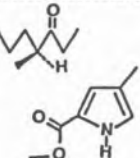
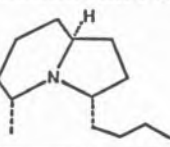

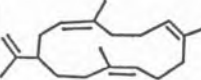
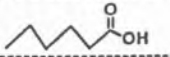

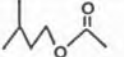
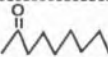


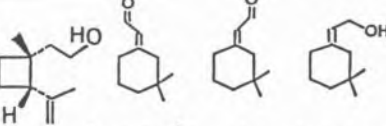
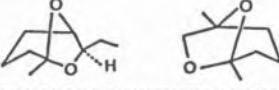
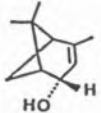
| INSECTOS                         | Componente(s) e tipo de feromona   |
|----------------------------------|--|
| <b>FORMIGAS</b>                  |  |
| <i>Crematogaster africana</i>    |  Alarme                                 |
| <i>Tapinoma nigerrimum</i>       |  Alarme                                 |
| <i>Atta texana</i>               |  Alarme<br>Percurso                     |
| <i>Monomorium pharaonis</i>      |  Percurso                               |
| <b>TERMITES</b>                  |  |
| <i>Nasutitermes exitiosus</i>    |  Alarme                                |
|                                  |  Percurso                             |
| <i>Zootermopsis nevadensis</i>   |  Percurso                             |
| <i>Reticulitermes virginicus</i> |  Percurso                             |
| <b>ABELHAS</b>                   |  |
| <i>Apis mellifera</i>            |  Alarme                               |
| <i>Trigona postica</i>           |  Alarme                               |
| <i>Iestrimelitta limao</i>       |  Alarme                               |
| <b>AFÍDEOS</b>                   |  |
| <i>Aphis gossypii</i>            |  Alarme                               |
| <b>CORCULIDS</b>                 |  |
| <i>Anthonomus grandis</i>        |  (6 : 1 : 2 : 6) Agregação (e Sexual) |
| <b>CAROCHAS</b>                  |  |
| <i>Dendroctonus brevicornis</i>  |  Agregação                            |
| <i>Dendroctonus frontalis</i>    |  Agregação                            |

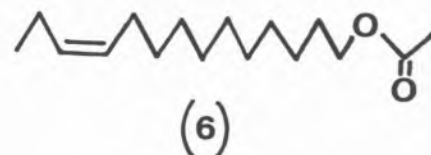
Tabela 2  
Algumas feromonas de alarme, agregação e de percurso de diversos insectos

acasalamento, e conseqüente propagação da espécie, depende, pois, de feromonas sexuais. As tentativas de controle de insectos têm sido feitas usando, principalmente, este tipo de feromonas.

Na tabela 3 são indicadas várias feromonas sexuais e respectivos tipos de insectos.

Como se pode concluir das tabelas 2 e 3 as feromonas podem ser constituídas por apenas um ou por vários compostos; neste caso cada composto é designado por componente da feromona. A proporção em que existem os vários componentes é muito importante pois, em geral, uma proporção diferente de alguns desses componentes é suficiente para ser detectada pelos insectos. É o caso das feromonas sexuais de algumas espécies afins de borboletas, apresentadas na tabela 4, as quais diferem entre si apenas nas proporções em que existem os seus componentes <sup>6</sup>.

Em muitas das espécies estudadas que usam feromonas com diversos componentes, alguns deles funcionam como sinergistas; assim o efeito total da feromona é maior que a soma dos efeitos de cada um dos componentes usado individualmente. Um exemplo elucidativo do fenómeno sinérgico é o caso detectado por Klun <sup>10</sup> que verificou, em estudos com a traça *Ostrinia nubilalis* (cujas larvas são conhecidas por brocas de milho), serem os machos muito pouco atraídos pelo acetato de (Z)-11-tetradecenilo (6), enquanto que a traça *Argyro-*



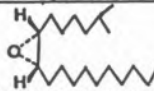




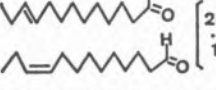



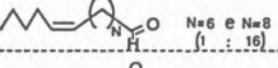

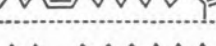

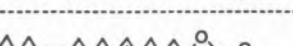

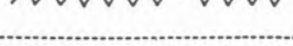

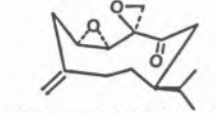
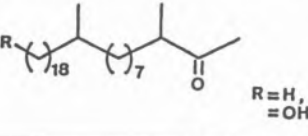

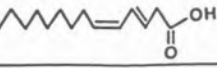
*taenia velutinana* (cujas larvas existem em macieiras, vinhas, árvores de folha caduca e coníferas) não sofria qualquer espécie de atração motivada por esse composto. No entanto, depois de serem adicionadas pequenas quantidades do isómero E ao isómero Z, ambas as espécies eram fortemente atraídas, apesar de nenhuma delas mostrar qualquer resposta ao isómero E puro.

Outro aspecto interessante é o facto de se verificar que a quiralidade é um factor preponderante na actividade feromonal. Nesses casos as feromonas são constituídas por uma ou mais formas enantioméricas. Os insectos utilizam somente um dos enantiómeros ou então uma mistura dos enantiómeros em proporções bem definidas, sendo de admitir que possuem um sistema receptor estereo-selectivo. A composição enantiomérica de feromonas é um facto de tal modo importante que mesmo pequenas quantidades de isómero "errado" podem inibir a resposta ao isómero "correcto". Para estes factos referir-se-ão apenas quatro casos dos muitos existentes na literatura.

A feromona sexual da carocha fêmea, *Popillia japonica*, foi identificada como sendo a lactona (7), (R,Z)-5-(1-decenil)di-hidro-2(3H)-furanona <sup>11</sup>. O macho responde ao isómero (R,Z) puro, mas a sua resposta é fortemente inibida por pequenas quantidades do isómero (S,Z) (8).

(S)-(+)-4-metil-3-heptanona (9), é a principal feromona de alarme da formiga *Atta texana*. Verificou-se, neste caso, o que o (+)-enantiómero é cerca de 100 vezes mais activo que a forma levo-rotatória correspondente.

Verificou-se também no caso da carocha "*Scolytus multistriatus*", responsável pela propagação da "doença dos ulmeiros", que a sua feromona de agregação é

| INSETOS   | Componente(s) de feromona   |
|---|---|
| <b>TRACAS</b>   |   |
| <i>Lymantria dispar</i>   |  "Dispalure" <sup>10</sup> |
| <i>Lobesia botrana</i>  |                            |
| <i>Laspeyresia pomonella</i>  |                            |
| <i>Phthorimaca operculella</i>  |                            |
| <i>Trichoplusia ni</i>  |                            |
| <i>Choristoneura fumiferana</i>   |  "Fumilure" <sup>11</sup>  |
| <i>Spodoptera littoralis</i>  |  "Prodelure" <sup>12</sup> |
| <i>Apentesis vivo</i> e outras traças (tigres) da família <i>Actiidae</i> |                            |
| <i>Paralobesia vitana</i>   |                            |
| <i>Heliothis virescens</i>  |  N=6 e N=8 (1 : 16)       |
| <i>Ogypia pseudotsugata</i>   |                          |
| <i>Cadra cautella</i>   |                          |
| <i>Synanthedon pictipes</i>   |                          |
| <i>Saminioida exitiosa</i>  |                          |
| <i>Antheraea polyphemus</i>   |                          |
| <b>MOSCAS</b>   |   |
| <i>Musca domestica</i>  |                          |
| <i>Musca autumnalis</i>   |                          |
| <b>ABELHAS</b>  |   |
| <i>Apis mellifera</i>   |                          |
| <b>BARATAS</b>  |   |
| <i>Periplaneta americana</i>  |                          |
| <i>Blattella germanica</i>  |  R = H, = OH             |
| <b>GORGULHO</b>   |   |
| <i>Acanthoscelides obtectus</i>   |                          |
| <b>CAROCHAS</b>   |   |
| <i>Attagenus megatoma</i>   |                          |

<sup>10</sup>Designação comercial

Tabela 3

Algumas feromonas sexuais de Insectos

composta por três compostos actuando sinergisticamente <sup>11,12</sup>: (-)-4-metil-3-heptanol (10), (-)- $\alpha$ -multi-estriatina (11), e (-)- $\alpha$ -cubebeno (12).

Uma praga que pode causar milhões de contos de prejuízos em arroz armazenado é o gorgulho *Sitophilus oryzae*. O componente principal da sua feromona de agregação acaba de ser identificado <sup>13</sup> como sendo (4R\*,5S\*)-4-metil-5-hidroxi-3-heptanona (13).

Isto significa que se se pretender fazer testes com compostos óptimamente activos será necessário usá-los numa forma enantiomericamente pura. Este facto constitui uma das principais dificuldades ao pretender-se fazer a síntese dessas feromonas. Descobrir rotas de síntese que levem ao estereo-isómero desejado, e o mais puro possível, com bom rendimento e com possibilidade de aplicação a nível industrial, tem sido uma "arte" exposta em muitas e diversas publicações de Química Bio-Orgânica.

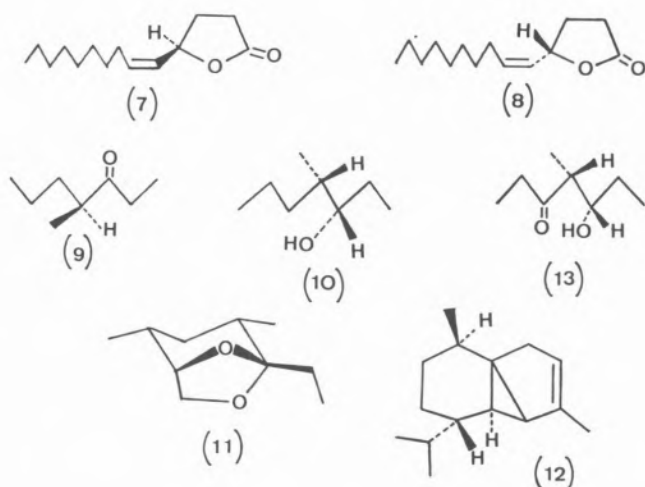
### 6. CARACTERÍSTICAS DAS FEROMONAS

Apesar do estudo dos compostos químicos envolvidos na comunicação entre os insectos ser, por si só, de grande interesse do ponto de vista puramente científico, é no entanto devido às perspectivas favoráveis do seu uso no controle desses artrópodes que se deve o trabalho intenso, especialmente nos últimos anos, de muitas equipas de investigadores.

Depois de tudo o que está dito será natural perguntar: "será realmente possível usar estes compostos para controlar os insectos?". Os testes até agora efectuados indicam que sim, embora haja ainda trabalho a efectuar para descobrir o melhor meio de os utilizar.

Se compararmos as características das feromonas com as dos insecticidas tradicionais será fácil de ver o porquê do interesse do seu estudo, comparação essa que é indicada a seguir <sup>6</sup>.

| Feromonas   | Insecticidas  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>São necessárias quantidades diminutas (<math>10^{-18}</math> g) para a mensagem.</li> <li>São altamente específicas, isto é, cada espécie tem o seu próprio "sinal químico" e com uma relação de estrutura-actividade muito grande. Não destroem o equilíbrio biológico.</li> <li>Não são venenosas e são biodegradáveis. Não poluem o Ambiente.</li> <li>A resistência é desconhecida e improvável.</li> <li>Espera-se que os custos sejam competitivos com os dos insecticidas, especialmente quando não for preciso usar mais de duas feromonas por cultura.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>São necessárias quantidades de cerca de <math>10^{12}</math> vezes mais, isto é, cerca de <math>10^{-6}</math> g/insecto para o matar.</li> <li>Não são selectivos. Podem matar não só os insectos prejudiciais mas também os benéficos. Destroem o equilíbrio biológico.</li> <li>São venenosas para os animais, incluindo o Homem. Alguns deles, ou os seus produtos de degradação, são estáveis e acumulam-se, poluindo o Ambiente.</li> <li>Os insectos adquirem resistência contra os insecticidas, acabando estes por tornar-se quase inactivos e obrigando à introdução de novos compostos.</li> <li>O custo é muito alto. O uso anual, no mundo, de cerca de <math>2 \times 10^6</math> toneladas é equivalente a um custo de <math>10^9</math> contos.</li> </ul> |



As conclusões desta comparação são óbvias. Mas como se poderão então aplicar estes compostos (feromonas), que não são pesticidas, no controle de pragas de insectos e especialmente na Agricultura?

## 7. A APLICAÇÃO DAS FEROMONAS

As feromonas sexuais de insectos são de importância vital para a sobrevivência das respectivas espécies. Isto é especialmente importante nos casos de grande dispersão entre indivíduos de sexo oposto que raramente se encontrariam na ausência desses mensageiros químicos. As feromonas sexuais têm sido, assim, as de maior aplicação no controle de insectos.

A aplicação das feromonas no campo faz-se recorrendo ao uso de armadilhas <sup>5,6</sup>. Existem vários modelos mas, dum modo geral, todas elas constam de um abrigo simples, o mais barato possível e resistente às intempéries (os feitos de cartão plastificado têm dado bons resultados). No interior do abrigo é colocada uma cápsula contendo a feromona, havendo ainda uma superfície pegajosa para assegurar a captura. As cápsulas, de características muito variáveis, permitem a difusão controlada de feromona através duma rolha porosa. As distâncias de atracção poderão variar, consoante as espécies, desde alguns centímetros até alguns quilómetros. É realmente fantástica a sensibilidade das antenas receptoras.

Existem dois métodos gerais para a aplicação das feromonas no campo. O primeiro, em processo integrado com a "Luta Química", consiste em usá-las como monitoras para se decidir sobre o momento em que o nível económico de ataque se considera atingido. Este método utiliza armadilhas com quantidades muito pequenas da feromona, distribuídas pela cultura a proteger. Após contagem dos insectos capturados decide-se, relativamente ao pesticida, "quando, onde e quanto" se deve aplicar. Isto traduz-se pela redução drástica do número de aplicações e de quantidades do pesticida a usar. Em Portugal esta aplicação de feromonas para o aviso do bichado-da-macieira é já prática corrente e também, em menor escala, para as traças-da-uva <sup>5</sup>.

O segundo método de aplicação consiste em usar feromonas para reduzir drasticamente o número de acasalamentos, conseguindo-se, se tal acontecer, manter a população da praga em nível abaixo daquele considerado responsável por prejuízos económicos significativos.

| Componentes | Espécies                |                      |
|-------------|-------------------------|----------------------|
|             | Archips<br>Argyrospilus | Archips<br>mortaunus |
|             | 60                      | 90                   |
|             | 40                      | 10                   |
|             | 4                       | 1                    |
|             | 200                     | 200                  |

| Componentes | Espécies                    |                        |                           |
|-------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------|
|             | Pectinophora<br>gossypiella | Pectinophora<br>endema | Pectinophora<br>scutigera |
|             | 1                           | 1                      | 1                         |
|             | 1                           | 0,5                    | 0,1                       |

Tabela 4

Varição da proporção dos mesmos componentes em feromonas sexuais de espécies afins de borboletas <sup>6</sup>

Neste caso pouco ou nenhum pesticida será necessário aplicar. Esta situação poderá ser conseguida por uma das técnicas seguintes:

**a) Captura maciça.** Com esta técnica pretende-se capturar o maior número possível de reprodutores (principalmente machos, já que a maior parte das feromonas sexuais são emitidas por fêmeas), diminuindo então as possibilidades de acasalamento.

A captura maciça, só por si, é raramente suficiente. Há sempre a possibilidade de quase todos os machos terem fecundado algumas fêmeas antes de serem capturados. Por isso esta técnica é, geralmente, usada em combinação com a da confusão.

**b) Confusão.** Esta técnica consiste em distribuir um número elevado de armadilhas na área a proteger, provocando deste modo, uma "saturação" do ar com a feromona e assim os machos, ao receberem a mensagem de todas as direcções, não são mais capazes de localizar e fecundar as fêmeas.

O interesse em diminuir o número de acasalamentos é óbvio. Como os insectos têm um período de vida curto, a continuação das espécies deve-se à sua reprodução rápida e com grande número de larvas. Impedindo ou diminuindo acentuadamente o número de acasalamentos a população dos insectos baixará drasticamente em pouco tempo.

Uma situação análoga à que se observa por aplicação das técnicas referidas nas alíneas anteriores, e que lhes poderá servir de alternativa, é a resultante do uso de inibidores da actividade feromonal. A viabilidade deste processo dependerá da maior ou menor facilidade na obtenção desses compostos e dos seus graus de estabilidade.

Todas as possibilidades de controle de insectos já descritas têm sido objecto de estudos intensivos quer no laboratório, quer no campo. Dispõem-se já no mercado de muitas feromonas sexuais de insectos e muitas delas estão a ser usadas, com êxito, em diversos países<sup>5</sup>. O que acontecerá, no futuro, relativamente ao uso desses compostos na Agricultura?

## 8. PERSPECTIVAS FUTURAS NO USO DE FEROMONAS

Convirá referir primeiramente que a utilização, com sucesso, das feromonas na Agricultura só será possível se houver uma colaboração activa entre químicos, biólogos, entomologistas, agrónomos e agricultores. Como consequência dessa interacção será necessário desenvolver um conjunto de acções visando atingir, nomeadamente, os seguintes objectivos<sup>6</sup>:

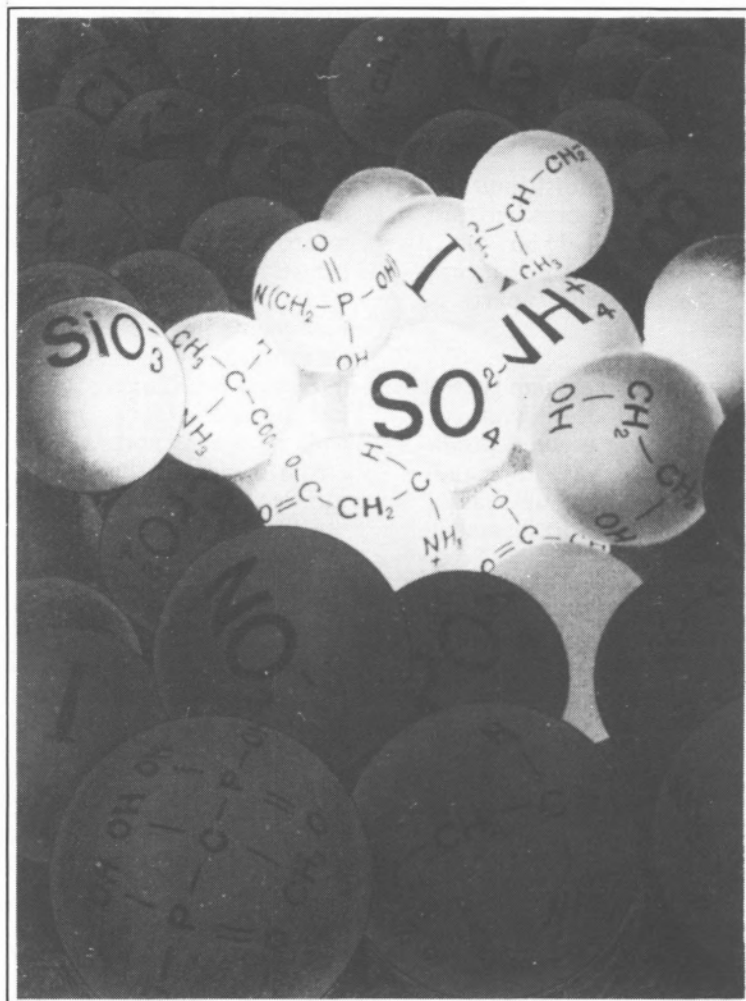
- procurar isolar e caracterizar novas feromonas;
- descobrir rotas simples e eficientes, com aplicação industrial, para a síntese destes compostos;
- encontrar novos tipos de armadilhas, tendo em consideração, para as diferentes pragas, os respectivos comportamentos, fisiologias, ciclos vitais, etc. Esses dispositivos deverão ainda proteger os compostos de oxidação e/ou degradação;
- estudar onde, quando, como e em que quantidade se devem usar as feromonas e ainda estudar a possibilidade de usar várias feromonas ao mesmo tempo (um "cocktail" de feromonas) para controlar um conjunto de pragas;
- estudar o efeito da aplicação repetida de feromonas no equilíbrio ecológico e a possibilidade de aparecimento de mutação (equivalente à resistência aos pesticidas).

