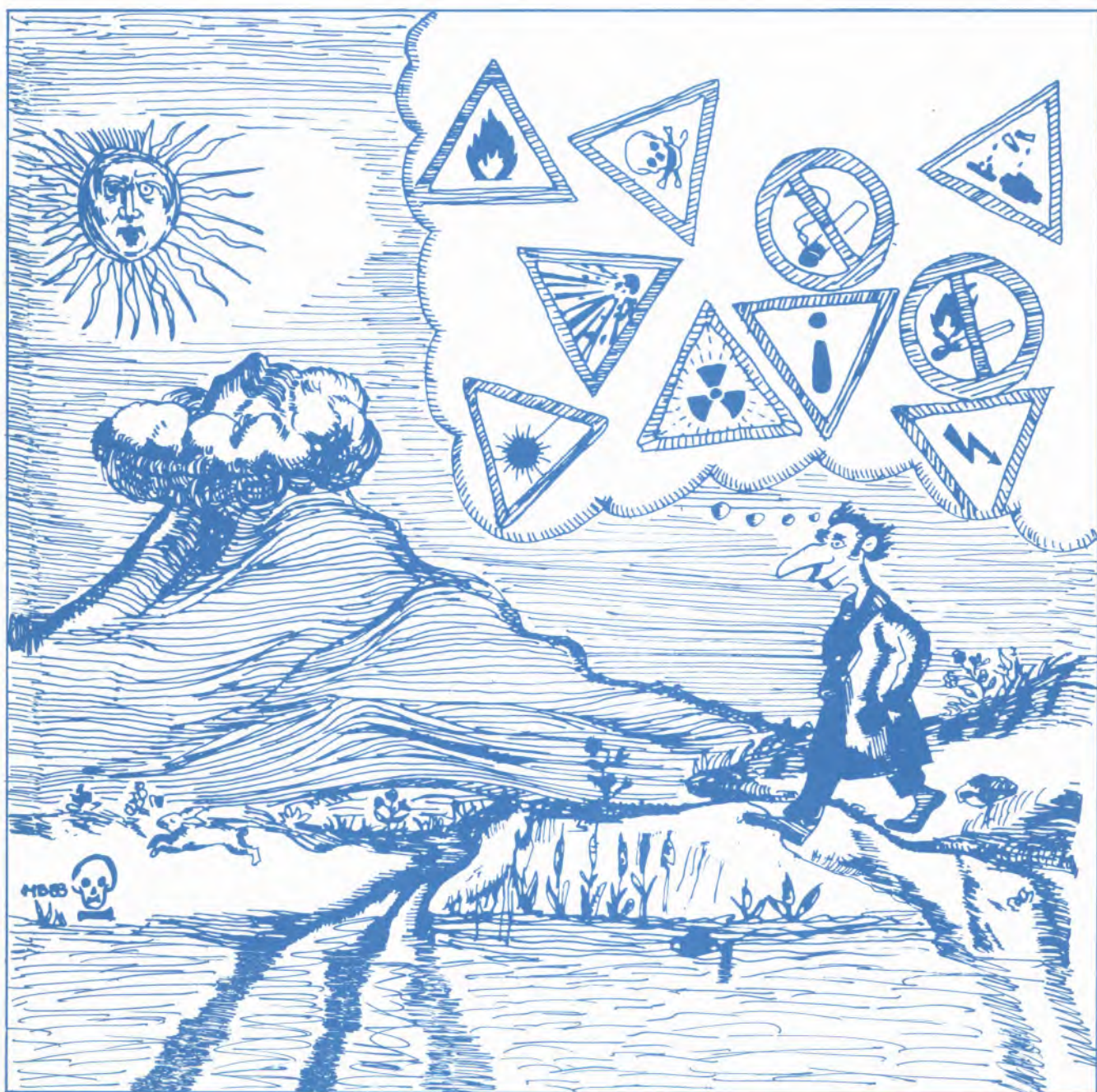


boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • Nº 39 (Série II) • Março 1990



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **A. Romão Dias**
 Vice-Presidente — **J. Luís Figueiredo**
 Secretário-Geral — **C. Nieto Castro**
 Secretários-Gerais Adjuntos
 — **Luísa Maria Abrantes** e **Fernando Jorge Pina**
 Tesoureiro — **Luís Paulo Rebelo**

Conselho Fiscal

Presidente — **Vitor Lobo**
 Vice-Presidente — **Inês Florêncio**
 Relator — **António Palavra**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Maria Alzira Ferreira**
 1.º Secretário — **Maria Teresa Barros**
 2.º Secretário — **João Rui Guedes de Carvalho**