Finalmente poder-se-á afirmar que, se houver uma boa colaboração entre todas as entidades a quem este tema interessa directamente (universidades, laboratórios de investigação estatais, indústrias químicas, etc.), o controle de pragas poderá ser feito muito mais facilmente e com menores riscos. Nesse caso será a próxima geração de "pesticidas" constituída por feromonas?

## REFERÊNCIAS

1. Resultante do trabalho de A.C. Tomé na disciplina "Seminário" da Licenciatura em Química da Universidade de Aveiro.
2. J.S. Oakland, Chem. in Brit., 1981, 17, 430.
3. Guia dos Produtos Fitofarmacêuticos. Concentrações e Doses de Aplicação. Vol. 1. Direcção-Geral de Protecção da Produção Agrícola; Oeiras, 1980.
4. E.A. Luna de Carvalho em "Guia Prático para a Identificação de Alguns Insectos de Armazéns e Produtos Armazenados"; pág. 307, Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisboa, 1984.
5. Introdução à Protecção Integrada, Ed. P. Amaro e M. Baggiolini, vol. 1, Direcção-Geral de Protecção da Produção Agrícola, Lisboa, 1982.
6. A. Shani, J. Chem. Ed., 1982, 59, 579.
7. W.F. Wood, J. Chem. Ed., 1983, 60, 531.
8. A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm, e E. Hecker, Z. Naturforsch., 1959, B14, 283.
9. C.G. Butler, R.K. Callow e N.C. Johnston, Nature, 1959, 184, 1871.
10. J.A. Klun, O.L. Chapman, K.C. Mattes, P.W. Wojtkowski, M. Beroza e P.E. Sonnet, Science, 1973, 181, 661.
11. J.M. Brand, J.C. Young e R.M. Silverstein em "Progress in the Chemistry of Organic Natural Products", vol. 37, pág. 97, Springer-Verlag, New York, 1979.
12. K. Beck, J. Chem. Ed., 1978, 55, 567.
13. N.R. Schmuff, J.K. Phillips, W.E. Burkholder, H.M. Fales, C. Chen, P.P. Roller e M. Ma, Tet. Letters, 1984, 25, 1533.

# DIONEX ION CHROMATOGRAPHY



PARA ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS ALTAMENTE  
EFICIENTES DE TODAS AS CLASSES DE COMPOSTOS  
POLARES E IÓNICOS

PEÇA A NOSSA  
DOCUMENTAÇÃO

**DIONEX**

Distribuidor exclusivo em Portugal:



**DIAS DE SOUSA LDA**

Quinta da Piedade, Lote 12, 1.º D • 2625 PÓVOA STA. IRIA • Tel.: 2594615 • TELEX: 43926 DISO-P



# A Química no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal

II — A universidade de Coimbra e a Revolução Química de Lavoisier \*

A.M. Amorim da Costa <sup>a</sup>

No I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal (Academia das Ciências de Lisboa, 15 a 19 de Abril de 1985), a actividade química desenvolvida no âmbito da Universidade de Coimbra, ao tempo em que na Europa se dava a chamada *Revolução Química de Lavoisier*, foi posta em destaque pelos Professores da Universidade de Coimbra Dr. A.J. Andrade de Gouveia e Dr. A.M. Amorim da Costa que realçaram alguns dos mais marcantes aspectos da acção de Vicente Seabra, Domingos Vandelli e Thomé Rodrigues Sobral (refs. 1-4).

## 1 — VICENTE SEABRA

Da actividade química de Vicente Coelho da Silva Seabra (1764-1804) nos falam os seus escritos: algumas Memórias apresentadas na Academia Real das Ciências de Lisboa (ref. 5, pg. 32) de que foi Sócio Efectivo; e, sobretudo, os trabalhos que escreveu ao serviço da Universidade de Coimbra onde, depois de graduado em Medicina, ocupou, primeiramente, o lugar de Demonstrador de Química e depois, o de Professor Substituto de Chimica, tendo-lhe sido concedido graciosamente o grau de Doutor na Faculdade de Filosofia.

Ainda estudante, publicou, em 1787, uma *Dissertação sobre a Fermentação em Geral e Suas Espécies* (ref. 6), e, um ano mais tarde, o primeiro volume do seu tratado *Elementos de Chimica* que completaria, em 1790, com um segundo volume (ref. 7). Publicou ainda uma *Dissertação Sobre o Calor* (ref. 8), uma *Dissertação sobre as Ágoas Minerais* (ref. 9) e uma *Nomenclatura Chimica Portuguesa, Franceza e Latina* (ref. 10).

Os próprios títulos das Memórias que apresentou na Academia Real das Ciências de Lisboa são indicativos claros da orientação prática e de utilidade pública que conferia aos seus estudos da química: memória sobre o *methodo de curar a ferrugem das oliveiras*; sobre a *cultura das vinhas e manufactura do vinho*; sobre a *cultura do rícino em Portugal*; sobre a *cultura do arroz em Portugal e suas Conquistas*; sobre *as diversas espécies de abelhas que dão mel, próprias do Brazil e desconhecidas na Europa*; sobre *os prejuízos causados pelas sepulturas dos cadáveres nos templos, e methodo de os prevenir*.

Esta é uma dominante constante dos estudos químicos de Vicente Seabra, Domingos Vandelli e Rodrigues Sobral — a química ao serviço da comunidade.

Nos seus referidos tratados, Vicente Seabra revela conhecer em pormenor os grandes mestres que então pontificavam no domínio da química, nomeadamente Barner, Médico do Rei da Polónia e 'primeiro autor da Chimica Filosofica', Boerhaave, Beccher, Stahl, os irmãos Ruelle, Macquer; e, sobretudo, 'esses homens cé-

lebres' a quem a química do seu século devia 'hum progresso espantoso': Fourcroy, Priestley, Buffon, Cavendish, Laplace, Monge, Guyton de Morveau, Chaptal, Meunier, Black, Scheele, Kirwan, Bergman, Lavoisier, etc. (ref. 7, pp. 6-9). Particular entusiasta das teorias de Lavoisier, delas foi acérrimo defensor no nosso país, muito embora com considerações críticas que lhe conferem, em muitos pontos, originalidade característica de um verdadeiro precursor. Os seus *Elementos de Chimica* mostram claramente que ele tinha um conhecimento exacto e fundamentado, às vezes por experiências próprias, dos problemas químicos da época: composição do ar; composição e síntese da água (a experiência de síntese desta realizada por Monge foi repetida, debaixo da inspecção dos Doutores Vandelli, Sobral, Seabra e outros, no Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra, quando grande parte da Europa não cria nem aceitava ainda as conclusões que dela procurava tirar Lavoisier); síntese, produção e análise de vários ácidos, bases, sais e produtos orgânicos; reconhecimento de substâncias elementares (oxigénio, nitrogénio, hidrogénio, carbono); interpretação do comportamento químico de sistemas à base das *afinidades* e, em certa extensão, da influência das *concentrações* e doutras condições; a utilização de *calores específicos* de substâncias na descrição de reacções químicas, com trocas de calor; o tratamento de processos de oxidação e redução, etc... (ref. 5, pg. 31).

Exemplo da atitude crítica com que adoptou a química do oxigénio de Lavoisier, é a sua posição relativa ao *calórico* que Lavoisier incluiu no seu quadro das substâncias simples, como princípio gaseificante; Seabra não via qualquer diferença entre a defesa do calórico por Lavoisier e a defesa do flogisto, matéria da luz e do calor, por Macquer, achando que um e outro eram de igual modo insustentáveis.

Na sua última obra, *Nomenclatura Chimica, Portuguesa, Franceza e Latina*, Seabra é, ainda, um verdadeiro discípulo de Lavoisier, certo de que se não pode aperfeiçoar uma ciência sem aperfeiçoar a sua linguagem: 'a nomenclatura é um espelho fiel dos factos e das ideias que nós temos deles'. A nomenclatura que nos deixou constitui precoce reconhecimento e importante achega para a reforma da nomenclatura química que mais tarde, em versão de Rodrigues Sobral, seria objecto dos maiores elogios e agradecimentos, como importante trabalho de grande utilidade para a actualização e racionalização da ciência química em Portugal. Na área coberta, essa nomenclatura foi seguida, pode dizer-se, quase até nossos dias (ref. 5, pg. 22).

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

\* Parte I — *A Iatroquímica Portuguesa*, Bol. Soc. Port. Quim., n.º 21 (Série II), Setembro 1985, pp. 61-63.

## 2 — DOMINGOS VANDELLI

Domingos Vandelli (1730-1816) não foi, porventura, um químico da craveira de Vicente Seabra. Doutor em Filosofia pela Universidade de Pádua (Itália), veio para a Universidade de Coimbra, em 1772, expressamente convidado pelo Marquês de Pombal, para reger as Cadeiras de História Natural e de Química. Extremamente dinâmico, votado a mil e uma actividades, o seu interesse primeiro foi sempre para a primeira daquelas disciplinas. O Museu de História Natural que doou à Universidade de Coimbra, os Jardins Botânicos de Coimbra e da Ajuda, cujos primeiros trabalhos dirigiu, e a imensa correspondência que trocou com muitos sábios estrangeiros, particularmente com o célebre Lineu, são disso prova bastante.

Como Professor de Química, dirigiu as obras do Laboratório Chimico, arquitetado pelo tenente-coronel Guilherme Elsdén, por incumbência do Marquês de Pombal, refazendo uma planta que o doutor Joseph Francisco Leal trouxera da Corte de Viena de Áustria, por se ter concluído que 'o paiz da Alemanha era aquelle em que a referida Arte tinha chegado ao grau de maior perfeição'. Edifício notável, o Laboratório Chimico achava-se feito em 1777, necessitando então, apenas de 'alguns ornatos e perfeioenz' que não impediam o uso que dele já se fazia para as 'Demonstrações e Processos Chímicos', de acordo com uma exposição que nesse mesmo ano o Reitor-Reformador da Universidade dirigiu ao Marquês. Este Laboratório foi um dos primeiros edificios, em toda a Europa, a ser expressamente construído para nele 'o Professor mostrar aos seus discipulos todos os Processos chímicos que são conhecidos na Arte: Tratando da Análise e das Operações sobre os differentes productos dos três Reinos da natureza: Não se limitando à escolha dos Processos relativos ao uso de alguma Arte particular: E extendendo a vista sobre todas as que dependem da Chymica geral e Filosófica', como dispunham os Estatutos (ref. 11).

Domingos Vandelli não foi, todavia, o homem capaz de o pôr a funcionar em grande, ao serviço das artes em geral, e da medicina em particular, como era desejo régio; como não foi também o homem capaz de levar por diante a redacção de um Compêndio para o curso de química, apesar de ter sido repetidamente instado a fazê-lo, limitando-se a adoptar como Manual de estudo as *Institutiones Chemiae* de Spielmann (ref. 12) e os *Fundamenta Chemiae* de Scopoli (ref. 13).

Entusiasmou-se, todavia, pelas experiências com balões aerostáticos, seguindo de perto o que neste campo se fez, um pouco por toda a parte, após as experiências dos irmãos Montgolfier, em Novembro de 1783. Sob sua orientação se realizaram as primeiras experiências aerostáticas, em Coimbra, em Junho de 1784, que revestiram alguns aspectos inovadores no respeitante aos materiais usados. Entusiasmou-se também por diversos problemas de ordem prática, do domínio da química, de que são testemunho algumas Memórias que apresentou na Academia Real das Ciências de Lisboa (em cuja fundação participou desde o primeiro instante) sobre o aproveitamento do carvão de pedra e paus betuminosos, o salgema das ilhas de Cabo Verde, a ferrugem das oliveiras (uma vez mais!), etc... E entusiasmou-se, sobretudo, pela indústria cerâmica, detentor de 'receitas' e segredos que tornaram peculiar a louça que saiu das fábricas a que esteve ligado, ainda hoje 'conhecida por *louça de Vandell* ou *louça de Vandelles*.

Em 1870, pediu de aluguer os Edifícios da *Fábrica de Telha Vidrada* que a Universidade havia estabelecido, junto ao rio Mondego, na rua João Cabreira, para fabrico de material vário necessário às obras dos novos Estabelecimentos, que se encontrava inactiva após a conclusão dos mesmos. O seu projecto era o estabelecimento de uma fábrica de loiça nessas instalações, sob responsabilidade da própria Faculdade de Filosofia, no desejo de que os estudos filosóficos da Universidade na sua 'indagação das couzas naturaes', não ficassem na ociosa contemplação das mesmas, mas antes procurassem deduzir conhecimentos práticos, úteis ao comércio e uso dos homens. Doutro modo — adiantava Vandelli na proposta que apresentou na Congregação da Faculdade — 'ficariam perdidas todas as experiências e descobertas feitas a este respeito em pequenas provas executadas no Laboratório da Universidade, se não se mostrasse ao público a conveniência que resulta de se executarem em grande por meio do estabelecimento das fábricas competentes' (ref. 14).

A Rainha não deu, todavia, a sua total anuência ao Projecto apresentado, pelo que o Estabelecimento da desejada fábrica de loiça passou por tantas dificuldades que possivelmente nunca terá chegado a entrar em plena laboração.

Entretanto, Vandelli fundou no Rocio de Santa Clara uma outra fábrica de louça que se crê tenha sido exclusivamente sua, e que se encontrava em plena laboração em 1784. Nesta fábrica se executou a então melhor louça do distrito de Coimbra, e 'a melhor faiança que temos tido', segundo o parecer avalizado de José Acúrsio das Neves. Nela se fabricaram também diversos objectos de grês e outros vasos próprios para laboratórios químicos.

No próprio Laboratório Chimico da Universidade — como o testemunha Manoel Dias Baptista em Memória que apresentou na Real Academia das Ciências de Lisboa (ref. 15) — Vandelli procedia a várias experiências sobre a arte de fabricar louça, das quais 'se deduzia grande vantagem sobre a louça branca, a de pó de pedra, a porcelana, e os cadilhos que seria para dezerar que as outras fábricas procurassem para seu augmento o imitar das ditas experiências'.

Em Agosto de 1786, constituía Vandelli, com João Bernardo Guedes e Diogo José Araújo, no Porto, uma nova sociedade comercial para exploração e desenvolvimento de uma outra fábrica de louça, a louça denominada *pó de pedra*, que viria a ser fundada em Vila Nova de Gaia, junto ao rio, no sítio denominado do Cavaco, e conhecida por *Fábrica do Cavaquinho*.

Baseado em 'fragmentos inumeráveis de louça' que encontrou 'em excavações acidentalmente feitas no terreno ocupado pela fábrica do Rocio', Mestre António Augusto Gonçalves presume 'com bons fundamentos' que 'os padrões ornamentaes mais seguidos na fábrica de Vandelli eram principalmente pintura a castanho, constando de ramo de flores mais ou menos composto, túlipas e folhas, na parte central, até à simples folha recortada, e das pequenas hastes de folhagem miúda. Nas orlas, simples traços e uma série de pontos espaçados formando cercadura'. E também: 'o ramo solto e a flor de forma especial, em laço, vermelho ou azul, com as pétalas apenas contornadas e as folhas de um só verde, feito a pinceladas simples, fáceis e vistosas. As faixas de ordinário amarellas, debruadas a outra cor, tendo de espaço a espaço, três pequenos toques a pincel, ligados pelas extremidades em hum ponto, ao

qual ainda hoje dão nas officinas o nome de *mosca*' (ref. 16).

No Museu Machado de Castro, em Coimbra, podem ser admirados alguns 'legítimos espécimens' desta faiança de Vandelli, identificada, genericamente, nos fins do século XVIII, por Manoel Dias Baptista, com a louça branca ou fina de Coimbra, em contraposição à louça grossa ou de segunda qualidade que na mesma região se produzia (ref. 12).

### 3 — RODRIGUES SOBRAL

Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829) foi nomeado para ocupar o lugar de Domingos Vandelli, como Lente de prima, proprietário da cadeira de Química e Metalurgia, e Director do Laboratório Chimico, em 1791, ano em que o dinâmico Professor italiano foi jubilado. Referindo-se à acção então desenvolvida por Rodrigues Sobral, escreveu o Prof. Joaquim Augusto Simões de Carvalho:

'No tempo da direcção deste professor, os trabalhos práticos do Laboratório não cessavam, não só em delicadas investigações de chymica, mas ainda nas mais importantes applicações industriaes. Faziam-se várias e repetidas experiências concernentes à respiração das plantas e a outros phenómenos de physiologia vegetal; ensaiavam-se processos para a conservação das substâncias animaes e vegetaes; preparavam-se sem descanso os principaes productos chimicos. Os professores da Faculdade de Filosofia e os de Medicina frequentavam muito o laboratório; auxiliavam o seu director na mais arriscadas experiências de chimica; e emprehendiam outros trabalhos relativos as sciências que ensinavam, consultando sempre e ouvindo os sábios conselhos do seu illustre collega. Foi uma época florescente e memorável do ensino da chimica em Portugal' (ref. 17, pg. 282).

Profundo conhecedor da Química da Escola francesa liderada por Lavoisier — como o testemunha Link (ref. 18) — Rodrigues Sobral traduziu e prefaciou, para os estudiosos portugueses, o *Tractado das Affinidades Chemicas*, artigo que no *Diccionario de Chimica*, fazendo parte da *Encyclopédia por ordem de matérias*, deu Mr. de Morveau, o que de mais completo havia, então, na matéria versada; e empenhou-se com todo o denodo, na elaboração de um Compêndio de Química, baseado nos novos principios anti-flogisticos. Este Compêndio foi apresentado na Congregação da Faculdade de Filosofia de 31 de Julho de 1794, tendo sido nomeado seu censor o Dr. Manuel José Barjona; e foi aprovado até ao parágrafo 243, na Congregação da mesma Faculdade havida em 22 de Abril de 1795. Este Compêndio não chegou, todavia, a ser impresso; na sua versão manuscrita, não escapou ao fogo com que o exército de Massena, em 1810, reduziu a cinzas as casas de habitação do Mestre, à Arregaça, onde desapareceram todos os seus móveis e todo o vasto e rico recheio de sua biblioteca.

De facto, quando, em 1808, os exércitos de Napoleão atacaram Coimbra e se gritava por toda a parte às armas, foi Rodrigues Sobral inopinadamente encarregado pelas Autoridades constituídas de fabricar, no Laboratório da Universidade, a pólvora de que havia falta absoluta. O Laboratório, onde apenas se fabricavam algumas libras deste produto para ensino, viu-se, da noite para o dia, na necessidade de fabricar diariamente muitas arrobas dele.

'Todas as lojas de Droguistas e todas as boticas de Coimbra forão immediatamente esgotadas das pequenas quantidades de salitre que n'ellas se-achou; mas todo era nada para a necessidade. Despedirão-se por tanto homens capazes para as cidades de Aveiro, Porto e Braga com ordens necessárias para comprar todo o salitre que se-achasse' (ref. 19). E assim, sob a orientação de Rodrigues Sobral, em poucos dias se fabricaram no Laboratório dezenas de arrobas de pólvora que, pese embora a precipitação com que era fabricada, foi julgada da mais alta qualidade. Se não bastou à necessidade que dela tinha o exército português e à defesa de Coimbra, 'influio pelo menos muito n'ella, animando-se muito o Povo e a mesma Tropa, em quanto não chegarão os abundantes socorros dos nossos Alliados e Protectores' (ref. 19).

Nestes trabalhos, Rodrigues Sobral foi diligente obreiro e foi, sobretudo, eficaz coordenador, à frente de uma equipa que contava com dois soldados convalescentes que estavam no Hospital, e ainda 'com officiais de ourives e funileiros para fundirem balas, e alguns outros soldados vindos da ferraria de Thomar, para trabalharem no cartuxame'. De particular valor foi a colaboração do Dr. Bonifácio de Andrade e Silva, lente de Matalurgia e Intendente Geral das minas do Reino, do Dr. Joaquim Baptista, do Laboratório de História Natural que frequentava muito o Laboratório Chimico, e também os lentes e doutores das outras faculdades. O 'berço das letras tornou-se um arsenal de guerra' (ref. 17, pp. 182-183). Rodrigues Sobral tornou-se conhecido, durante este período, pelo *mestre da pólvora*. Em retaliação, os exércitos de Massena, uma vez entrados em Coimbra, informaram-se da sua morada e, desapiedadamente, reduziram a cinzas, como referimos, as suas casas de habitação.