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

Presidente — **João Cabral**
 1.º Secretário — **Raul Barroca**
 2.º Secretário — **José Luis 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. Geraudes**
 Vogal — **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente — **Ana Lobo**
 1.º Secretário — **Filomena Camões**
 2.º Secretário — **Maria da Graça Correia**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Romão Dias**
 Secretário — **José Costa Reis**
 Vogal — **Maria Helena Pereira**

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:

RAQUEL GONÇALVES (FCL)

Directores Adjuntos:

ANA SIMÕES (INIC)
 ANTÓNIO CALADO (FFL)
 LÍDIA ALBUQUERQUE (FCL)
 MANUEL GIL (EDP)

Redacção e Administração

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

(Horário de expediente:

de 2.ª a 6.ª-feira, das 9 às 13 e das 14 às 17 horas)

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Informações, actualidade

Filomena Martins (FCL)

Educação em Química

Elisa Maia (FCL)
 Isabel Pinheiro Martins (Univ. Aveiro)

Química e Indústria

António Gonçalves da Silva (SONADEL)
 João Moura Bordado (HOECHST)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)
 Joaquim Moura Ramos (IST)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (FFL)

Computadores em Química

Fernandó Fernandes (FCL)
 Filomena Freitas (FCL)

História da Química

António Amorim Costa (Univ. Coimbra)
 António Manuel Nunes dos Santos (Univ. Nova Lisboa)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

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

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

EXECUÇÃO GRÁFICA — FNAC · Gráfica, SA
 Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39 — 1000 Lisboa
 Telef. 68 77 28 · 69 09 54 · Telefax 69 09 61

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 39 (Série II) • Março 1990

SUMÁRIO

• Informações, actualidade	3
• Todos os Géneros de Afinidades, <i>Pierre Laszlo</i>	9
• Objectivos do Ensino da Física/Química nos Ensinos Básico e Secundário – 1 – perspectivas dos professores sobre a sua relevância, <i>A. Cachapuz, I. Malaquias, I. P. Martins, Marília F. Thomaz e N. Vasconcelos</i>	11
• A Constante de Rydberg – um século de refinamento, <i>A. M. Amorim da Costa</i>	17
• Novos Valores das Constantes Físicas Fundamentais, <i>José Rodrigues Ribeiro e Ana Paula Silva Correia</i>	23
• Potenciais de Junção Líquida, <i>Maria José Ferreira Rebelo</i>	25
• As Consequências da Distribuição Aleatória da Energia, <i>Duarte Costa Pereira</i>	31
• Taxonomia – um algoritmo simples para a classificação de resultados, <i>António João de Carvalho da Cruz</i>	37
• Introdução à Cromatografia de Líquidos (HPLC), <i>Rafael Berbert Chust</i>	43
• Planear para Segurança na Aula de Química – 1, <i>Anselmo Martins Elias e Maria Elisabeth Elias</i>	55
• Ensino da Química e Segurança, <i>Maria João Marcelo Curto</i>	57
• O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, <i>Raquel Gonçalves</i>	59
• Novos Materiais	65
• Crítica de Livros	67
• Congressos e Conferências	71

BIBLIOTECA DE PROGRAMAS

A secção temática **COMPUTADORES EM QUÍMICA** está a organizar uma **BIBLIOTECA DE PROGRAMAS**.

Os programas (em disquetes de 5.25") poderão ser adquiridos mediante o envio de um cheque de 500\$00 (para pagamento da disquete e portes de Correio) dirigido à Sociedade Portuguesa de Química.

PROGRAMAS DISPONÍVEIS:

- 1 — Simulação de uma Curva de Titulação
Ácido Fraco — Base Forte
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1985, **22**, 67)
- 2 — Determinação Computacional da Temperatura Crítica Superior de Solução de uma Mistura Líquida Binária
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1988, **34**, 19)
- 3 — Determinação Computacional de Funções Termodinâmicas de Activação a partir da Equação de Everett e Wynne-Jones
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1988, **34**, 19)
- 4 — Um Programa de Cálculo do Modelo de Hückel em Microcomputador
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1986, **33**, 26; dispomos de versões para os micros Apple IIe e Apple IIc e encontra-se já em preparação uma versão destinada a ser utilizada com MS-DOS)

Informações, actualidade *

Aditivos para plásticos e segurança nos aeroportos

Os chefes da segurança de aeroportos, tendo já investido grandes quantias de dinheiro na compra de novos equipamentos para a detecção de bombas, temem agora que os terroristas usem armas de plástico para iludir os aparelhos de verificação de bagagens. A detecção seria muito mais fácil se fosse possível fazer aparecer os plásticos comuns nas imagens de R-X.

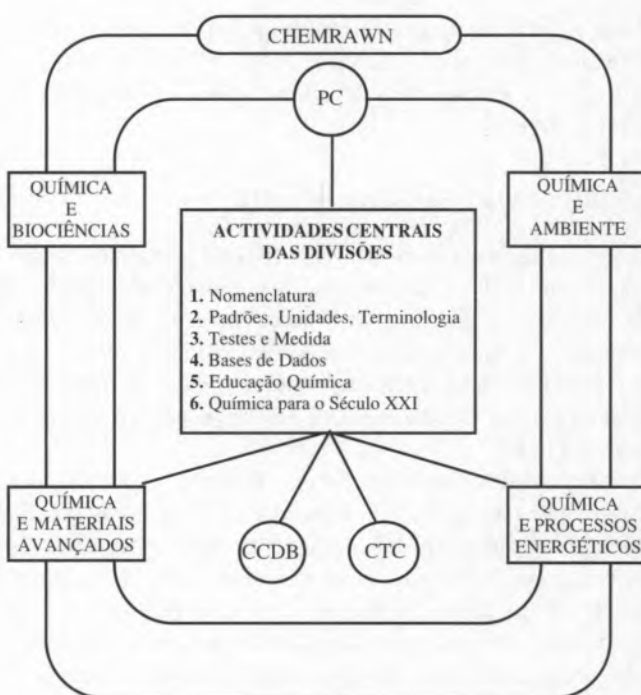
Um grupo de investigadores americanos chefiados pelo Prof. Johannes Smid descobriu recentemente que o trifenilbismuto é um excelente aditivo contrastante em plásticos comuns - mistura-se completamente com muitos plásticos comerciais, incluindo o poliestireno, os polidienos, os poliácridatos e o PVC, e mesmo numa percentagem de adição de apenas 7%, aumenta significativamente a sua opacidade à radiação X. Outras características importantes são a estabilidade em relação ao calor, a insolubilidade em água e não ser carcinogénico.

Para além das aplicações no campo da segurança, as resinas radio-opacas serão também importantes para os médicos que têm que lidar com crianças que tenham engolido brinquedos de plástico e a Associação Dentária Americana recomenda mesmo a inclusão destes aditivos em dentaduras e outras próteses orais para a prevenção da sua ingestão acidental.

Adaptado de «Chemistry in Britain», 25, 8, Ag. 1989

Assembleia Geral da IUPAC

A 35ª Assembleia Geral da IUPAC teve lugar em Lund, na Suécia, em Agosto passado e contou com a participação de mais de 700 cientistas de mais de 40 países. Um dos principais tópicos em discussão foi a reestruturação da União: actualmente a IUPAC tem uma estrutura vertical que inclui 8 divisões/secções organizadas por temas; na reestruturação proposta cada divisão e respectivas comissões continuará com as suas actividades centrais, para além de, a um nível horizontal, se ligar a programas inter-divisionais dirigidos para temas mais específicos como o ambiente, os materiais avançados e, possivelmente, biociências/biotecnologia. A União retém, contudo, os seus Comités permanentes, como por exemplo o Comité sobre Investigação Química Aplicada às Necessidades Mundiais (CHEMRAWN), o Comité sobre Indústria Química (COCI), o Comité sobre Bases de Dados Químicos (CCDB) e o Comité sobre o Ensino da Química, etc. (ver figura).



O primeiro programa orientado para um tópico específico - Química e Ambiente - já está a ser elaborado.

A 7ª Conferência CHEMRAWN será dedicada à Química Atmosférica e terá lugar em Baltimore, Maryland, EUA, em Maio de 1991. O Comité CHEMRAWN anunciou também os seus planos para uma segunda conferência mundial sobre química e provisão alimentar no mundo, bem como uma conferência subsidiada pela USSR e a Polónia sobre problemas ecológicos relacionados com os desperdícios industriais. Os preparativos para o 1º atelier IUPAC sobre Segurança na Produção Química, a realizar em Basel, Suíça, em Setembro de 1990, pelo Comité COCI, estão também em fase avançada.

Um outro ponto alto da AG foi o anúncio pela Divisão da Química Inorgânica da publicação de uma nova edição da «Nomenclatura de Química Inorgânica» (parte 1). A parte 2 está ainda em preparação.

Por seu turno, o CCDB testou em Lund uma versão de base de dados das recomendações da IUPAC que têm aparecido no jornal oficial, «Pure and Applied Chemistry», nos últimos 30 anos. O CCDB reuniu-se além disso com várias Comis-

* Colaboram neste número Cristina Ventura, Filomena Freitas, Filomena Martins e Ruben Leitão.

sões para discutir outras possíveis bases de dados para dados químicos, como por exemplo, dados de condutância e de solubilidade, constantes de estabilidade e propriedades termodinâmicas de elementos. Foi ainda assinado um contrato entre a Blackwell Scientific Publications e a IUPAC para distribuição da primeira base de dados IUPAC para computadores PC, dados sobre entalpias de vaporização de compostos orgânicos. Mais detalhes sobre a AG serão publicados na revista da IUPAC «Chemistry International».