Atrás de si, estes exércitos deixaram não só a devastação geral, como também a fome e a peste. Em 1809, esta última grassava em todas as freguesias de Coimbra, e em muitos pontos do país. Rodrigues Sobral tornou-se então notável pelas operações levadas a cabo, sob sua orientação, para atalhar os progressos do contágio. Dessas operações fez relato diário no periódico de Coimbra *Minerva Lusitana*, depois compendiado num longo e único escrito no *Jornal de Coimbra* (ref. 20). De acordo com este relato, para o efeito 'se fizeram fabricar no Laboratório pequenos vasos de barro muito cómodos' depois do que 'se procedeo às fumigações com gaz muriático oxigenado em todos aquelles lugares, edificios públicos, hospitaes, quartéis de tropa de que se achava então Coimbra chã, cadêas, e outros pontos, onde as provas do contágio parecião menos equívocas, ou se queria mesmo prevenir a sua fatal propagação; dous annos depois se dão as mesmas ou semelhantes providências na capital por motivos semelhantes' (ref. 20, pp. 114 e 110).

Simultaneamente, Rodrigues Sobral ocupava-se, no Laboratório Chimico, da análise simultânea e comparada de algumas quinas vindas do Brasil e do Perú (ref. 21), cujo uso como medicamento reconhecidamente útil pelas suas propriedades antiperiódicas e antipiréticas, suscitara o mais vivo interesse da própria Côrte; e ocupava-se igualmente da análise de variadas Minas Metálicas e Salinas (ref. 22).

Guiava-o em todo este seu labor científico o desejo de 'promover por todos os modos possíveis os interesses da Nação', cioso de que 'os objectos de pública utilidade devem em todo o tempo dar nos olhos de todo o bom cidadão' (ref. 22, pg. 238). Propunha-se assinalar

as localidades das riquezas territoriais, para que julgando-se do seu interesse público, se tornassem úteis ao Estado e se pudesse, sem novos trabalhos nem indagações, saber com segurança a sua existência, na convicção profunda de que de nada serviria crer-se geralmente que temos minas, e ignorar-se onde existem; ou sabendo-se onde existem, desprezá-las. Isto seria o mesmo que ficarmos pobres no meio das riquezas; escravos e dependentes cercados de meios de independência.

E propunha-se, ainda, excitar por este modo, ao descobrimento dos diferentes Minerais aquelas pessoas das Províncias que ou por alguns conhecimentos que possuísem, ou ainda que sem eles, por motivo de recreação nos espaços que lhes deixassem livres suas obrigações, se achassem mais em circunstância de o poder fazer e de descobrir, sem grandes sacrifícios, nem aparato de viagens, os diferentes Minerais que podem existir nos distritos de suas habitações (ref. 22, pg. 223).

Preocupou-o sempre, e conseguiu-o, que o Laboratório Chimico da Universidade servisse não só 'para a pública instrução da Mocidade Portuguesa que se-dedicasse ao estudo das Ciências Naturaes (...), mas também para aquelles trabalhos em grande, que se-julgassem ou mais importantes, ou mais compatíveis com a sua capacidade, com o seu local, e com outras muitas circunstâncias que devem attender-se na fundação de um Laboratório destinado a trabalhos em grande' (ref. 22, pp. 294-295).

Por sua mão, o Laboratório Chimico estava empenhado, como os demais Estabelecimentos Filosóficos, no estudo das Ciências Naturais, e simultaneamente voltado para o exterior, nele se praticando 'todas aquellas preparações químicas que são de uso frequente na Medicina; das quaes umas pertencem à Chimica Mineral, outras à Chimica Vegetal, e outras à Chimica Animal, e todas ellas à Chimica Pharmacêutica' (ref. 21, pp. 294-295).

'Todo o louvor que se procura e ganha por serviços à Pátria, nada tem de sórdido; e a ambição que o solicita nada tem de viciosa; vício he neste caso não ser ambicioso' (ref. 22, pg. 223). Thomé Rodrigues Sobral foi um homem ambicioso, ao serviço da sua Pátria, na dedicação com que se votou à ciência química, como antes dele, no Laboratório Chimico da Universidade criado pela Reforma Pombalina de 1772, o haviam sido, em particular, Vicente Seabra e Domingos Vandelli. Essa ambição a todos tornou dignos de justo louvor. A época em que viveram foi, graças a seu labor e

da Escola que criaram, 'uma época florescente e memorável do ensino da chimica em Portugal' (ref. 17, pg. 282), digna contemporânea da época histórica que a Química conhecia então, além fronteiras, determinantemente marcada pelo rumo revolucionário que lhe imprimira Lavoisier.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 — A.J. Andrade de Gouveia, *Vicente de Seabra e a Revolução Química em Portugal*, Sessão de 16 de Abril de 1985.
- 2 — A.M. Amorim da Costa, *Domingos Vandelli (1730-1816) e a cerâmica portuguesa*, Sessão de 16 de Abril de 1985.
- 3 — A.M. Amorim da Costa, *Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829) — a Química ao serviço da comunidade*, Sessão de 16 de Abril de 1985.
- 4 — A.M. Amorim da Costa, *A Universidade de Coimbra na Vanguarda da Química do Oxigénio*, Sessão de 16 de Abril de 1985.
- 5 — A.J. Andrade de Gouveia, *Memórias da Academia das Ciências de Lisboa*, Tom. XXI, 1976/77, pp. 7-35.
- 6 — Vicente Coelho de Seabra, *Dissertação sobre a Fermentação em Geral, e suas espécies*, Coimbra, Real Imprensa da Universidade, 1787.
- 7 — Idem, *Elementos de Chimica*, Coimbra, Real Officina da Universidade. Parte I, 1788; Parte II, 1790.
- 8 — Idem, *Dissertação sobre o Calor*, Coimbra, Real Imprensa da Universidade, 1788.
- 9 — Idem, *Dissertação sobre as Agoas Mineraes*, Coimbra, Real Officina da Universidade, 1790 (Publicada com o Tom. II de Elementos de Chimica).
- 10 — Idem, *Nomenclatura Chimica, Portuguesa, Franceza e Latina*, Lisboa, Typographia do Arco Cego, 1801.
- 11 — *Estatutos Pombalinos da Universidade*, Liv. III, Par. III. Tits. III-IV.
- 12 — J.R. Spielmann, *Institutiones Chemiae — Praelectionibus Academicis Adcommodatae*, Argentorati, Ed. Johanem Godofredum Bauerum, 1766.
- 13 — J.A. Scopoli, *Fundamenta Chemiae — Praelectionibus Publicis Accomodata*, Praga, Wolfgangum Gerlb, 1777.
- 14 — *Actas das Congregações da Faculdade de Filosofia (1772-1820)*, Ed. Universidade de Coimbra, 1978, pg. 229.
- 15 — Manoel Dias Baptista, *Memórias Económicas da Academia Real das Ciências de Lisboa*, Tom. I, 1879, pg. 293.
- 16 — António Augusto Gonçalves, *Breve Noção sobre a História da Cerâmica em Coimbra*, Lisboa, Imprensa Nacional, 1899, pp. 236-237.
- 17 — J.A. Simões de Carvalho, *Memória da Faculdade de Filosofia*, Coimbra, 1872.
- 18 — H.F. Link, *Voyage en Portugal depuis 1797 jusqu'en 1799*, Paris, Schoel et Cie, Tom. I, pg. 393.
- 19 — Thomé Rodrigues Sobral, *Jornal de Coimbra*, vol. IX (1816), Part. I, pp. 304-305.
- 20 — Idem, *Jornal de Coimbra*, vol. V (1813), Part. I, pp. 103-138.
- 21 — Idem, *Jornal de Coimbra*, vol. VII (1814), Part. I, pp. 149-198.
- 22 — Idem, *Jornal de Coimbra*, vol. IX (1816), Part. I, pp. 221-240.

# Para um aumento da criatividade dos estudantes \*

John M. Prausnitz <sup>a</sup>

Tem-se abusado muito da palavra “criatividade” porque é difícil defini-la com precisão. Na linguagem corrente, é muitas vezes usada com um sentido negativo: os educadores, os políticos e os administradores são criticados por “não serem criativos” mas, numa segunda análise, essa crítica significa em muitos casos apenas que o crítico não aprova o que o educador, o político ou o administrador estão a fazer. Na sociedade americana, onde se tende a adorar o que é novo e a condenar o que é velho, a palavra “criativo” é um adjectivo positivo, uma palavra de aprovação, enquanto que a frase muito usada “falta de criatividade” é uma expressão de condenação.

O dicionário não ajuda muito. O *Webster's Unabridged Dictionary* refere, por um lado, criatividade como “fazer qualquer coisa a partir do nada”, tal como na Bíblia, onde Deus criou a terra, e por outro lado, refere actos sociais ou legais, como no governo onde o congresso cria uma nova lei, ou actos artísticos em que um pintor ou escultor cria uma obra de arte.

Nenhuma destas definições é satisfatória quando consideramos criatividade na ciência ou na formação de cientistas e engenheiros. Dentro deste contexto, prefiro uma definição que ouvi uma vez a um psicólogo. Um acto criativo é aquele em que se mostra pela primeira vez que duas ideias ou conceitos, antes considerados como totalmente separados, estão intimamente relacionados. Por outras palavras, um acto criativo é mostrar que duas ideias ou conceitos aparentemente distintos não são, de facto, distintos, mas apenas dois aspectos de uma ideia ou conceito mais gerais e unificados. Esta definição ajuda-nos a encontrar maneira de encorajar a criatividade nos estudantes de engenharia química, especialmente os estudantes graduados\*.

Permitam-me agora ilustrar esta definição de criatividade com alguns exemplos tirados da história da Ciência e seguidamente indicar como essa definição sugere algumas maneiras úteis para formar cientistas e engenheiros criativos.

A história da termodinâmica dá-nos um exemplo notável. Até cerca de 1870, a termodinâmica (tal como o nome implica) era a ciência das máquinas térmicas, uma ciência que estudava os princípios que regem a conversão de calor em trabalho mecânico e vice-versa. O trabalho de Mayer, Joule e Carnot mostrou que esta conversão pode ser descrita quantitativamente através de relações matemáticas simples que, contudo, são caracterizadas por uma falta de simetria; as leis para a conversão do trabalho em calor não são as mesmas que as que se aplicam à conversão do calor em trabalho. Foi esta falta de simetria que levou Clausius ao

conceito de entropia e à formulação quantitativa da 1.<sup>a</sup> e da 2.<sup>a</sup> leis da termodinâmica.

Enquanto decorria este desenvolvimento teórico da termodinâmica havia simultaneamente um desenvolvimento experimental significativo na química, onde os pioneiros do que agora chamamos química-física mediam rendimentos de reacções químicas e distribuições de componentes de misturas entre duas ou mais fases. Até cerca de 1870, ninguém reconheceu que havia uma ligação fundamental entre o que agora chamamos equilíbrio químico e o equilíbrio de fases. Mais importante ainda, ninguém até essa altura viu qualquer ligação entre estes fenómenos químicos e os princípios científicos das máquinas térmicas. Agora, mais de 100 anos depois, reconhecemos essa lição devido às nossas concepções de assimetria e irreversibilidade: é fácil converter trabalho em calor mas não é fácil inverter o processo; é fácil obter água e dióxido de carbono a partir de metano e oxigénio mas não é fácil fazer o contrário; é fácil misturar água e álcool mas, depois de os termos misturado, não é fácil separá-los até ao seu estado inicial.

Todos sabemos que foi Gibbs quem primeiro reconheceu a ligação entre a química-física e a termodinâmica, duas ciências que, antes de Gibbs, se acreditava não estarem relacionadas. Através da sua invenção de um conceito unificador — o potencial químico — Gibbs contruiu um suporte teórico que influenciou enormemente e fez progredir muitas áreas da ciência, com efeitos particularmente benéficos na engenharia química. A acção unificadora de Gibbs, mostrando a relação entre domínios de investigação aparentemente separados, é um exemplo notável do sentido que damos ao termo criatividade.

O trabalho criativo de Gibbs ligou uma ciência a outra; ele usou os princípios científicos das máquinas térmicas para obter um tratamento teórico do equilíbrio em sistemas químicos. Contudo, a essência da criatividade — relacionar duas ideias separadas — não necessita de ser limitada àqueles casos em que ambas as ideias provêm do mundo da ciência.

Os actos criativos interrelacionam ideias independentemente da sua origem ou classificação. Por exemplo, as notas autobiográficas de Sigmund Freud revelam que a psicanálise nasceu da interacção de dois factores principais. Freud trabalhou quando era novo num hospital psiquiátrico em Paris, onde tratou mulheres atacadas de histeria; por outro lado, Freud tinha lido os traba-

\* Licenciados a efectuar mestrado ou doutoramento.

\* Traduzido do *Chemical Engineering Education*, Vol. 19, Pág. 22 (1985) com as autorizações do Autor do artigo e do Editor da revista. Tradução de Susana Barreiros e Edmundo G. Azevedo.

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade da Califórnia, Berkeley, CA 94720, E.U.A.

lhos filosóficos de Friedrich Nietzsche e ficado marcado pela observação de Nietzsche de que o comportamento humano era apenas superficialmente condicionado pelas regras racionais da sociedade, enquanto que em actos essenciais o comportamento humano era governado por motivos profundos e irracionais. Freud viu a relação entre estes dois factos e estabeleceu os hoje bem conhecidos conceitos de *id* e de *super ego* que lhe permitiam interpretar a histeria como uma consequência de emoções reprimidas normalmente provenientes dos primeiros tempos de infância; uma vez reconhecida pela doente a origem do problema, ela podia, com assistência adequada, conseguir uma adaptação que em muitos casos levava à cura. O acto criativo de Freud foi aplicar à medicina o que na época era uma filosofia estranha e radical.

Um terceiro e último exemplo é dado pelo físico Niels Bohr, cuja teoria da complementaridade é hoje aceite pela maioria dos cientistas como uma das pedras basilares da física. Esta teoria, também conhecida como a interpretação de Copenhaga da mecânica quântica, é um conceito da natureza que acredita que a dualidade não é um fenómeno aparente mas sim uma característica fundamental dos fenómenos naturais: a luz não é unicamente corpuscular assim como não é apenas uma onda. É ambas as coisas, de tal modo que, consoante a observação que queremos interpretar, uma ou outra daquelas características é mais evidente. Se a dualidade é fundamental, então a causalidade clássica e o determinismo não são possíveis, como mostra o princípio da incerteza de Heisenberg. De acordo com o ponto de vista da teoria desenvolvida em Copenhaga, probabilidades e estatística não são apenas aproximações que resultam do nosso conhecimento deficiente; são sim as leis fundamentais que regem os fenómenos naturais.

Diz-nos Bohr que a sua teoria da complementaridade tem duas origens: a espectroscopia e a filosofia de Søren Kierkegaard, um dinamarquês como Bohr, que se opôs asperamente à filosofia determinística de Hegel que dominou a Europa durante o século dezanove. A famosa sequência de Hegel (tese, antítese, síntese) exprimia a noção de que, com o tempo, e tal como um pêndulo, uma determinada ideia (ou tese) gera o seu oposto (antítese) e que com mais tempo, as duas ideias opostas convergem para formar uma nova ideia (síntese). Kierkegaard era um cristão profundamente religioso que duvidava que o homem pudesse alguma vez atingir o conhecimento absoluto; tal conhecimento estava reservado para Deus. Kierkegaard negava que com o tempo uma ideia fosse seguida pela sua oposta; pelo contrário, ele realçou a sua convicção de que duas ideias opostas existem simultaneamente. Os opostos coexistem e se examinarmos qualquer verdade profunda, verificamos que o seu oposto também é verdadeiro. A ideia de Kierkegaard está sucintamente expressa no título de um dos seus livros, *Either/Or*.

Bohr estudou a obra de Kierkegaard durante a sua juventude, pouco antes de se interessar pela interpretação das transições entre níveis de energia electrónicos, medidas pelos espectroscopistas. Antes de Bohr, a maioria dos físicos nunca tinha ouvido falar de Kierkegaard e, mesmo que tivessem, nunca lhes teria ocorrido que a crítica altamente abstracta de Kierkegaard à obra de Hegel tivesse qualquer ligação com transições electrónicas. Mas Bohr viu a relação entre uma coisa e a outra. O seu acto criativo foi estabelecer uma interpretação de fenómenos físicos usando conceitos a partir do que era (e ainda é) uma filosofia obscura.

O que é que estes exemplos sugerem para a promoção da criatividade na Educação? Se aceitarmos a definição de criatividade que indiquei, temos de fazer com que os nossos estudantes sejam expostos a uma variedade de assuntos, incluindo alguns que estão longe da engenharia química. Se a essência da criatividade é fazer qualquer coisa nova ou fazer qualquer coisa de uma maneira diferente, então devemos dar aos nossos estudantes as ferramentas intelectuais necessárias para serem criativos; para conseguir isso, os nossos estudantes devem familiarizar-se com maneiras de pensar e espírito crítico diferentes daquelas que usamos vulgarmente em engenharia química. Ou seja, a abertura intelectual é um estímulo potencial para a criatividade.

O argumento mais vulgar para esta abertura é o de que, para ter sucesso profissional, um engenheiro químico deve não só ser tecnicamente competente, mas também ter conhecimentos de economia e possuir qualidades humanas que lhe permitam interactuar de forma positiva com um largo espectro de colaboradores e que, de uma maneira geral, fazem dele uma pessoa bem aceite. Um outro argumento é que os licenciados são não só engenheiros químicos mas também seres humanos inteligentes que procuram preencher as suas horas de lazer com algo que lhes dê prazer, e por isso é lógico incluir música, arte e literatura num curriculum de engenharia química. Sem desmerecer o peso destes argumentos, acrescentaria que aquela abertura é necessária à criatividade, não necessariamente para produzir um Gibbs, um Freud ou um Bohr — porque isso é pouco provável — mas dotar os nossos licenciados de uma atitude aberta em relação a problemas que é provável virem a encontrar, para lhes dar a capacidade de pensarem para além da engenharia química quando — como concerteza acontecerá — enfrentarem aqueles desafios que não podem ser resolvidos pelo bom senso convencional contido na engenharia química standard. Em qualquer área de realização humana, o progresso consegue-se na maior parte das vezes através de contribuições provenientes de outras áreas. Os grandes avanços efectuados recentemente na medicina e na biologia são devidos principalmente ao desenvolvimento da física experimental e da química analítica. Hoje em dia os médicos podem diagnosticar problemas patológicos até agora difíceis de detectar usando a tomografia axial computadorizada. Esta técnica utiliza tecnologia sofisticada de raios X conjuntamente com computadores. Por outro lado, descobertas recentes em biologia molecular que prometem levar à cura doenças graves, só são possíveis devido aos poderosos microscópicos electrónicos, cromatógrafos sofisticados e detectores de radiação isotópica de grande sensibilidade. Do mesmo modo, independentemente das opiniões que possamos ter acerca da arte e da música modernas, reconhecemos que as novas formas de arte que estão a aparecer nos E.U.A. e na Europa, são cada vez mais influenciadas pelos contactos que os nossos artistas e músicos têm com culturas não-ocidentais, principalmente africanas, e com a electrónica, incluindo o computador. A razão por que faço referência a tudo isto é realçar uma vez mais que o progresso resulta duma fertilização cruzada, e acentuar que em qualquer área de actividade humana apenas se atinge a novidade importante indo para além das fronteiras dessa área, através da utilização dos avanços obtidos nas outras áreas.

Permitam-me que conclua com uma breve reflexão sobre como estas ideias gerais de abertura e criatividade podem ser postas em prática, tendo em conta as

limitações inevitáveis com que teremos de trabalhar. Em programas de licenciatura, a nossa obrigação educacional básica é transmitir competência profissional, de tal modo que os nossos licenciados, ao fim de um ano ou menos, possam fazer contribuições produtivas para quem os emprega. Para atingir esse fim num número razoável de semestres, temos tendência a pensar que devemos encher o curriculum com numerosas cadeiras obrigatórias, deixando pouco espaço para a referida abertura. Acho que fomos demasiado longe em termos de cadeiras obrigatórias e que pelo menos algumas delas existem no curriculum não por serem verdadeiramente necessárias, mas por tradição (porque os professores responsáveis pelo curriculum tiveram essas cadeiras quando eram estudantes) e porque cada professor insiste que a sua especialidade deve ser ensinada a toda a gente, basicamente porque ele gosta de a ensinar.

Se quisermos seriamente encorajar a criatividade nos estudantes de licenciatura, devemos abrir o curriculum e encorajar, pelo menos os melhores alunos, a familiarizarem-se com ferramentas e conceitos intelectuais que ainda não são comuns em engenharia química. Claro que nem todos os estudantes beneficiarão desta abertura e por isso deverá haver flexibilidade para que os estudantes médios façam aproximadamente o que fazem agora mas ao estudante com capacidade acima da média seja permitido e encorajado o desvio à norma, e dirigir pelo menos parte da sua imaginação para outras disciplinas intelectuais.

Quanto aos alunos de doutoramento, e por o seu curriculum ser menos rígido, devemos insistir para que tirem algumas cadeiras de nível elevado em outros de-

partamentos. Por nível elevado quero dizer cadeiras com um conteúdo intelectual apreciável e não aquelas destinadas a proporcionar um conhecimento geral de um dado assunto. Além disso, devemos encorajar o espírito de independência e desenvolver a auto-confiança nos alunos de doutoramento insistindo que no seu segundo ano de estudos eles façam um exame oral onde proponham um projecto de investigação original num tema afastado da sua tese de doutoramento. O estudante deve defender esse projecto perante um júri composto por professores do departamento de engenharia química e por um ou dois professores de outros departamentos. Não deveria haver qualquer restrição no tema do projecto de investigação, para além da de ser afastado do tema da tese. O que é importante é que o estudante escolha ele próprio o tema do projecto de investigação, que não receba muito apoio na preparação da sua defesa e que na apreciação do projecto o júri se preocupe com o nível intelectual do mesmo, independentemente da sua utilidade.

Dado que o curriculum de engenharia química está orientado no sentido da obtenção de empregos, não é provável nem desejável que haja uma viragem apreciável na formação intelectual da maioria dos estudantes de engenharia química. Mas em relação àqueles que apresentem um potencial criativo, espero que possamos alargar os nossos interesses sectários e possamos expô-los a estímulos intelectuais que de momento nada têm a ver com a engenharia química contemporânea, mas que um dia, através do génio inventivo dos nossos colegas mais novos, possam alargar e enriquecer a actividade da nossa profissão.

## Ad hoc

“Investigação? É sabido que o nosso meio não é favorável à vida especulativa mormente no domínio das ciências. Por falta de aptidão dos portugueses? É discutível. Toda a actividade dentro da família humana supõe uma experiência, sucedendo-se como os elos na cadeia. Mas os laboratórios e a sua custosa instrumentação estão banidos num país que anda descalço. E que galardão compensaria entre nós uma existência de sacrifício, que tal é a dos que se dedicam a semelhantes empresas, de que o indivíduo acaba possesso, endemoinhado contra a família, a vida de relações, os interesses elementares? E mereceria esses holocaustos uma sociedade que aceita viver há tanta soma de anos no fundo de uma cisterna?”

Depois de ter lido atentamente o texto acima, responda às questões seguintes:

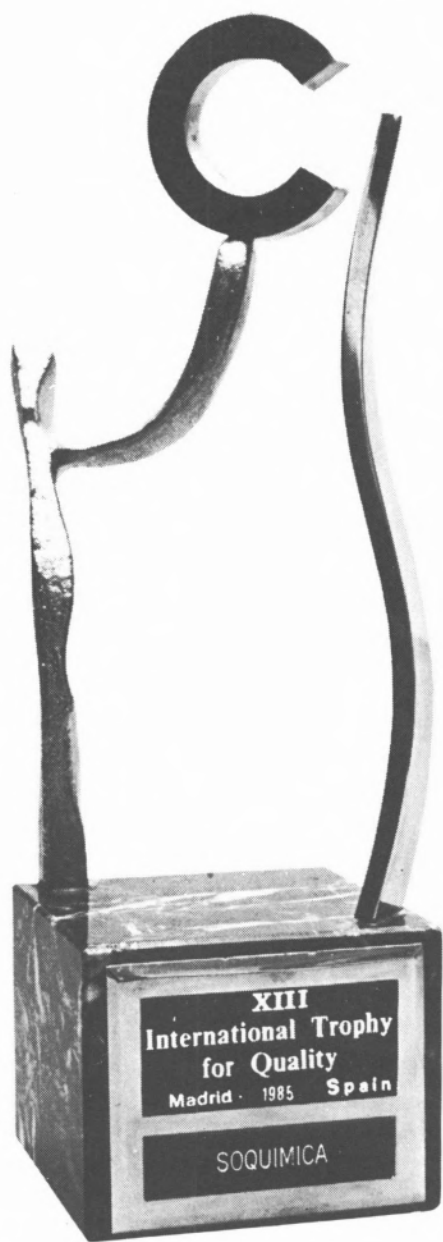
1. O texto foi escrito em:  
1919  
1958  
1985
2. O texto foi escrito / não foi escrito por um cientista.
3. O autor foi / é:  
membro do governo do Dr. José Relvas  
membro do governo do Dr. Salazar

membro do governo do Dr. Cavaco Silva nunca foi governante.

4. A expressão que, na opinião do autor, melhor caracteriza (ou caracterizava) a situação da investigação científica em Portugal é:  
“meio não é favorável”  
“falta de aptidão dos portugueses”  
“os laboratórios (...) estão banidos”
5. A expressão que, na opinião do autor, melhor define o cientista português é:  
“possesso”  
“endemoinhado contra a família”  
“existência de sacrifício”  
“holocausto”
6. O autor do texto escreveu também outras obras, quase desconhecidas, como “A Via Sinuosa”, “Quem matou o Diabo”, “Lápides Partidas” e “Uma Luz ao Longe”. Trata-sede:  
Júlio Dantas  
Egas Moniz  
Lobo Antunes  
Marcelo Rebelo de Sousa  
Aquilino Ribeiro  
Manuel Alegre  
Cientista com veia literária

# SOQUÍMICA

56 ANOS  
DE EXPERIÊNCIA  
AO SERVIÇO DA QUÍMICA



Entre 1929 e 1985, mais de meio século de trabalho aturado, só possível graças à preferência de uma Clientela profissional e de grande exigência técnica que sempre nos obrigou a um constante aperfeiçoamento e à reciclagem permanente dos nossos métodos de trabalho. A atribuição do

## PRÉMIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE

é o reconhecimento dum esforço a que nos devotamos.

Estimulados por este prémio continuaremos a corresponder no futuro.

 SOQUÍMICA

Sociedade de Representações de Química, Lda.  
Lisboa: Av. da Liberdade, n.º 220-2.º — Tels. 56 21 81/2/3 — 1298 LISBOA CODEX  
Porto: Rua 5 de Outubro, n.º 347-4.º — Tel. 69 30 69 — 4100 PORTO



# Química Nuffield na Grã-Bretanha no período 1961 a 1984 \*

R. B. Ingle <sup>a</sup>

## Parte 2

### • Avaliação e revisão das publicações de nível O

#### 2.1. O INQUÉRITO COM VISTA À REVISÃO

Em 1970, quatro anos após a publicação da Química Nuffield, a Fundação encarregou o autor de levar a cabo um inquérito para verificar se seria necessário rever o material e para planejar as linhas de orientação para tal. Colaboraram nesta tarefa E. H. Coulson (membro da primeira equipa) e um grupo consultivo de seis professores. Começou-se por debater os materiais da 1.<sup>a</sup> edição com professores de Química e alunos, assim como com conselheiros, inspectores e outras pessoas. A primeira impressão que surgiu nas escolas que adaptaram a Química Nuffield foi a sensação de empenhamento de muitos professores e alunos. Apesar de dúvidas, dificuldades ou problemas que alguns professores têm em relação ao esquema, o seu entusiasmo era visível ao utilizar os materiais e estavam a gostar de dar o curso. Por outro lado, nas escolas que não adoptaram a Química Nuffield, a impressão tida foi a dos professores não estarem de modo algum persuadidos com o valor da Química Nuffield. Muitos mencionaram os custos do esquema e a dificuldade dos temas. Notou-se uma diferença considerável entre o modo como os professores de Química vêem a Química Nuffield.

A estas impressões preliminares seguiu-se um inquérito. Pediu-se a professores de umas duzentas escolas — todos com experiência de ensino do esquema — que comentassem todos os aspectos das publicações. As respostas forneceram um ror de comentários fundamentados sobre o modo como as publicações poderiam ser melhoradas e tornarem-se mais eficazes no que diz respeito à conveniência e à sequência dos tópicos do Esquema-Tipo, ao seu tratamento, ao nível da linguagem usada, à clareza e à atracção dos Livros Básicos. Umas vinte escolas das que responderam ao inquérito foram depois visitadas durante um dia para debates detalhados. As respostas a este inquérito foram agrupadas em quatro secções que vão ser tratadas em seguida.

#### 2.2. O PACOTE DE PUBLICAÇÕES

Nas escolas, o pacote de publicações para os alunos (folhas para a *Investigação no Laboratório*, Livros Básicos e o *Livro de Dados*) estava a ter um sucesso muito relativo. As folhas para a *Investigação no Laboratório* foram bem aceites pelos alunos, orientando-os mas notou-se que, por vezes, deviam ser mais explícitas sobre “o que fazer”. Por outro lado, alguns professores acharam-nas desnecessárias e não as utilizaram; alguns mencionaram que estas folhas eram contrárias ao espí-

rito do ensino através da pesquisa. Muitos professores entusiasmaram-se com a ideia de encorajar os alunos a manter um caderno *peçoal* sobre as suas investigações no laboratório; no entanto, sentiram que, muitas vezes, estes cadernos eram uma grande trapalhada e voltaram, por isso, ao método de ditar apontamentos.

Os Livros Básicos, produzidos com imaginação e apesar de atractivos (1.<sup>a</sup> Parte, Tabela 5), não foram bem recebidos pelos professores. E, embora muitos alunos gostassem deles, só uma minoria estava a organizar a sua própria colecção. De facto, ser-lhes-ia difícil fazerem-no, pois os livros eram vendidos principalmente através dos canais normais dos livros escolares. Normalmente, as escolas emprestavam aos alunos um Livro Básico de cada vez por mais ou menos uma semana. Como havia muitos títulos (24 para o Curso Básico, para além de outros 14), a sua distribuição e entrega eram, por vezes, tão difíceis que os alunos não podiam levá-los para casa e tinham de ser lidos durante as aulas. Mas o maior desapontamento com esta série de livros residiu principalmente no facto de não serem vistos, nem pelos alunos nem pelos professores, como parte integrante do curso. Isto deveu-se talvez ao facto da informação básica que eles davam sobre aspectos históricos, sociais e aplicações da Química não fazer parte do exame e também porque o seu conteúdo não estava integrado nos guias para professores. Possivelmente, a palavra *básico* dava uma imagem errada. Dois factores que também contribuíram para tal foram a linguagem e o método geral que eram, muitas vezes, sofisticados para os alunos nas idades para que estavam planeados.

O *Livro de Dados* que continha material mais útil e interessante não foi, de uma maneira geral, bem aceite pelos professores. Para a equipa principal tinha sido importante que os alunos se habituassem a procurar dados químicos e outras informações. Contudo, verificou-se que somente poucos professores tentavam estimular esta prática e, por isso, até nas escolas onde havia cópias, estas não eram utilizadas. Outra razão para a falta de sucesso do livro foi o facto de ser muito avançado para os objectivos em vista e de não ser de consulta fácil.

A falta de um manual foi considerada preocupante por muitos professores e também por muitos alunos e pais. Como é que o aluno se arranjará se fosse mudado para outra escola que não ensinasse a Química Nuffield? E se um aluno não tivesse percebido bem um ponto durante o trabalho no laboratório ou durante as aulas? Onde poderia encontrar ajuda quando estudasse em ca-

\* Esta é a 2.<sup>a</sup> parte da conferência plenária cuja publicação se iniciou no número precedente do Boletim da S.P.Q. Tradução de Margarida Pereira-Müller, revisão de Mariana P.B.A. Pereira.

<sup>a</sup> Institute of Education, University of London.

sa ou fizesse revisões para um teste ou para o exame? Ficou claro que, durante os trabalhos de revisão, se deveria encontrar uma concepção diferente para as publicações que servisse os mesmos interesses mas de um modo diferente e mais eficaz.

### 2.3. O CURSO BÁSICO

Dado que muitos relatórios comentaram que a Química Nuffield era "muito difícil" — embora alguns viessem de professores que não a ensinavam — teve interesse verificar-se onde residiam exactamente essas dificuldades. No questionário, os professores deveriam comentar e atribuir um determinado valor às dificuldades sentidas pelos alunos em *cada tópico* do Curso Básico. Os resultados (v. Tabela 1) foram obtidos pela média dos valores de todos os professores que responderam ao inquérito.

Tabela 1

Observações dos professores do grau de dificuldades sentidas pelos alunos nos diferentes tópicos do curso

| CHAVE: grau de dificuldade observado |                                       |                        |   |                     |
|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|---|---------------------|
| A                                    | B                                     | C                      | D | E                   |
| sem dificuldade                      |                                       | com alguma dificuldade |   | muito difícil       |
| Idade aprox. dos alunos              | Tópico                                |                        |   | Grau de dificuldade |
|                                      | <b>1.ª fase</b>                       |                        |   |                     |
| 11-13                                | 1-10                                  |                        |   | A                   |
|                                      | <b>2.ª fase</b>                       |                        |   |                     |
| 13 ½                                 | 11. Átomos (o conceito de molécula)   |                        |   | E                   |
|                                      | 12. "Gás do sal"                      |                        |   | B                   |
|                                      | 13. Tabela Periódica                  |                        |   | B                   |
|                                      | 14. Estrutura                         |                        |   | D                   |
| 14                                   | 15. Sólidos, líquidos e gases         |                        |   | D                   |
|                                      | 16. Electrólitos                      |                        |   | C                   |
|                                      | 17. Equações                          |                        |   | D                   |
| 14 ½                                 | 18. Velocidades e catalizadores       |                        |   | B                   |
|                                      | 19. Equilíbrio                        |                        |   | D                   |
|                                      | 20. Ácidos, etc.                      |                        |   | B                   |
| 15                                   | 21. Grandes moléculas                 |                        |   | B                   |
|                                      | 22. O problema mundial da alimentação |                        |   | B                   |
|                                      | 23. Energia $\Delta H$                |                        |   | D                   |
|                                      | 23. Energia $\Delta G$                |                        |   | E                   |
| 15 ½                                 | 24. Radioquímica                      |                        |   | B                   |

A 1.ª Fase foi considerada pelos professores um curso muito bom, agradável, estimulante para os jovens e não muito difícil. Embora tivesse sido concebido como uma introdução à Química para aqueles que viessem a fazer o nível O, verificou-se que muitos dos trabalhos experimentais estavam a ser usados com êxito em escolas com um leque de capacidades mais amplo. Não nos surpreendeu que muitos deles fossem utilizados nos esquemas Nuffield de Ciência Combinada planeados para classes com alunos entre os 11 e os 13 anos. Por outro lado a maioria considerou a 2.ª Fase do curso muito teórica e difícil, especialmente a primeira parte destinada a alunos entre os 13 e 14 anos na qual foi introduzido o conceito de mole (denominado, na Química Nuffield, "átomo-grama"). Muitos professores mostraram-se preocupados com o aumento repentino de dificuldade entre a 1.ª e a 2.ª Fase do curso.

Aqui poder-se-ia perguntar: "o que sentiram os alunos?" Na altura, não se sabia se se poderia avaliar com justeza as opiniões dos alunos; por isso, decidiu-se

considerar o modo como decorreram os exames e daí extrair as informações sobre a apreensão dos diversos tópicos (v. p.7). Contudo, num exame retrospectivo, verificou-se que teria sido mais esclarecedor ter usado uma técnica idêntica à que Johnstone (1974) utilizou na Escócia. Esta incluiu inquéritos aos alunos no final de um curso de Química (não se tratava da Química Nuffield) em que teriam de dizer para cada tópico se

- \* nunca foi tratado
- \* foi fácil de compreender (por ex.: percebi-o imediatamente)
- \* foi difícil de compreender (por ex.: compreendo-o agora, mas tive dificuldades)
- \* nunca foi compreendido.

Mas uma questão mais importante do que a da *dificuldade* é a do *interesse*. Por isso, pediu-se aos professores que avaliassem cada um dos tópicos do curso de acordo com o *interesse mostrado pelos alunos*. Concluiu-se que, na generalidade, os alunos consideravam os tópicos mais difíceis os menos interessantes e vice-versa. A Química Nuffield, ainda mais do que outros cursos de ciência na Grã-Bretanha, parecia estar a tornar-se muito abstracta e difícil para os alunos com 13 anos e esta talvez fosse uma das razões do declínio abrupto do interesse pela ciência nesta idade (Ormerod & Duckworth, 1975).

Uma das linhas mestras primitivas dadas pela Fundação (v. 1.ª parte deste artigo) foi a de que os materiais seriam utilizados pelos professores da maneira que quisessem. O organizador da Química Nuffield, H. F. Halliwell, acreditava fortemente que os guias para professores eram somente *exemplos* de como a Química poderia ser ensinada — e para dar mais ênfase a esta ideia denominou os guias para professores "Esquemas-Tipo". Foi com satisfação que se verificou, durante o inquérito, que alguns professores estavam a utilizar a 1.ª Fase do curso como um recurso, dando outra sequência aos tópicos publicados, substituindo alguns por outro material publicado (como por exemplo a "Ciência para os Anos Setenta", publicado na Escócia) ou por material próprio. Mas tal não aconteceu com a 2.ª Fase. Não seria exagerado dizer que, no que diz respeito à 2.ª Fase, o *Esquema-Tipo* de Halliwell foi considerado por muitos professores o *curso prescrito*. Isto talvez se devesse ao facto do exame incidir sobre as matérias da 2.ª Fase do Esquema-Tipo. Seria desejável que a revisão fizesse evitar que o *Esquema-Tipo* para a 2.ª Fase se tornasse estereotipado e esta foi uma das razões principais por que foram propostos dois *Esquemas-Tipo* na edição revista (v. p. 14).

### 2.4. AS OPÇÕES

A ideia original de que os alunos deveriam terminar o curso elaborando dois trabalhos baseados no laboratório (de 13 publicados) foi bem aceite por professores e alunos. É claro que algumas opções foram muito mais populares que outras.

Como se pode ver na Tabela 2, as Opções avaliadas pelo professor foram menos populares do que as avaliadas por exame externo, provavelmente porque, nessa altura, a avaliação feita por exame interno da escola era uma inovação na Grã-Bretanha e foi muitas vezes vista impropriamente como algo que consumia muito tempo.

Inquéritos revelaram que era geralmente o professor, e

Tabela 2  
 INFORMAÇÕES SOBRE A UTILIZAÇÃO POR PARTE DAS ESCOLAS DAS OPÇÕES EM 1970

| Número da Opção | Título da Opção                             | Número de escolas que utilizaram a Opção | Método de avaliação * |
|-----------------|---|--|-----------------------|
| 1               | Água  | 120                                      | E                     |
| 13              | Periodicidade                               | 70                                       | E                     |
| 7               | Moléculas gigantes                          | 50                                       | E                     |
| 3               | Colóides                                    | 45                                       | E                     |
| 10              | Acidez e alcalinidade                       | 42                                       | E                     |
| 4               | Metais                                      | 30                                       | E                     |
| 12              | De átomos a iões                            | 28                                       | E                     |
| 11              | Análise                                     | 22                                       | I                     |
| 8               | Indústria química                           | 18                                       | I                     |
| 2               | Cristais                                    | 15                                       | E                     |
| 5               | Transformações químicas e energia eléctrica | 12                                       | E                     |
| 6               | Estrutura                                   | 10                                       | I                     |
| 9               | Tópicos históricos                          | 8  | I                     |

\* E=avaliado por exame externo; I=avaliado internamente na escola.

não o aluno, que decida qual a Opção a seguir. A razão para tal restrição era a dificuldade que uma escola vasta causaria na organização do trabalho prático, para além dos custos.

### 2.5. A MATEMÁTICA E A QUÍMICA NUFFIELD

Em muitos relatórios, os professores queixaram-se das dificuldades que os alunos tinham com os conhecimentos matemáticos necessários à Química Nuffield. As principais áreas nas quais foram notadas tais dificuldades foram os tópicos 11, 15, 16, 17 e 23 — os cinco tópicos do curso que exigiam mais conhecimentos matemáticos. As dificuldades matemáticas mais notadas foram em ordem decrescente de importância: fracções e

proporções, cálculos, o uso de logaritmos, gráficos e expoentes e o tratamento de número pequenos. Um ponto de particular interesse foi o facto de não se ter provado verdadeira a opinião comum de que os alunos que tinham tido um curso de matemática “moderna” tiveram mais dificuldades do que os alunos de um curso “tradicional”.

### 2.6. INVESTIGANDO A QUÍMICA NUFFIELD

Em suplemento aos inquéritos nas escolas, foi empregue uma variedade de métodos para analisar os materiais publicados. Embora não façam parte do inquérito oficial, vão ser descritos aqui.

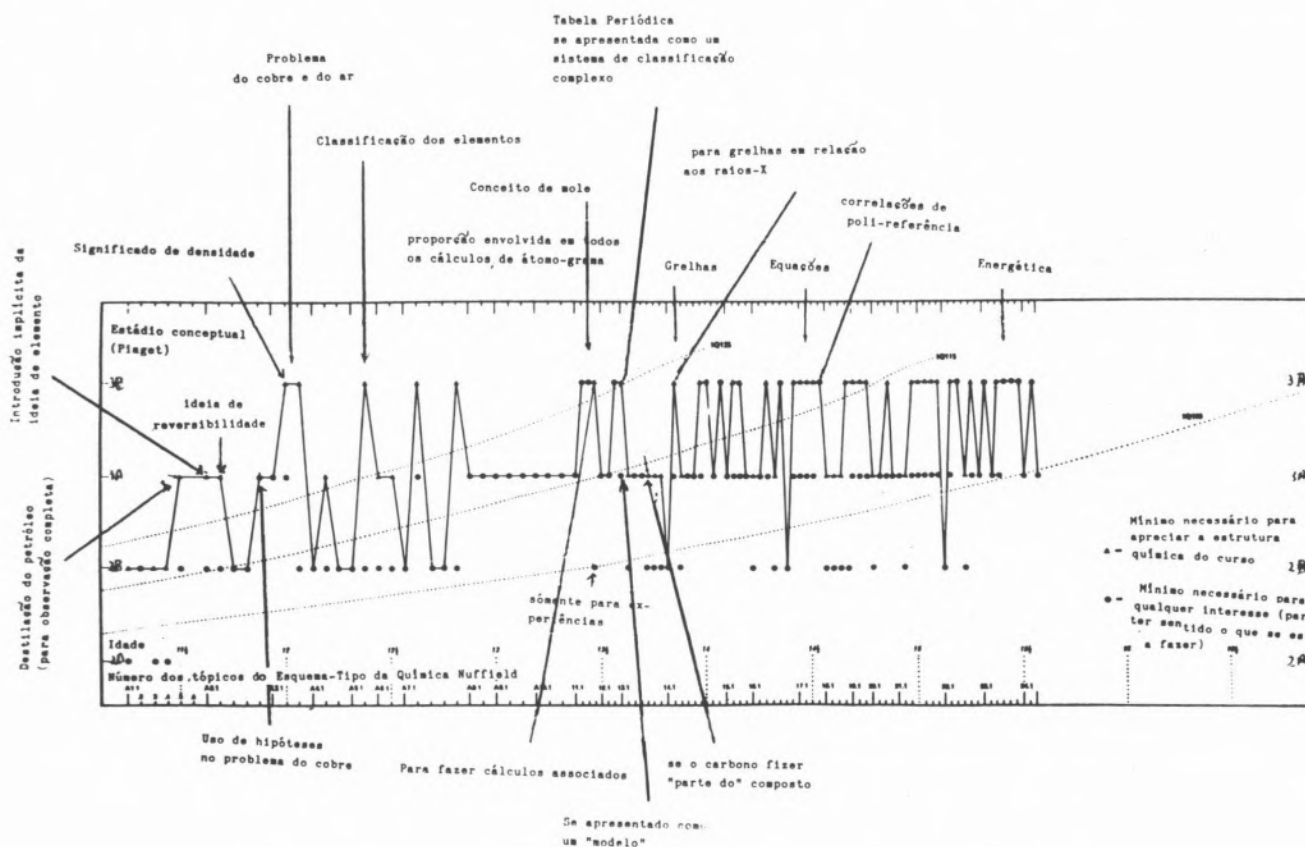


Figura 1: Questões conceptuais da Química Nuffield (Ingle & Shayer, 1971).

### a) Questões conceptuais da Química Nuffield

Não foi fácil interpretar as avaliações feitas pelos professores dos tópicos difíceis. Será que estes eram intrinsecamente difíceis? Ou foram avaliados assim por serem pouco familiares a muitos professores? Será que analisando as questões conceptuais do curso se chega a uma conclusão?

Para poder avaliar esta questão, Ingle & Shayer (1971) levaram a cabo uma análise baseada num contexto Piagetiano. Para cada sub-tópico foi feita uma tentativa de responder a duas perguntas. Em primeiro lugar, que nível conceptual mínimo, em termos das fases 2A, 2B, 3A e 3B de Piaget, devem ter atingido os alunos para poder compreender o que estão a fazer? E em segundo lugar, que nível conceptual é necessário para compreender o curso dum modo bem integrado? — para tal, a Química do sub-tópico tem de ser vista em relação ao curso num todo. As respostas a estas questões são apresentadas através de círculos e triângulos na Figura 1, admitindo-se que o aluno esteja a seguir o Esquema-Tipo Nuffield. A linha representa o perfil do que se exige do aluno para que este atinja uma compreensão integrada. De acordo com esta análise, a 2.<sup>a</sup> Fase do Esquema-Tipo exige capacidades bem desenvolvidas do pensamento formal ou abstracto. O que se exige dos alunos durante o primeiro ano da 2.<sup>a</sup> Fase do curso parece ser muito, tendo em conta que os alunos rondam os 13-14 anos. A análise deu fortemente a entender que uma das razões para as dificuldades apresentadas pelos professores era a natureza altamente abstracta de algumas das ideias-chave da 2.<sup>a</sup> Fase, especialmente o conceito de mole (no tópico 11) e de energia livre (no tópico 23).

### b) Resultados do exame

Um outro processo para obter provas das “dificuldades” foi analisar os resultados de cada um dos tópicos nos exames de fim de curso do nível O. Para tal, utilizaram-se informações estatísticas postas à disposição pelo Departamento de Exames Escolares da Universidade de Londres. Deste modo, obtiveram-se os níveis de facilidade para todos os pontos (questões) que foram utilizados durante os exames de 1967 a 1970, numa base de tópico por tópico. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 3. Pode ver-se que as notas dos alunos são boas nos tópicos 13, 15, 18 e 22 mas fracas nos tópicos 11, 16, 17, 23 e 24, um resultado que, novamente, coincide largamente com as percepções dos professores e com a análise das questões conceptuais.

Tabela 3

Notas médias dos alunos no exame n.º 1 (que consta de perguntas com respostas fixas) nos exames entre 1967 e 1970

| CHAVE: Notas |   |            |   |     |
|--------------|---|------------|---|-----|
| A            | B | C          | D | E   |
| Bom          |   | Suficiente |   | Mau |

| Tópico                              | Nota | Comentário * |
|-------------------------------------|------|--------------|
| <b>1.<sup>a</sup> fase</b>          |      |              |
| 1-10                                |      | 1            |
| <b>2.<sup>a</sup> fase</b>          |      |              |
| 11. Átomos (o conceito de molécula) | D    | 2            |
| 12. “Gás do sal”                    | C    |              |
| 13. Tabela Periódica                | A    | 3            |
| 14. Estrutura                       | C    |              |
| 15. Sólidos, líquidos e gases       | A    | 3            |
| 16. Electrólitos                    | D    |              |
| 17. Equações                        | D    | 3            |
| 18. Equilíbrio                      | C    |              |
| 19. Ácidos, etc.                    | C    | 3            |
| 20. Moléculas grandes               | C    |              |
| 21. Problema mundial de alimentação | B    | 3            |
| 22. Energia $\Delta H$              | D    |              |
| 23. Energia $\Delta G$              | E    | 3            |
| 24. Radioquímica                    | E    |              |

#### \* Comentários:

1. Não há dados sobre as notas de exame na 1.<sup>a</sup> fase, dado que o exame é feito na 2.<sup>a</sup> fase.
2. O tópico 11, que introduz o conceito de mole (o átomo-grama), é uma introdução muito exigente à 2.<sup>a</sup> fase deste curso (v. Tabela 1).
3. A parte do tópico sobre a energia que trata  $\Delta G$  foi anotada como muito difícil (v. Tabela 1) e as notas (no número pequeno de perguntas que examinavam esta área) foram particularmente baixas.
4. O tópico sobre a radioactividade foi considerado pelos professores como estando à altura das capacidades dos alunos. No entanto, somente poucas escolas o deram, talvez devido à necessidade de aparelhagem especial e à falta de tempo; por isso, as notas baixas no exame.

À luz dos inquéritos feitos nas escolas e das conclusões desta investigação, concluiu-se que algumas das partes iniciais da 2.<sup>a</sup> Fase do Esquema-Tipo eram muito abstractas, difíceis e teóricas (e possivelmente insuficientemente relacionadas com a vida dos alunos) para a maioria dos alunos de 13 anos para quem o esquema era destinado. A questão então posta foi sobre o que se deveria fazer durante a revisão. Dever-se-iam *eliminar* os tópicos “difíceis” e tornar o curso “mais fácil”? Dever-se-iam tentar encontrar *meios mais eficazes* para que os alunos apreendessem as ideias difíceis? Ou dever-se-ia *re-organizar* o material de modo a que as ideias difíceis da 2.<sup>a</sup> Fase fossem adiadas até que os alunos as pudessem compreender? Rejeitou-se a ideia de pura e simplesmente se eliminarem as partes difíceis, pois isso envolveria mais do que uma revisão — ter-se-ia de produzir um esquema completamente novo. Em vez disso, decidiu-se re-organizar a sequência dos tópicos e tentar encontrar métodos mais eficazes de apresentar as ideias aos alunos. Uma característica importante da revisão foi um maior emprego de modelos para ajudar a compreensão; este ponto foi debatido por Selley (1981a).

O modo como os tópicos da 2.<sup>a</sup> Fase foram re-organizados vai ser debatido mais adiante (v. p. 22).

### c) Objectivos da Química Nuffield

Os objectivos da Química Nuffield foram apresentados de um modo muito claro na primeira edição das publicações (v. 1.<sup>a</sup> parte, Tabela 1). Contudo, uma coisa é apresentar alguns objectivos válidos e outra é assegurar que eles satisfaçam tanto o curso como os exames. Para se poder saber até que ponto cumpriram a sua missão, foram efectuadas duas análises que vão ser descritas em seguida.

**d) Análise dos materiais publicados**

O objectivo desta análise efectuada por Jones (1975) foi chamar a atenção para qualquer incompatibilidade que possa ter sido detectada entre os objectivos da Química Nuffield e as oportunidades de os realizar, incompatibilidades estas detectadas nos guias para professores e nas folhas para *Investigação no Laboratório*. Começou-se por reformular os objectivos primitivos da Química Nuffield (v. 1.<sup>a</sup> parte, Tabela 1) em termos operacionais (v. Tabela 4). De seguida, analisaram-se os textos, página por página (v. Tabela 5). Assim, cada sub-tópico do curso (uma semana de trabalho) pôde ser avaliado com 2, 1 ou 0 conforme as oportunidades para realizar cada um dos objectivos:

| Avaliação | Chave                                   |
|-----------|---|
| 2         | Há oportunidades                        |
| 1         | Pode ser que haja (o texto não é claro) |
| 0         | Não há oportunidades                    |

Tabela 4  
Objectivos primitivos da Química Nuffield e depois de redigidos em termos operacionais

Objectivos (ou Qualidades como vêm em «Introduction and Guide», p. 124)

1. Facilidade em lembrar informações e experiência
2. Aptidão para
  - a) trabalhar com materiais
  - b) manipular aparelhos
  - c) levar a cabo as instruções para as experiências
  - d) fazer observações pertinentes
3. Aptidão para idealizar um esquema ou um instrumento para resolver um problema prático
4. Aptidão para trabalhar e classificar informações recebidas (incluindo representações gráficas e resultados quantitativos)
5. Capacidade para interpretar informações com depoimentos críticos e avaliativos
6. Capacidade para
  - a) aplicar conhecimentos anteriores a situações novas
  - b) mostrar pensamento criativo
7. Competência para relatar, comentar e discutir assuntos de interesse químico
8. Conhecimento do lugar da Química
  - a) junto a outras disciplinas escolares
  - b) no mundo em geral

Objectivos operacionais redigidos por Jones (1975)

- A. Observações pertinentes ou cuidadosas
- B. Idealizar um esquema ou um instrumento apropriado
- C. Classificar factos ou observações
- D. Trabalhar dados numéricos
- E. Delinear ou usar gráficos
- F. Tirar conclusões de dados sem formular hipóteses
- G. Inventar hipóteses e formar uma opinião entre essas hipóteses
- H. Aplicar conhecimentos anteriores a situações novas especialmente na resolução de problemas
- I. Criatividade além da que envolve outras operações
- J. Discussões orais (na aula)
- K. Discussões escritas (trabalho para casa)
- L. Relações com a Biologia
- M. Relações com a Física
- N. Relações com a Geologia
- O. Relações com a Matemática (não só como instrumento)
- P. Relações com outras disciplinas escolares
- Q. Química industrial
- R. Química ou produtos químicos no dia-a-dia
- S. Consequências sociais, políticas e morais da Química incluindo a conservação dos tecidos

Tabela 5

Exemplo de uma análise, efectuada por Jones (1975), numa página do guia para professores (Nuffield Chemistry, 1966, pp. 29-30)

**A.1.5. O que podemos obter do petróleo bruto?**

Nesta secção, voltamos a o tema principal do tópico; deixemos os alunos investigar o problema “O petróleo bruto é uma substância pura?” usando a forma simples da destilação fraccionada.

Um estudo sugerido

*Material a arranjar pelo professor*

Amostra de petróleo bruto

(se necessário, pode fazer-se petróleo bruto artificial misturando petróleo, éter, parafina, óleo de lubrificação e um óleo mais pesado)

Projector de filmes

Filme 1-4 “Exploração petrolífera” (com notas)

Filme 1-5 “Destilação fraccionada do petróleo” (com notas)

Mostre aos alunos uma amostra de petróleo bruto e inicie a discussão sobre a sua importância e emprego. As maiores companhias de petróleo têm excelentes folhetos sobre o assunto. Acentue que, embora, no passado, o petróleo tenha sido usado quase somente como fonte de energia, é actualmente extremamente importante como fonte de produtos químicos. Compostos de petróleo bruto são usados na produção de um largo número de substâncias, entre as quais plásticos, detergentes, anti-congelantes (etilenoglicol) e fertilizantes. Onde e como se encontra o petróleo bruto? Pode complementar-se esta discussão mostrando o filme 1-4. Antes da lição leia cuidadosamente as notas que acompanham a película.

Examine agora cuidadosamente a amostra de petróleo bruto. Disse que muitas substâncias podem ser feitas a partir do petróleo bruto. Como é que os alunos podem provar se o petróleo bruto consiste de um número de substâncias misturadas ou se é uma substância simples? O que pode ser feito para o descobrir? Pode ser que os alunos *sugiram* filtração. Caso o façam, deixe-os tentar filtrar um pouco num filtro de papel dentro de um funil. Uma vez que que o petróleo bruto é líquido, é muito possível que *sugiram* destilação ou cromatografia.

Se *sugerirem* cromatografia, deixe-os tentar pôr uma gota num filtro de papel ou demonstre você mesmo. Como isto não resulta, terá de tentar a destilação. Como isto não resulta, terá de tentar a destilação, o que é muito simples de fazer, procedendo como está descrito em baixo.

Fonte do texto impresso: *The Sample Scheme Stages I and II: The Basic Course*, Longmans Green and Penguin, 1966, pp. 29-30 (reprodução gentilmente autorizada pelos editores).

Esta análise possibilitou elaborar um perfil para cada ano de curso, exemplificado, na Figura 2, para o 3.º ano. Pode dizer-se que, na generalidade, se encontrou

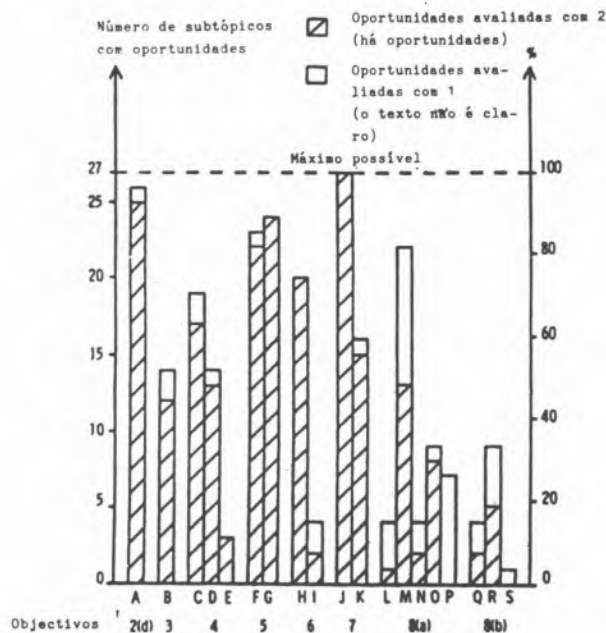


Figura 2  
Perfil dos objectivos operacionais (v. Tabela 4) no guia para professores para os Tópicos 11-15 para alunos entre os 13 e os 14 anos (aproximadamente)

um meio termo entre os objectivos do curso e as oportunidades que os materiais publicados davam para os pôr em prática. Contudo, um objectivo que não recebeu muita atenção foi o objectivo S (consequências sociais e morais da conservação de tecidos), a que se deu especial importância na revisão (v., por ex., o capítulo 12 "Man, Chemistry and Society" no *Handbook for Pupils*).

Ao aplicar-se o mesmo tipo de análise não ao guia para professores como um todo mas somente às sugestões para os *trabalhos para casa* (Jones, 1975, p. 96), surgiu um quadro diferente: a realização dos objectivos foi muito mais limitada. Também se deu especial atenção a este ponto durante a revisão, especialmente no que diz respeito à elaboração de questões para o livro dos alunos (Revised Nuffield Chemistry, 1978b).

### Análise do exame da Química Nuffield

O modo como os exames foram planeados para avaliar, em primeiro lugar, o aproveitamento no Curso Básico e no Curso de Opções foi descrito na 1.ª parte deste artigo. Apesar de diversos controlos feitos através dos exames, não se pôde verificar se, através das perguntas do exame, se podiam pôr à prova os objectivos do curso — as "qualidades que o exame deve encorajar e avaliar" (1.ª parte, Tabela 1). Tentando esclarecer esta questão, Jones (1975, pp. 12-179) analisou cada uma das perguntas dos exames de 1972 e 1973. O perfil do exame de 1972 está reproduzido na Figura 3 — o de 1973 é idêntico.

A conclusão que claramente se pôde tirar foi a de que estes exames avaliavam predominantemente os objectivos seguintes:

1. "Facilidade em lembrar informações e experiência".
5. "Capacidade para interpretar informações com depoimentos críticos".

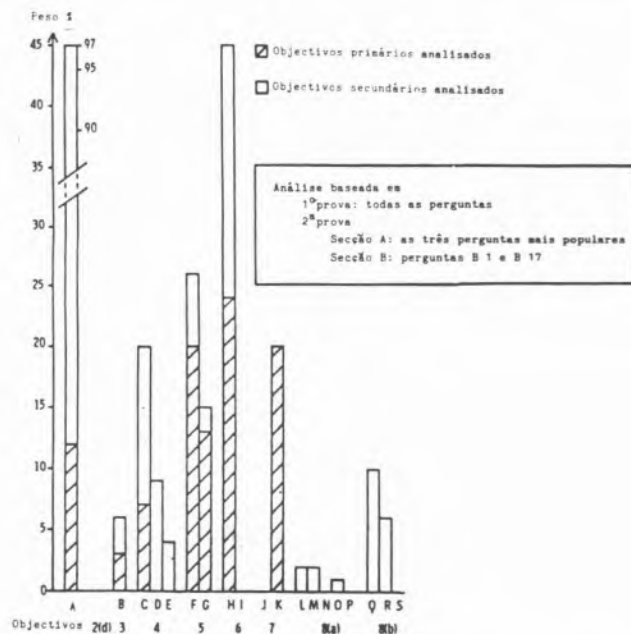


Figura 3  
Perfil dos objectivos operacionais (v. Tabela 4) no exame de 1972 (Jones, 1975)

- 6(a). "Capacidade para aplicar conhecimentos anteriores a situações novas".
7. "Competência no trabalho escrito".

Foram dados poucos pontos às perguntas que punham à prova os outros objectivos. Foram postas muito poucas perguntas sobre o "conhecimento do lugar da Química junto a outras disciplinas e no mundo em geral". Tendo em mente o exame da Química Nuffield, o autor tem consciência de que as mudanças trazidas pelos novos métodos de avaliação foram substanciais e benéficas. O modo como os objectivos e o esquema de ensino tiveram prioridade, seguidos pelo exame para os avaliar o mais rigorosamente possível, foi um enorme passo em frente. Assim, professores em exercício ligaram-se mais ao processo de avaliação redigindo perguntas através da avaliação interna. Mas há duas observações a fazer:

(i) Como já foi dito, os exames Nuffield não reflectiram exactamente os objectivos que estavam por detrás do projecto. Isto deve-se, em grande parte, às limitações inerentes dos exames exclusivamente escritos (por exemplo, um exame oral poderia ter sido necessário para avaliar a competência para "comentar e discutir assuntos de interesse químico"). Mas a decisão de basear o exame essencialmente no Esquema-Tipo significou que alguns dos objectivos — especialmente os que derivavam dos Livros Básicos — não foram suficientemente realçados no trabalho de elaboração dos exames. Provavelmente e em consequência disto, também não foram suficientemente realçados nas escolas. Redigir perguntas para examinar as dimensões humanas, sociais e morais da Química é, de facto, difícil, mas as redigidas para o exame do Schools Council Integrated Science Project — SCISP — (um exemplo está reproduzido na Tabela 6) mostram que tal é possível.

Tabela 6

Exemplo de uma pergunta do Schools Council Integrated Science Project (Junho de 1979, 4.<sup>a</sup> prova escrita, secção B, pergunta n.º 4)

Leia cuidadosamente o trecho seguinte extraído dum jornal nacional e depois responda às perguntas que se seguem:

Há séculos que vimos admirando as ricas esculturas da parte ocidental da Catedral de Wells; no entanto, vemos também — sem lhes poder acudir — como o vento e o tempo as têm feito desaparecer. Actualmente, a decadência já alcançou um tal estado que conservadores têm vindo a substituir parte das estátuas, uma tentativa altamente controversa de “conservação”.

No entanto, Wells é um dos lugares onde os Serviços de Investigação dos Edifícios — Building Research Establishment (BRE) — têm estado também a trabalhar. Em colaboração com o Departamento dos Monumentos Antigos — Department of Ancient Monuments — têm tratado esculturas de pedra do séc. 15 com a nova mistura de resina, denominada Brethane. Antigamente, para a sua conservação e arranjo, as esculturas eram cobertas por uma fina camada de antipútrido de modo que só a superfície era tratada. Mas o problema é mais profundo do que isso. A principal causa do desgaste da pedra no Reino Unido é a cristalização contínua na pedra de sais solúveis. A chuva faz com que se formem soluções de sal superficiais; quando estas soluções secam, os sais cristalizam-se e exercem pressão nos grãos da pedra e, assim, a superfície fica quebradiça. Uma superfície protegida por uma fina camada de antipútrido pode ser deteriorada por sais cristalizando a um nível mais profundo.

Brethane consolida a camada exterior quebradiça da pedra e imobiliza os sais. Reduz também o risco dum ataque posterior da poluição do ar. Brethane reage com a água e dá um polímero sólido. Embora Brethane actue na superfície da pedra durante horas, precisa de muito tempo e de muita mão-de-obra para o aplicar. O seu uso é dispendioso devido aos altos custos da resina e ao tempo despendido para o aplicar.

O custo de cada aplicação varia de acordo com a porção de Brethane que as diferentes pedras absorvem. A pedra de Wells é uma pedra calcária árida. Outras tentativas envolvendo arenito calcífero precisaram de menores porções do produto químico e obtiveram resultados igualmente bons. Contudo, só o tempo dirá se esses resultados são realmente bons. Para o BRE têm de passar mais de cinco anos para que alguém possa avaliar categoricamente o sucesso. E mesmo assim só as gerações futuras poderão dizer se o esforço valeu a pena, pois, ao contrário da tinta, Brethane não pode ser raspado de uma estátua medieval.

a) Sugira porque a cristalização de sais solúveis dentro da pedra exerce pressão nos grãos da pedra. (2)

b) Indique três outras maneiras possíveis da água da chuva poder afectar as esculturas da Catedral. (4)

c) Indique DUAS vantagens da acção especialmente rápida de Brethane na pedra. (2)

d) Sugira a razão por que diferentes tipos de pedra exigem porções diferentes de Brethane. (2)

e) Imagine que tinha de apresentar às autoridades eclesiásticas os factos e os argumentos respeitantes aos possíveis tratamentos da parte ocidental da Catedral de Wells. Para isso, escreva um relatório claro e conciso sobre os tratamentos possíveis à disposição; o relatório deve conter *todos* os argumentos a favor e contra os vários tratamentos. (6)

Reproduzido por autorização de The Associated Examining Board for the General Certificate of Education.

(ii) Temos de admitir que o exame não coincidiu com o conceito do esquema-tipo, especialmente para a 2.<sup>a</sup> Fase. Temos dúvidas se, no trabalho diário das escolas, os professores tiveram sempre presente o modelo paralelo de actividades e capacidades elaborado por Halliwell; o Esquema-Tipo foi considerado o curso. Esta tendência deve ter sido encorajada pelas perguntas do exame que não punham à prova, na sua maioria, o programa de três páginas de Halliwell (1.<sup>a</sup> parte, p. 5) mas a interpretação especial que lhe foi dada no Esquema-Tipo. Talvez seja uma observação ingénua mas pensamos que poderia ter sido de outro modo. Pois como é que uma exposição tão geral poderia ser examinada a fim de ser justa para todos os candidatos fosse qual fosse a interpretação dos professores? Em todo o caso, os examinadores *tentaram* evitar ligar directamente as suas perguntas ao Esquema-Tipo publicado — embora, na prática, tivesse sido difícil. O facto é que, mesmo com a melhor vontade possível, exames públicos em massa exercem um efeito constrangente nas aproximações abertas à ciência da educação. Há uma contradição inerente entre o esquema-tipo e a sua avaliação por meio de uma exame *público*.

## 2.7. A REVISÃO

Segundo o inquérito, o Projecto de Ciência de Educação da Fundação Nuffield (Nuffield Foundation Science Teaching Project) decidiu rever a 1.<sup>a</sup> edição dos materiais. Esta revisão foi realizada pelo autor, de novo com a colaboração de E. H. Coulson e da comissão consultiva de professores. O inquérito indicou várias possibilidades de revisão dos materiais. Resumiu-se, na Tabela 7, o modo como estas levaram às maiores alterações.

## 2.8. UMA NOVA CONCEPÇÃO PARA AS PUBLICAÇÕES

As publicações foram completamente re-estruturadas, reduzindo o número de títulos de 50 para 18, a fim de facilitar a sua consulta e estudo. Estão publicadas na Longmann (Harmondsworth, England). Actualmente há três Guias para Professores, um para cada fase do curso, dos quais o Guia para Professores II (Revised Nuffield Chemistry, 1978a) é talvez o mais importante. Tem *dois* esquemas-tipos alternativos. O primeiro, Alternativa IIA, é uma revisão da 2.<sup>a</sup> Fase primitiva que se manteve para os professores que gostaram da sequência geral dos tópicos e da aproximação ao esque-

SPQ-31C

Tabela 7

Relação entre as conclusões do inquérito com vista à revisão e as maiores alterações feitas durante a revisão

| Conclusões   | Alterações  |
|--|---|
| Insucesso parcial da primeira edição do “pacote” incluindo um grande número de publicações                           | Simplificação do “pacote” e redução drástica do número de publicações para que se tornem mais fáceis de consultar   |
| Dificuldades sentidas muitas vezes pelos alunos durante a 2. <sup>a</sup> fase, especialmente no 3. <sup>o</sup> ano | Reinterpretação das principais ideias da 2. <sup>a</sup> fase, propondo-se uma outra alternativa (2. <sup>a</sup> Fase B) evitando-se o trabalho difícil no 3. <sup>o</sup> ano |
| Sinais de que a 2. <sup>a</sup> fase se torne estereotipada com o uso  |   |
| Falta de apoio ao aluno  | Produção do <b>Manual para os alunos</b><br>Cuidado no uso da linguagem, emprego de cor sempre que possível   |
| Necessidade de inculcar mais confiança nos professores e nos alunos  | Mais apoio aos alunos através de <b>Folhas de Experiências</b><br><br>Clarificação das intenções do trabalho através do emprego dos objectivos durante o curso                  |
| Dificuldade matemáticas  | Notas matemáticas no <b>Guia para os Professores II</b>   |

Para mais detalhes consultar o capítulo 5 “Background to the work of revision” *Teachers Guide I* (Revised Nuffield Chemistry, 1975).

ma primitivo. A segunda, Alternativa IIB, é uma revisão muito mais radical com uma sequência dos tópicos completamente diferente. Os professores deram um apoio enorme durante a elaboração deste novo esquema, participando em consultas detalhadas ou esboçando novas secções para verificação e publicação posteriores ou experimentando novos trabalhos nas escolas. O novo esquema da Alternativa II B foi elaborado para responder às seguintes necessidades:

- (i) evitar algumas noções difíceis durante a primeira parte da 2.<sup>a</sup> Fase, mudando alguns dos trabalhos mais difíceis; o grau de dificuldade é agora menor, sendo as ideias mais simples tratadas em primeiro lugar, passando-se gradualmente para as mais difíceis.
- (ii) dotar os alunos, que acabam o estudo da Química no final do 3.<sup>o</sup> ano, de um curso equilibrado.
- (iii) introduzir as Opções da 3.<sup>a</sup> Fase durante o 4.<sup>o</sup> ano em vez de o fazer no final do curso.
- (iv) incorporar aspectos sociais da Química nas primeiras secções da 2.<sup>a</sup> Fase. (No esquema *primitivo*, a oportunidade de tratar os aspectos sociais da Química surge principalmente no último ano do curso — v. 1.<sup>a</sup> parte, Tabela 3).

Apesar destas grandes diferenças, ambos os esquemas servem os mesmos objectivos, cobrem mais ou menos as mesmas áreas até final do curso e preparam os alunos para o mesmo exame. A seguir, apresentamos algumas das novas características do novo Guia para Professores:

- (i) o esquema da Alternativa II B contém um tratamento radicalmente novo do conceito de mole (átomograma) que adopta, tanto quanto possível, uma aproximação que exige um pensamento concreto.
- (ii) ambos os esquemas incluem algumas experiências

novas assim como muitas formas melhora as de experiências familiares, sugeridas pelos professores.

(iii) inclusão de um suplemento especial sobre estrutura atómica e ligações químicas em resposta aos muitos pedidos dos professores.

(iv) uma dificuldade comum na utilização dos guias para os professores foi a de que as referências tinham de ser feitas separadamente ao grande número de outros materiais. Isto foi ultrapassado na revisão, incluindo pontos apropriados no *Guia para Professores II* de reproduções de ilustrações publicadas noutras publicações da Química Nuffield revista.

(v) muitas sugestões para o tratamento da parte matemática da Química Nuffield (Ingle & Turner, 1981b).

As principais publicações para os alunos são:

### 1.<sup>a</sup> Fase

Folhas de Experiência I  
Folhas de Estudo

### 2.<sup>a</sup> Fase

Folhas de Experiência II  
Manual dos Alunos  
Químicos no Mundo

### 3.<sup>a</sup> Fase

10 Livretos (um para cada opção).

As *Folhas de Estudo* representam uma boa tentativa de oferecer leituras estimulantes aos jovens alunos numa



concepção tal que permite tornarem-se uma parte dos seus cadernos pessoais. São todas curtas, bem ilustradas, algumas a cores, e menos sofisticadas que os seis Livros Básicos da 1.<sup>a</sup> Fase, substituindo-os. Têm um tamanho apropriado de modo que podem ser incluídos nos ficheiros escolares dos alunos ou nos livros de exercícios escolares. Espera-se que ajudem a tornar os relatórios pessoais dos alunos atractivos e interessantes. O *Manual dos Alunos* (Revised Nuffield Chemistry, 1978b) também é uma publicação completamente nova, redigido na sua maioria por professores de escolas secundárias e destinado a ajudar os alunos durante a 2.<sup>a</sup> Fase do curso. Não é um compêndio no sentido normal da palavra mas sim um livro de consulta e uma obra de referência. Está dividido em três secções:

(i) capítulos de tópicos teóricos como a tabela periódica, a estrutura química, fórmulas e equações, que, completam, através de leituras, o trabalho prático dos alunos. De acordo com o estudo Nuffield *não* dá deliberadamente as “respostas” às experiências dos alunos no laboratório. O capítulo sobre a estrutura química foi sujeito a um exame extremamente rigoroso nas escolas e contém muitas ilustrações a cores das estruturas das substâncias químicas de um modo tri-dimensional com muita vida. Shayer (1973), que pertenceu à comissão consultiva, concluiu, durante uma reunião sobre algumas das tentativas que se têm feito para “humanizar” a ciência da educação, que, para ele, a ciência está mais perto das artes visuais do que das artes verbais. “Uma teoria científica é quase sempre uma imagem aplicada a uma situação e experimentada para ver as consequências, sendo depois comunicada nessa forma quando for usada pela primeira vez; por isso, um manual científico deveria tentar comunicar a imagem ao leitor o mais directamente possível.”

(ii) capítulos “A Indústria Química”, “O Problema Mundial da Alimentação” e “O Homem, a Química e a Sociedade”. O seu objectivo é tornar os alunos conscientes da contribuição positiva da Química no nosso modo de vida assim como levantar questões relevantes sobre a importância social da ciência.

(iii) tabelas *simples* de dados e um glossário que substituem o *Livro de Dados* da 1.<sup>a</sup> edição.

As vendas do Manual durante os três primeiros anos têm sido de tal ordem que a maioria dos alunos que acompanham a Química Nuffield usam-no também durante os últimos dois anos do curso — um desenvolvimento muito encorajador numa altura em que as escolas secundárias na Grã-Bretanha têm grande falta de verba para manuais.

*Químicos no Mundo* completa e complementa o Manual dos Alunos durante as 2.<sup>a</sup> e 3.<sup>a</sup> Fases do curso. Esta obra conserva, numa forma actualizada, algum do material mais útil dos Livros Básicos primitivos. Dá importância ao papel que cada químico famoso teve nas descobertas químicas e trata alguns aspectos interessantes da Química aplicada — especialmente os baseados no petróleo e no gás natural.

As *opções*. Decidiu-se suspender algumas das 1.<sup>as</sup> edições das Opções sobre as quais somente um número restrito de alunos fez exame. Ao mesmo tempo, foram introduzidos muitos títulos novos incluindo *Drogas e Remédios* e *Geoquímica*. Contudo, manteve-se e reviu-se a opção de *Tópicos Históricos*, embora tivesse havido pouco interesse pela 1.<sup>a</sup> edição por parte dos professores. Achou-se, porém, que era um tema de grande valor. Uma vez que poucos professores estudaram as dimensões históricas e filosóficas da ciência durante os

seus cursos universitários, será bom dar especial importância a esta área durante os cursos de reciclagem para professores.

Como já foi mencionado, a contribuição dada à revisão por professores em exercício — em especial no campo das opções — foi enorme. Estas foram redigidas e coligidas em grande parte por professores; alguns aproveitaram a oportunidade para estudar para um grau mais avançado e para receber informações de escolas sobre aspectos específicos dos seus cursos de Química. Disto resultou ter aparecido algum material novo de grande valor sobre aspectos ambientais da Química nas Opções revistas. Também digno de louvor foi o modo como os professores se envolveram em estudos práticos antecipando-se ao novo sistema de exames públicos para alunos de 16 anos que substituirão, dentro de alguns anos, os exames GCE e CSE (Massey, 1982).

## 2.9. OUTRAS INVESTIGAÇÕES SOBRE A QUÍMICA NUFFIELD

Já se mencionaram alguns projectos de investigação que foram feitos durante a revisão. Contudo, dever-se-á chamar a atenção para o facto do processo de análise contínua das publicações da Química Nuffield não ter terminado com o final da revisão. Uma análise das respostas às publicações revistas da Química Nuffield foi feita recentemente, tendo mostrado que muitos aspectos da revisão foram bem aceites pelos professores (Dawson, 1980 a&b; Dawson & Hudson, 1981). Muitos investigadores (Stevens, 1978; Williams 1979; Richardson & Boyle, 1979; Hamner, 1980) discutiram aspectos filosóficos da ciência apoiando-se na Química Nuffield e Selley (1979, 1981 a, b&c) avaliou o valor do aumento do emprego de modelos na versão revista da Química Nuffield e também (1980) verificou a compreensão dos alunos sobre átomos e moléculas. Investigou-se a linguagem na sala de aula, observando-se, em grande parte, professores que usavam materiais Nuffield (Eggleston, Galton & Jones 1976, Hacker 1976, Johnson 1977, 1982). Há uma maior consciencialização (Ingle & Turner, 1981 a) da necessidade de estudar as dificuldades na aprendizagem que os alunos sentem ao usar conhecimentos matemáticos durante os seus cursos de ciência. Os mesmos autores (1981 b) analisaram os campos matemáticos da Química Nuffield e fizeram um grande número de sugestões sobre como tratar o seu conteúdo matemático.

## 2.10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desde o início dos projectos Nuffield do nível O, tem havido mudanças fundamentais na organização do ensino secundário na Grã-Bretanha (está a passar de um sistema predominantemente selectivo para um sistema predominantemente não-selectivo). Contudo, esta mudança da organização ainda não foi acompanhada por mudanças comparáveis no currículo. Embora a ciência seja agora invariavelmente ensinada a todos os alunos de 11-13 anos, normalmente na forma de ciência geral ou integrada, tal não acontece geralmente nas idades entre os 13 e os 16 (Ingle & Jennings, 1981). Para esta idade, a maioria das escolas tem à disposição dos alunos um número de temas de ciência à escolha; nalgumas escolas, a Química Nuffield é um deles. A Química Nuffield não foi planeada para ser usada em escolas polyvalentes, sendo, no entanto, de notar que tem sido

ai usada cada vez mais, embora principalmente com alunos academicamente mais aptos do que estava destinada.

Olhando para estes dezoito anos que se passaram desde que os projectos para o nível O foram publicados, vemos que têm as suas vantagens e as suas desvantagens. Foram criticados por serem muito difíceis e muito especializados e agora é aceite por todos que os projectos curriculares não tiveram tanto impacto nas escolas como se tinha esperado. Embora exercessem uma influência considerável nos autores dos manuais e na redacção dos exames, não o fizeram numa escala que tivesse eliminado os exames Nuffield. Talvez a única mudança realmente importante tenha sido a de que todos os cursos de ciência das escolas se passaram a basear mais na prática (embora isto não signifique baseados na investigação) do que há vinte anos.

Contudo, para o autor, o aspecto de maior valor dos projectos Nuffield foi o facto de ter havido grande colaboração de pessoas de escolas, universidades, indústria e quadros examinadores. Em especial, o modo como se conseguiram reunir professores foi de muito valor para o desenvolvimento das suas capacidades pessoais e profissionais. Seria errado ser comprazente, mas, para o autor, a Química Nuffield, na sua versão revista, continua a dar um contributo significativo para a formação química na Grã-Bretanha.

#### BIBLIOGRAFIA

- Dawson, B. E. (1980a) 'Revised Nuffield Chemistry: October 1979 school survey'. *Education in Science*, 87, 33.
- Dawson, B. E. (1980b) 'Nuffield Chemistry: revised and revisited'. *Education in Chemistry*, 17, 110-112, 114.
- Dawson, B. E. & Hudson, M. J. (1981) 'Revised Nuffield Chemistry: comments from teachers', *Education in Chemistry*, 18, 44-47.
- Eggleston, J. F., Galton, M. J. & Jones, M. F. (1976) *Processes and Products of Science Teaching*, Schools Council Research Studies. London, England: Macmillan Educational.
- Hacker, R. G. (1976). An enquiry into the methods adopted by practising science teachers, unpublished M. Ed. dissertation, King's College, University of London.
- Hamner, E. R. (1980). 'A new scientific method in schools?', *Education in Chemistry*, 17, 48, 51.
- Hudson, M. J. (1976) 'Introducing the mole', *Education in Chemistry*, 13, 110, 114.
- Ingle, R. B. & Shayer, M. (1971) 'Conceptual Demands in Nuffield Chemistry', *Education in Chemistry*, 8, 182-183.
- Ingle, R. B. & Turner, A. D. (1981a) The Science Mathematics Interface: a bibliography, 30 pp July 1981, Science Education Department, University of London Institute of Education, 20 Bedford Way, London WC1H 0AL, England.
- Ingle, R. B. & Turner, A. D. (1981b) 'Mathematics and Chemistry'. *Education in Chemistry*, 18 (2), 48-51.
- Ingle, R. B. & Jennings, A. (1981) *Science in Schools: which way now?*, published jointly by the University of London Institute of Education. Heinemann Educational: London, England, (ISBN 0 85473 100 8).
- Johnson, D. J. (1977) 'How do chemistry teachers teach?'. *Education in Chemistry*, 1977, 14, 108-109.
- Johnson, D. J. (1981) 'School Chemistry Lessons: a Contextual Analysis of Verbal Teaching Style', pp 120-128 in *Chemical Education Research — Implications for Teaching*. London, England: Royal Society of Chemistry (ISBN 0 85186 449X).
- Johnstone, A. H. (1974) 'Evaluation of Chemistry Syllabuses in Scotland'. *Studies in Science Education*, 1, 21-49.
- Jones, T. E. L. (1975) Objectives in the teaching of science with particular reference to the Nuffield O-level Chemistry project, unpublished M. Ed. dissertation, Centre for Science Education, Chelsea College, University of London.
- Massey, A. J. (1982) 'Assessing 16+ chemistry: the exposure-mastery gap'. *Education in Chemistry*, 19, (5), 143-145.
- Nuffield Chemistry, (1966) *The Sample Scheme Stages I and II: the basic course*, London and Harmondsworth, Longmans Green and Penguin.
- Ormerod, M. B. & Duckworth, D. (1975) *Pupils' Attitudes to Science: a review of research*, Windsor, Berkshire, England: NFER Publishing Company.
- Pounds, J. R. (1974) School Chemistry Courses: a study of the concepts required with special reference to the mole, chemical formulae and equations, Unpublished M. Ed. dissertation, King's College, University of London.
- Revised Nuffield Chemistry (1975), *Teachers' Guide I*, London, England: Longman (All the revised publications are listed in chapter 6.)
- Revised Nuffield Chemistry (1978a), *Teachers' Guide II*, London, England: Longman.
- Revised Nuffield Chemistry (1978b), *Handbook for Pupils*, London, England: Longman.
- Richardson, M. & Boyle, C. (1979) *What is Science? — an introduction to aspects of the philosophy and sociology of science*, The Association for Science Education, 1979 (College Lane, Hatfield, Hertfordshire, England: ISBN 0 902286 55 5).
- Selley, N. J. (1979) Scientific models and theories: case studies of the practice of school science teachers, unpublished Ph. D. thesis, King's College, University of London.
- Selley, N. J. (1981a), 'Models, theories and Nuffield Chemistry', *Education in Chemistry*, 18, 169-171.
- Selley, N. J. (1981b), 'Scientific models and theories: case studies of the practice of school science teachers'. *European Journal of Science Education*, 3, 115-116.
- Selley, N. J. (1981c), 'The place of alternative models in school science', *School Science Review*, 63, (223), 252-259.
- Selley, N. J. (1982), 'Children's Understanding of Atoms and Molecules', pp. 70-78 in *Chemical Education Research — Implications for Teaching*. London, England: Royal Society of Chemistry. (ISBN 0 85186 449 X).
- Shayer, M. (1973) 'Tools for Schools', *Penrose Graphic Arts International Annual*, 66, 133-140.
- Stevens, P. (1978) 'On the Nuffield Philosophy of Science'. *Journal of Philosophy of Education*, 12, 99-111.
- Williams, G. F. (1979) 'Is Popper relevant?', *Education in Chemistry*, 16, 102.

# Computadores em Química

## Uma nova Secção Temática do Boletim

O director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Professor Moura Ramos, solicitou-nos que coordenássemos esta nova secção temática.

É um trabalho sem dúvida aliciante numa altura em que os computadores são uma ferramenta importante no ensino e na investigação em Química. Todavia é, simultaneamente, uma tarefa árdua se quisermos, como é a nossa intenção, manter um equilíbrio entre a sobrevalorização e a subvalorização do uso dos computadores no ensino e na investigação.

Neste sentido, pensamos que é fundamental dirigir esta secção temática sobretudo às *aplicações* em Química e áreas afins. De acordo com a classificação do Chemical Abstracts, sugerimos aos leitores que as suas contribuições sejam fundamentalmente nos seguintes temas:

- a) Análise de Sistemas Físico-Químicos
- b) Controlo de Processos
- c) Bioquímica e Ciência da Informação

onde as componentes pedagógica e científica se devem aliar tanto quanto possível. De facto, nem o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, nem os químicos em geral, estão certamente vocacionados para problemas específicos da Informática e Ciências da Computação, à parte, evidentemente, os aspectos que possam estar relacionados com as aplicações em Química.

Gostaríamos de sugerir aos leitores que evitassem, tanto quanto possível, a apresentação das listagens dos seus programas. Na verdade, a experiência tem mostrado que a listagem dum programa, numa linguagem de programação particular, torna a análise do algoritmo subjacente difícil e desmotivada, muitas vezes, a aplicação do método. Uma alternativa que nos parece mais aliciante é a explicação sucinta do método utilizado e a apresentação do respectivo algoritmo numa forma clara que passaremos a designar por *notação algorítmica*. A utilização desta notação, que exemplificamos no artigo seguinte: "Si-

mulação dum curva de titulação ácido fraco-base forte" (que pode ser classificado no tema a) referido anteriormente) liberta o leitor do conhecimento dum linguagem de programação particular ao mesmo tempo que torna claro o algoritmo e possibilita, muito mais facilmente, a sua codificação na linguagem que o utilizador prefira ou tenha, no momento, à sua disposição.

Tal não significa que consideremos inúteis as listagens dos programas. De facto, um dos objectivos desta secção temática é constituir uma biblioteca de programas de aplicações em Química. Neste momento, ainda não temos completamente assente qual o melhor suporte físico para essa biblioteca e quais as suas regras de utilização. No entanto, os leitores serão certamente solicitados, na devida altura, a enviarem-nos as listagens dos seus programas para que sejam arquivados e possam ser utilizados, dentro das regras estabelecidas, por todos os interessados.

Um outro objectivo desta secção temática é manter um levantamento actualizado, a nível nacional, dos meios computacionais em Química utilizados pelas Universidades e Escolas Secundárias. Tal levantamento tem o propósito de dar a conhecer aos leitores os meios computacionais de que os químicos dispõem, das suas dificuldades e ainda de despoletar esforços para que a comunidade química portuguesa possa dispor de meios computacionais de nível internacional.

Para terminar a abertura formal desta nova secção temática do Boletim, queremos sublinhar a nossa firme vontade de que a Sociedade Portuguesa de Química passe a dispor de uma secção que dinamize e apoie as aplicações dos computadores em Química e que intervenha activamente na criação de meios computacionais dignos para a comunidade científica portuguesa. Para tal contamos, desde já, com o interesse de todos os químicos portugueses.

Fernando M. S. Silva Fernandes

Departamento de Química e CECUL  
Faculdade de Ciências de Lisboa



# Simulação de uma Curva de Titulação Ácido Fraco — Base Forte

Fernando M. S. Silva Fernandes  
Leonel A. T. P. Neves  
Departamento de Química e CECUL  
Faculdade de Ciências de Lisboa

## 1. Introdução

Um dos problemas que se coloca frequentemente na vida prática dum químico é a titulação dum ácido por uma base. Para além do aparato experimental necessário para a experiência, tem de saber-se qual o indicador apropriado para detectar o ponto final da neutralização que se pretende realizar.

Este problema é importante sob o ponto de vista experimental pois a detecção visual do ponto final numa titulação, além de ser uma prática corrente, não implica os erros experimentais que à primeira vista podem ser sugeridos por estar envolvido um aspecto subjectivo [1,2].

O problema resolve-se, experimentalmente, fazendo ensaios prévios com um sistema análogo ao que se pretende analisar, detectando as variações bruscas de pH no ponto de equivalência e, então, procurando numa tabela de indicadores o mais apropriado de acordo com o seu  $pK_i$  e a sua zona de viragem [2].

O objectivo deste trabalho é mostrar que esses ensaios prévios podem ser realizados por um microcomputador sem a necessidade de os executar experimentalmente. Para tal, simula-se a curva de titulação resolvendo as equações que dão o pH numa mistura de ácido fraco e de base forte para diferentes concentrações do ácido e da base na mistura. Uma vez determinado o pH no ponto de equivalência, pesquisa-se numa tabela o indicador mais apropriado.

Pode pensar-se que uma metodologia deste género conduz a uma situação semelhante à de já não se saber, em geral, como calcular uma raiz quadrada ou um logaritmo sem a ajuda dum calculadora. Todavia, a situação é diferente, pois o problema subjacente a uma titulação e escolha de indicadores é normalmente tratado a nível teórico com suficiente detalhe. Por outro lado, a possibilidade de gerar curvas de titulação no vídeo do microcomputador, para diferentes sistemas e situações, facilitará certamente a aprendizagem.

## 2. Equações Relevantes

Vamos supor que partimos dum certo volume, VA (em  $cm^3$ ), dum solução aquosa de ácido fraco HA (o ácido acético, por exemplo) de concentração molar CA. Daqui podemos determinar o número de moles do ácido existentes no volume VA:

$$NA = VA * CA / 1000 \quad (1)$$

Pouco a pouco vamos deitando sobre o ácido um certo número de moles, NB, de base forte (o hidróxido de

sódio, por exemplo) processo que é controlado pela coordenada da titulação  $f(i)$ :

$$NB = f(i) * NA \quad (2)$$

Fazemos variar  $f(i)$  de 0 a 2 com incrementos de 0.05 o que conduzirá a uma titulação com 41 passos;  $i$  variará de 0 a 40 correspondendo o passo 20 ao ponto de equivalência. A partir de NB e da concentração molar de base, CB, pode calcular-se o volume total da base adicionado ao fim de cada passo:

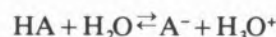
$$VB = 1000 * NB / CB \quad (3)$$

e, consequentemente, o volume total da mistura  $VT = VA + VB$ .

Daqui é imediato o cálculo das concentrações totais do ácido e da base na mistura ao fim de cada passo e supondo que ainda não reagiram:  $AT = 1000 * NA / VT$  e  $BT = 1000 * NB / VT$  respectivamente.

Como temos uma titulação com 41 passos teremos uma curva de titulação com 41 valores de pH que serão armazenados em  $pH(i)$ .

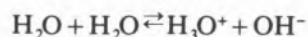
Antes do ponto de equivalência, isto é, enquanto  $0 \leq f < 1$  temos a considerar os seguintes equilíbrios:



para o qual se define a constante de acidez:

$$KA = [A^-] [H_3O^+] / [HA] \quad (4)$$

e



para o qual se define o produto iónico da água

$$KW = [H_3O^+] [OH^-] \quad (5)$$

Como a base é forte considera-se completamente ionizada e os iões  $OH^-$  dela provenientes reagem com os  $H_3O^+$  provenientes do ácido.

As espécies electricamente carregadas que existem na solução são:  $A^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  e  $Na^+$ . É fácil concluir que:

$$AT = [HA]_{eq} + [A^-]_{eq} \quad (6)$$

Por outro lado, a condição de electroneutralidade é:

$$BT + [H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq} + [OH^-]_{eq} \quad (7)$$

traduzindo o facto do número de cargas positivas ser igual ao número de cargas negativas.

As expressões (4), (5), (6) e (7) constituem as condições

do problema. A partir delas e por simples manipulação algébrica é fácil eliminar todas as concentrações  $[ ]_{eq}$ , excepto  $[H_3O^+]_{eq}$ . Tal eliminação conduz à seguinte equação cúbica (que será designada no algoritmo por APE):

$$[H_3O^+]^3 + (KA + BT) * [H_3O^+]^2 + (KA * BT - KA * AT - KW) * [H_3O^+] - KA * KW = 0 \quad (8)$$

em que  $[H_3O^+]$  é a incógnita. Todas as outras quantidades que figuram na equação são determinadas a priori.

Resolvendo esta equação para diferentes valores de AT e BT pode calcular-se o pH da mistura ao longo do processo antes do ponto de equivalência.

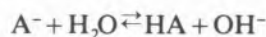
No ponto de equivalência e depois, isto é, quando  $f \geq 1$  teremos:

a) quando  $f = 1$  ( $NB = NA$ ) formam-se NA moles de sal NaA; é o ponto de equivalência.

b) quando  $f > 1$  continuarão a existir NA moles de sal e  $NB - NA$  moles de base em excesso.

As concentrações do sal e da base em excesso serão  $ST = 1000 * NA / VT$  e  $BE = 1000 * (NB - NA) / VT$  respectivamente.

O sal, totalmente ionizado, sofrerá hidrólise e a base em excesso considera-se, também, totalmente ionizada. Os equilíbrios presentes serão:



para o qual se define a constante de hidrólise:

$$KH = [HA] [OH^-] / [A^-] = KW / KA \quad (9)$$

e novamente o equilíbrio da auto-ionização da água com a respectiva constante KW.

Temos a considerar, agora, os seguintes balanços:

$$ST = [A^-]_{eq} + [HA]_{eq} \quad (10)$$

e

$$BE + ST + [H_3O^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} + [A^-]_{eq} \quad (11)$$

sendo esta última a condição de electroneutralidade.

Subtraindo membro a membro as equações anteriores obtém-se:

$$[HA]_{eq} = [OH^-]_{eq} - [H_3O^+]_{eq} - BE \quad (12)$$

As equações (9), (5), (11) e (12) constituem as condições do problema. De modo semelhante ao que se fez anteriormente é fácil eliminar entre elas todas as concentrações  $[ ]_{eq}$ , excepto  $[H_3O^+]$ , obtendo-se a seguinte equação cúbica (que será designada no algoritmo por PEDP):

$$[H_3O^+]^3 + (BE + ST + \frac{KW}{KH}) * [H_3O^+]^2 - (KW - BE * \frac{KW}{KH}) * [H_3O^+] - \frac{KW^2}{KH} = 0 \quad (13)$$

em que  $[H_3O^+]$  é a incógnita. Todas as outras quantidades são também determinadas a priori como na equação (8). Como  $KH = KW / KA$  a equação anterior pode ser rescrita na forma:

$$[H_3O^+]^3 + (BE + ST + KA) * [H_3O^+]^2 - (KW - BE * KA) * [H_3O^+] - KW * KA = 0 \quad (14)$$

Resolvendo esta equação para o valor de ST e para diferentes valores de BE pode calcular-se o pH da mistura ao longo do processo no ponto de equivalência e após o ponto de equivalência.

### 3. Método de Resolução das Equações

Embora haja métodos analíticos para resolver equações cúbicas [3] as fórmulas resolventes não são tão simples como para as equações do 2.º grau. Por outro lado, no caso das equações anteriores só estamos interessados na raiz real e positiva. Finalmente, se tivermos equações algébricas de grau igual ou superior a cinco não existem, em geral, fórmulas resolventes. É de toda a conveniência, então, que se estabeleçam métodos numéricos que nos permitam resolver equações de qualquer grau e que sejam simples de implementar num computador.

O método numérico que utilizamos para resolver as equações (8) e (13) é o método das bissecções sucessivas. Trata-se de um método sugestivo, simples de compreender e de implementar e, para o caso presente, suficiente rápido. Os leitores interessados encontrarão outros métodos, porventura mais expeditos, nas referências [4,5].

O método das bissecções sucessivas é um método iterativo que pressupõe o conhecimento prévio dum intervalo  $[X1, X2]$  onde a raiz se encontre. A determinação desse intervalo pode fazer-se, por exemplo, por estudos gráficos prévios ou, então, a partir de considerações físicas que condicionem o problema.

No caso presente, vejamos que podemos determinar um intervalo por simples considerações físicas. Assim: a) Antes do ponto de equivalência a concentração  $[H_3O^+]$  teórica mínima será 0, pois concentrações negativas não são fisicamente possíveis.

A concentração  $[H_3O^+]$  teórica máxima será  $AT + (KW)^{1/2}$  que corresponde à ionização total do ácido. Portanto:

$$X1 = 0 \quad \text{e} \quad X2 = AT + (KW)^{1/2} \quad (15)$$

No algoritmo fazemos a identificação  $X = [H_3O^+]$ .

b) No ponto de equivalência e depois é óbvio que:

$$X1 = 0 \quad \text{e} \quad X2 = 10^{-7} \quad (16)$$

Uma vez determinado o intervalo  $[X1, X2]$  calcula-se o seu ponto médio:

$$XM = (X1 + X2) / 2 \quad (17)$$

e pesquisa-se em qual dos subintervalos  $[X1, XM]$  e  $[XM, X2]$  a raiz se encontra.

Se a raiz está em  $[X1, XM]$  então o novo valor de X2 passará a ser XM e faremos  $X2 = XM$ . Senão a raiz encontra-se em  $[XM, X2]$  e o novo valor de X1 passará a

ser  $XM$  e faremos  $X1 = XM$ . O processo é então repetido.

É evidente que pela repetição deste processo podemos aproximar-nos da raiz tanto quanto quisermos porque, em cada passo, reduzimos a metade o intervalo onde a raiz se encontra. Assim, 10 passos reduzirão o intervalo por um factor de  $2^{10}$  ou seja cerca de 1000, enquanto 20 passos reduzirão o intervalo por um factor de  $2^{20}$  ou seja cerca de 1 000 000.

O processo tem necessariamente de terminar e isso é feito logo que o comprimento do intervalo  $|X1 - X2| < PE$  onde  $PE$  é um valor pré-estabelecido e que depende do erro que queiramos estabelecer para o método. No caso presente, uma boa escolha, que os leitores poderão comprovar, será  $10^{-6} - 10^{-8}$  antes do ponto de equivalência e  $10^{-11} - 10^{-14}$  no ponto de equivalência e depois.

Resta estabelecer um critério para decidir em que subintervalo a raiz se encontra após cada partição do intervalo  $[X1, X2]$ . Tal critério baseia-se no seguinte resultado da análise matemática [4]: se uma função  $f(x)$  tem uma única raiz no intervalo  $[X1, X2]$  então  $f(X1) * f(X2) < 0$ . Este resultado é intuitivo se repararmos que quando o gráfico duma função corta o eixo dos  $x$  num ponto (esse ponto será a raiz) a função muda de sinal.

Após cada partição do intervalo analisa-se o valor de  $f(X1) * f(XM)$ . Se for positivo então a raiz estará em  $[XM, X2]$  e atribui-se o valor de  $XM$  a  $X1$ . Senão a raiz estará em  $[X1, XM]$  e atribui-se  $XM$  a  $X2$ . É claro que, logicamente, deveremos considerar o caso do valor ser nulo o que corresponderá a  $XM$  ser a raiz.

No nosso caso, a função  $f$  é a função da expressão (8) que no algoritmo se designa por  $APE(X)$  ou a função das expressões (13) ou (14) que no algoritmo se designa por  $PEDP(X)$ .

Quando o processo terminar, isto é, quando  $|X1 - X2| < PE$  considera-se a raiz, que no algoritmo será designada por  $H$ , como o ponto médio do intervalo, valor que é afectado por um erro máximo de  $PE/2$ . Uma vez determinado o  $pH$  no ponto de equivalência procura-se numa tabela, com  $NIND$  indicadores, o indicador cuja zona de viragem contenha o  $pH$  do ponto de equivalência. A tabela contém os nomes dos indicadores em  $NOMEIND(i)$ , os respectivos  $pK_i$  em  $PKI(i)$  e os limites inferior e superior da zona de viragem para cada indicador em  $LI(i)$  e  $LS(i)$  respectivamente;  $i$  varia de 1 a  $NIND$ . Se  $LI(i) < pH(20) < LS(i)$  então o indicador cujo nome está em  $NOMEIND(i)$  será apropriado para a titulação considerada.

#### 4. Algoritmo

Apresentamos seguidamente o algoritmo para a simulação da curva de titulação dum ácido fraco por uma base forte e para a escolha do indicador apropriado. O algoritmo é representado em notação algorítmica [6,7]. Esta notação é um meio-termo entre uma linguagem natural (o português, por exemplo) e uma linguagem de programação particular (o BASIC ou o PASCAL, por exemplo). A sua utilização liberta o leitor do conhecimento duma linguagem de programação particular e das ambiguidades e extensão duma linguagem natural. Por outro lado, a notação algorítmica destaca a lógica subjacente no algoritmo. Dado que não se trata duma linguagem, não tem regras sintáticas rígidas e os leitores são livres de representar as operações primitivas da forma que mais lhes agrada. A única condi-

ção é que a forma escolhida seja sucinta, clara e não tenha ambiguidades. Como a notação algorítmica é suficientemente clara não faremos quaisquer considerações detalhadas sobre ela. Estamos certos que os leitores se aperceberão das suas particularidades e vantagens ao longo da leitura do algoritmo. Este é constituído por uma parte principal da qual é chamada a subrotina  $RAIZ$  que resolve as equações que referimos atrás. A subrotina e as funções encontram-se descritas após o algoritmo principal.

A codificação do algoritmo numa linguagem de programação particular, conduzindo ao programa, é um passo rotineiro que nada tem a ver com a lógica subjacente, mas apenas com as regras sintáticas da linguagem escolhida.

Posto isto, passemos ao algoritmo. Tudo o que se encontra entre chavetas são apenas comentários.

#### ALGORITMO PRINCIPAL

```
{Leitura do número e tabela de indicadores}.
Ler NIND
Para i variando de 1 a NIND repetir
    |
    | Ler NOMEIND (i), PKI(i), LI(i), LS(i)
    |
{Leitura de variáveis}
Ler VA, CA, CB, KA, PE
KW ← 1.0 E-14
NA ← VA * CA / 1000
Escrever VA, CA, CB, KA, KW, PE

{Antes do ponto de equivalência}
Para i variando de 0 a 19 repetir
    |
    | f(i) ← i * 5 / 100
    | NB ← f(i) * NA
    | VB ← 1000 * NB / CB
    | VT ← VA + VB
    | AT ← 1000 * NA / VT
    | BT ← 1000 * NB / VT
    | {Parâmetros de subrotina RAIZ}
    | X1 ← 0
    | X2 ← AT + √KW
    |
    | BAND ← 0 {BAND = 0 indica função APE (X);
    |           BAND = 1 a função PEDP(X)}
    |
    | CHAMAR SUBROTINA RAIZ
    | Escrever AT, BT, H, ERRO, f(i), pH(i)
```

{Ponto de equivalência e depois}

Ler PE
 Para i variando de 20 a 40 repetir

```
f(i) ← i * 5 / 100
NB ← f(i) * NA
VB ← 1000 * NB / CB
VT ← VA + VB
ST ← 1000 * NA / VT
BE ← 1000 * (NB - NA) / VT
{Parâmetros de subrotina RAIZ}
X1 ← 0
X2 ← 1.0 E-7
BAND ← 1
```

CHAMAR SUBROTINA RAIZ

Escrever ST, BE, H, ERRO, f(i), pH(i)

{Representação Gráfica dos valores Calculados}

Para i variando de 0 a 40 repetir

PONTO (f(i) \* FH, pH(i) \* FV)

{PONTO é uma rotina gráfica que escreve um pixel no ponto (x,y) do vídeo: FH e FV são os factores de escala}

{Escolha do Indicador}

SENT ← 0 {Se SENT permanecer com o valor 0 não há indicador que sirva}

Para i variando de 1 a NIND repetir

Se (LI (i) < pH (20) < LS (i) então

Escrever NOMEIND(i), PKI(i), LI(i), LS(i),  
pH(20)  
SENT ← 1

Se SENT = 0 então

Escrever "A lista dos indicadores não contém um indicador apropriado para a titulação"

FIM DO ALGORITMO PRINCIPAL

SUBROTINA RAIZ

Se BAND = 0 então

FX1 ← APE (X1)  
FX2 ← APE (X2)

Senão

FX1 ← PEDP (X1)  
FX2 ← PEDP (X2)

Se FX1 \* FX2 ≥ 0 então

Se FX1 \* FX2 = 0 então

Se FX1 = 0 então

H ← X1

Senão

H ← X2

Senão

Escrever "Erro nos limites"

Parar

Senão

Enquanto |X1 - X2| > PE repetir

XM ← (X1 + X2) / 2

Se BAND = 0 então

FX1 ← APE(X1)  
FXM ← APE(XM)

Senão

FX1 ← PEDP (X1)  
FXM ← PEDP (XM)

Se FXM ≠ 0 então

Se FXM \* FX1 > 0 então

X1 ← XM

Senão

X2 ← XM

Senão

X1 ← XM

X2 ← XM

H ← (X1 + X2) / 2

ERRO ← PE / 2

pH(i) ← Log<sub>10</sub>(H)

RETORNO

FUNÇÃO APE (X)

$$APE \leftarrow X * X * X + (KA + BT) * X * X + (KA * BT - KA * AT - KW) * X - KA * KW$$

FUNÇÃO PEDP (X)

$$PEDP \leftarrow X * X * X + (BE + ST + KA) * X * X - (KW - BE * KA) * X - KA * KW$$

Muitos microcomputadores com capacidade gráfica têm como primitiva, uma rotina semelhante à rotina PONTO do nosso algoritmo, bastando invocá-la no programa. Essa invocação é feita normalmente através da instrução PLOT (x,y). Contudo, se um microcomputador com capacidade gráfica não tiver, como primitiva, uma rotina semelhante a PONTO terá certamente outras primitivas gráficas a partir das quais o utilizador poderá construir uma rotina PONTO.

Queremos sublinhar que um algoritmo traduz um padrão de comportamento sem referência a um processador particular. Um programa, no entanto, tem especificações detalhadas com respeito a um processador lógico particular. Isto significa que os leitores que pretendam codificar o algoritmo anterior devem estar alertados para o facto de certos microcomputadores não aceitarem, por exemplo, variáveis indexadas com mais de um símbolo para os seus identificadores. No nosso algoritmo os valores de pH ao longo do processo são armazenados em pH(i). Alguns microcomputadores não aceitam este identificador pelo facto de ter dois símbolos. Nesse caso pode, por exemplo, substituir-se pH(i) por p(i).



Por outro lado, as primitivas:

Se (condição) então

| acção 1

Senão

| acção 2

e

Enquanto (condição) repetir

| acção

que utilizámos ao longo do algoritmo podem não ter correspondentes directos em algumas linguagens de programação. De facto, as estruturas IF/THEN/ELSE e WHILE não existem ainda em todas as versões das linguagens de alto nível. Todavia é possível construir estruturas semelhantes com as instruções IF/THEN e GOTO as quais existem em todas as linguagens mais comuns. Mas isto são problemas sintáticos das linguagens de programação que podem ser facilmente resolvidos com o manual da linguagem utilizada e se tivermos, à partida, um algoritmo representado numa notação algorítmica clara.

## 5. Resultados

Na tabela 1 apresentamos alguns dos resultados de simulação duma neutralização de 50 cm<sup>3</sup> de uma solução aquosa de ácido acético 0.1 M por uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0.1 M.

Tabela 1

Resultados da Simulação de uma Titulação de Ácido Acético 0.1 M com Hidróxido de Sódio 0.1 M

| f    | pH    |
|------|-------|
| 0    | 2.87  |
| 0.1  | 3.79  |
| 0.2  | 4.13  |
| 0.3  | 4.36  |
| 0.4  | 4.56  |
| 0.5  | 4.73  |
| 0.6  | 4.91  |
| 0.7  | 5.10  |
| 0.8  | 5.33  |
| 0.9  | 5.67  |
| 1.0  | 8.75  |
| 1.1  | 11.76 |
| 1.2  | 12.05 |
| 1.3  | 12.20 |
| 1.4  | 12.32 |
| 1.5  | 12.39 |
| 1.6  | 12.41 |
| 1.7  | 12.50 |
| 1.8  | 12.54 |
| 1.95 | 12.59 |

Para o processo antes do ponto de equivalência assumimos um erro de iteração de 10<sup>-8</sup> o que implicou cerca de 20 iterações por passo; no ponto de equivalência, e depois, assumimos um erro de 10<sup>-14</sup> o que implicou cerca de 40 iterações por passo. No total, foram realizadas cerca de 1200 iterações.

O tempo de execução depende evidentemente do microcomputador e da linguagem utilizados. Codificando o algoritmo anterior em BASIC, o respectivo programa executado num microcomputador de pequeno porte (o

ZX Spectrum, por exemplo) consumirá cerca de 15 min para construir a curva de titulação, desenhá-la e escolher o indicador. Num microcomputador de 16 bits (o ai - M16 ou o QL, por exemplo) o tempo será substancialmente reduzido, em particular, se a codificação do algoritmo for feita em PASCAL: 2 min quando muito. Na Fig. 1 representa-se a cópia da curva de titulação desenhada no vídeo. O indicador escolhido foi a fenolftaleína como era de esperar.

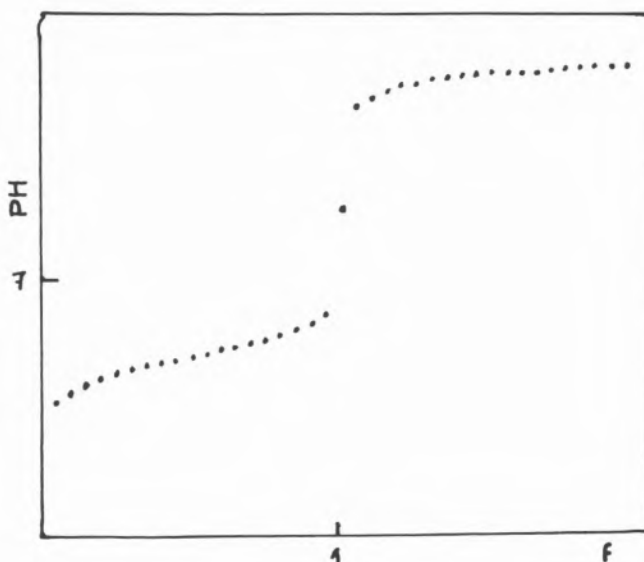


Fig. 1  
Curva de uma Titulação Simulada do Ácido Acético 0.1 M com Hidróxido de Sódio 0.1 M

## 6. Conclusões

Os resultados obtidos mostram que é perfeitamente exequível utilizar um microcomputador para delinear uma titulação e escolher o indicador apropriado. Os erros envolvidos são comparáveis, ou mesmo inferiores, aos erros experimentais.

A única aproximação envolvida nas equações que utilizámos é a introdução de concentrações em vez de actividades. Tal aproximação, que é perfeitamente justificável se as concentrações forem suficientemente baixas pode, no entanto, ser facilmente remediada se as condições do problema o exigirem.

Por outro lado o algoritmo apresentado contempla apenas o caso de ácidos e bases monofuncionais. A sua adaptação ao caso geral de ácidos e bases polifuncionais não é difícil e deixamos essa adaptação ao critério dos leitores.

O uso da notação algorítmica parece-nos bastante importante pois facilita a compreensão do método e a codificação do algoritmo.

Finalmente, manifestamos aos leitores a nossa disponibilidade para o esclarecimento de quaisquer dúvidas que possam surgir na leitura deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. "University Chemistry", B. Mahan, 3.<sup>a</sup> Edição, Addison-Wesley, 1975.
2. "Equilíbrio Químico e Reações de Oxi-Redução", Fernando Fernandes, Emilia Carvalho e Helena Mendonça, Escólar Editora, 1982.
3. "Mathematical Techniques in Chemistry", J. P. Dence; John Wiley e Sons, 1975.
4. "Elementary Numerical Analysis", Conte e de Boor; McGraw-Hill, 2.<sup>a</sup> Edição, 1972.
5. "Numerical Methods in Chemistry", K. Jeffrey Johnson, Marcel Dekker, Inc., 1980.
6. "An Introduction to Data Structures with Applications", J. P. Tremblay e P. Sorenson, 2.<sup>a</sup> Edição, McGraw-Hill, 1984.
7. "Introduction a la Programmation Structurée", Micro-Systems, 117, Maio-Junho, 1982.

## Os Livros

### Teaching School Chemistry UNESCO

A edição recente de "Teaching School Chemistry", com 392 páginas, surgiu na sequência de trabalhos cuja produção foi estimulada pelo Comité para o Ensino da Química da IUPAC, sob o patrocínio da UNESCO. Este comité e esta organização estão interessados em produzir materiais para a melhoria do ensino da ciência; foi feita simultaneamente edição do livro em francês e em espanhol.

Como é usual em publicações desta natureza, existe uma cooperação de diferentes regiões e países do Mundo. Os títulos das oito secções e os autores respectivos são os seguintes:

- The changing face of chemistry, por J.A. Campbell (Estados Unidos).
- Curriculum innovation in school chemistry, por A.M. Ranaweera (Ceilão) e R.B. Ingle (Reino Unido).
- Some methods in teaching chemistry: case studies, por A. Kornhauser (Jugoslávia).
- Practical work and technology in chemical education: three aspects, por D.J. Waddington (Reino Unido), M.H. Gardner (Estados Unidos) e J.W. Moore (Estados Unidos).
- Assessment, por J.C. Mathews (Reino Unido).
- Education and the training of teachers, por A. Bogatski (União Soviética), D. Cròs (França) e J.N. Lazonby (Reino Unido).
- Current research in chemical education, por P.J. Fensham (Austrália).
- The future, por M.H. Gardner (Estados Unidos).

Cada uma das secções é precedida de um resumo, que constitui uma introdução útil. Em duas das secções as referências bibliográficas são comentadas, o que se traduz num elemento auxiliar ao texto.

Mariana P. B. A. Pereira  
Departamento de Educação, FCUL

### Actas da 7.<sup>a</sup> Conferência Internacional de Química Educacional IUPAC e UNESCO

Cerca de dois anos após a 7.<sup>a</sup> Conferência Internacional de Química Educacional, em Montpellier, em Agosto de 1983, surgem publicadas as actas da conferência realizada sob a égide da IUPAC, do Comité Nacional Francês de Química e em colaboração com a UNESCO. O tema escolhido para a conferência foi "Química, Educação e Sociedade", que foi tratado de

várias formas. As actas (em francês e em inglês) constituem uma compilação do texto das conferências plenárias, dos resumos dos grupos de trabalho, seminários e encontros informais, cobrindo um largo espectro desde as fronteiras da investigação em Química, às implicações em Química dos grandes problemas da nossa sociedade, passando pelos problemas do ensino, da educação e da investigação pedagógica aos níveis secundário e universitário.

Os títulos das conferências plenárias e respectivos conferencistas estão a seguir indicados:

- Que Química ensinaremos amanhã e para que sociedade — Jacques Bénard.
- Uma encruzilhada na história humana: um desafio para a universidade — Pierre Crabbé.
- Desenvolvendo novas perspectivas em Química Educacional — Richard Kempa.
- Química e Educação: que investigações? — perspectivas e realidades — Roger Viovy.
- Poupar energia e matéria-prima: um desafio para a humanidade — Klaus Weissermel.
- Química: a enfeitada do ensino francês — Françoise Tambuté.
- Colocando a Química no seu lugar: a relevância social da Química Educacional — John Holman.
- A Química e o aleatório — Ilya Prigogine.

As actas incluem ainda as questões postas aos conferencistas e as respostas dadas.

Os temas dos grupos de trabalho foram os seguintes: Materiais audiovisuais para o ensino; Ensino assistido por computador; Ensino experimental da Química no ensino terciário; Ensino experimental da Química no ensino secundário; Material de baixo custo para o ensino terciário; Material de baixo custo para o ensino secundário; Segurança; Química e energia; Química e recursos naturais; Química e ambiente; Química, agricultura e alimentação; Química e saúde; Química e indústria; Formação dos professores do secundário; Formação dos professores do terciário; Metodologia da elaboração de programas; Avaliação; Investigação sobre Química Educacional; Química e o grande público; Publicações.

Os títulos dos seminários são os seguintes:

Tentativas integradas do ensino da Química ao nível universitário; Papel da química teórica e especialmente da química quântica no currículo, em particular no caso dos países em desenvolvimento; Análise introdutória da relação entre "Química Educacional" e "desenvolvimento cerebral" — princípio do ensino psicológico; G.N. Lewis e a teoria do octeto; Ciência para o consumidor.

Os encontros informais versaram os seguintes temas: Exposição "A Química no quotidiano"; Química, educação e sociedade em relação a um país em desenvolvimento como o Bangladesh; Alguns aspectos da relação Indústria-Universidade de sete países árabes; Encontro de professores do ensino secundário; Reuniões sobre as Olimpíadas Internacionais de Química.

As actas contêm também uma tabela de pesos atômicos com quatro algarismos significativos e, a terminar, D.J. Waddington, presidente do Comité para o Ensino da IUPAC, apresenta algumas considerações relativas ao trabalho a desenvolver por este Comité.

Mariana P. B. A. Pereira  
Dep. de Educação, FCUL

### Maximum Concentrations at the Workplace and Biological Tolerance Values for Working Materials

DFG, Verlag Chemie (1984) 80 pp.  
ISBN 3-527-27332-8 DM 23.-/\$10.75

Esta brochura, actualizada anualmente, contém uma lista, por compostos, de concentrações máximas admissíveis no local de trabalho. Contém ainda listas de todos os compostos comprovadamente cancerígenos e daqueles sob os quais há fortes suspeitas de o serem. Refere também aspectos de saúde relativos a poeiras e estabelece parâmetros para o seu controle. Tem uma secção sobre materiais especiais, tais como peróxidos, gasolinas e produtos de pirólise. Por fim, é apresentada uma lista de limites de tolerância biológica, relativa a compostos cuja absorção ou ingestão é frequente.

Todos os parâmetros apresentados são acompanhados de definição.

Os pedidos devem ser dirigidos a VCH, P.O. Box 1260/1280, D-6940 Weinheim, FRG.

### Light, Chemical Change and Life: a Source Book in Photochemistry edição de J. D. Coyle, R. R. Mill e D. R. Roberts The Open University Press, 1982

O objectivo deste livro foi o de condensar, num só volume, diversos temas que se encontram dispersos em várias disciplinas da ciência e da tecnologia.

Não se trata de um livro de texto, mas sim de uma colecção de pequenos artigos escritos especialmente para alunos universitários e com o objectivo de complementar os temas básicos da fotoquímica.

São abordados temas de algum modo ligados à tecnologia, tais como Energia Solar, fotopolimerização, fotoquímica de compostos de alto valor acrescentado, fotoquímica em larga escala, côr, fotoquímica da atmosfera, etc...

Se bem que não possa ser usado exclusivamente como texto base de uma cadeira de fotoquímica, uma vez que não aborda os fundamentos desta ciência, é um livro indispensável nas aplicações e um bom auxiliar para o não especialista que procure informar-se dos aspectos fotoquímicos com importância tecnológica. Neste trabalho colaboraram investigadores da Royal Institution de Londres e da Universidade de Southampton, com particular destaque para o Prémio Nobel George Porter.

Fernando Pina





# boletim

SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUÍMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

**Para as suas inserções publicitárias** escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º 1000 LISBOA, ou telefone para 57 26 16 ext 266 (Eng.ª Matilde Marques)

## NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

## PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

### Página interior (só preto)

|                    |            |
|--------------------|------------|
| 1/8 de página..... | 5 000\$00  |
| 1/4 de página..... | 7 000\$00  |
| 1/2 página.....    | 10 000\$00 |
| 1 página.....      | 15 000\$00 |

### Capa 3 (a duas cores)

|                    |            |
|--------------------|------------|
| 1/8 de página..... | 7 000\$00  |
| 1/4 de página..... | 10 000\$00 |
| 1/2 página.....    | 15 000\$00 |
| 1 página.....      | 25 000\$00 |

|                                    |                   |
|------------------------------------|-------------------|
| <b>Capa 4 (a duas cores) .....</b> | <b>35 000\$00</b> |
|------------------------------------|-------------------|