Acresça-se, ainda, que o número de filiados é neste momento cerca de 7900 provenientes de 80 países e que se espera que este número aumente para 10000 antes da próxima AG, a realizar na RFA em Agosto de 1991.

A presidência da IUPAC ficou desta feita a cargo do Prof. Yves Jeannin (França) que veio substituir Valentin Koptuyug (URSS) e a vice-presidência pertence agora ao Prof. Allen J. Bard (USA).

Expulsão de cálculos biliares

O éter metil-ter-butílico (MTBE), um dos compostos oxigenados combustíveis que substitui actualmente os compostos de chumbo na gasolina, está actualmente a ser utilizado numa área totalmente distinta. Alguns médicos verificaram que o MTBE actua como solvente dos cálculos biliares e pode constituir uma alternativa à intervenção cirúrgica da vesícula biliar.

O tratamento consiste em fazer passar pequenas quantidades do solvente na vesícula, numa média de cinco horas por dia durante um a três dias. Estão a ser realizados testes em seres humanos por investigadores dos Estados Unidos na clínica Mayo, em Rochester, Minnesota, e na Itália na policlínica de Roma sob o patrocínio da Ecofuel. Os primeiros resultados são encorajadores, na medida em que são concordantes com as pretensões de que os cálculos biliares possam ser totalmente dissolvidos.

Extraído de «Chemistry in Britain», 975, Out. 1989

Uma nova edição da tabela periódica preparada pela Elsevier

A nova tabela periódica embora clássica na apresentação surge com um grande número de novidades. Em primeiro lugar, segue as sugestões da IUPAC relativamente à numeração de 1 a 18 para as colunas, colocando os gases raros na coluna 18, e quanto à adopção de símbolos com 3 letras e à denominação dos elementos muito pesados com base no seu número atómico a partir de $Z=104$ (por ex., o elemento 104 é designado por unilquadium e o respectivo símbolo é Unq). As massas atómicas são dadas com os valores mais precisos conhecidos até ao momento, havendo casos com seis algarismos depois da vírgula. Para além disso apresenta um condensado de informação a todos os níveis espectacular e arrumado de uma forma simples e muito atractiva. Por exemplo, ao lado de cada elemento encontra-se o nome de quem o descobriu e a data da descoberta, o que reflecte uma preocupação salutar com o aspecto histórico. Outro tipo de preocupação é a apresentação de um grande número de propriedades de forma periódica sempre que isso traz algo de novo. A somar às informações habituais sobre as propriedades

físicas dos elementos e sobre os respectivos isótopos, encontram-se outras de carácter mais geral sobre a sua abundância na crosta terrestre, a quantidade que o Homem deve absorver diariamente, o preço, a produção anual, as reservas e os perigos eventuais (radioactividade, inflamabilidade, toxicidade). A tudo isto deve ainda acrescentar-se a existência de uma tabela das unidades de base do Sistema Internacional, com os prefixos multiplicativos utilizados e as principais conversões para outras unidades usuais ou de uso corrente noutros países.

Para obter esta classificação periódica contactar a Elsevier, Science Publishers, P.O. box 330, 1000 AH Amsterdam, Holanda.

Adaptado de «Actualité Chimique», 2, XVIII, Mar-Ab, 1989

Pintura pré-histórica

Os «artistas» que ornamentaram as grutas de Lascaux, Altamira ou Niaux há 15000 anos, usaram corantes minerais como óxidos de ferro e de magnésio e, de acordo com estudos recentes, tinham «receitas» para preparar esses corantes (D. Buisson e col., Bull. Soc. Pré-hist. Fran., 86, 183, 1989). Análises de objectos provenientes da gruta de La Vache, mostraram que a hematite (mineral de ferro) ou o óxido de magnésio utilizados foram misturados com mica negra (biotite) finamente dividida. Este componente serve de suporte ao corante que assim é fixado, não sendo alterada a cor do pigmento.

Foram ainda detectadas outras misturas, sendo outras vezes os óxidos de ferro usados puros, quando a «arte» e o «tom» assim o exigiam.

E dar-se-ia o caso de cada «artista» ou grupo pré-histórico possuir a sua receita, como os ateliers de pintura no Renascimento?

Se a hipótese se confirmar, há que reanalisar todos os objectos pré-históricos na esperança de determinar se «grupos de artistas» frequentavam os mesmos lugares e qual poderá ter sido a extensão geográfica de um «atelier».

Adaptado de «La Recherche», Jan. 1990

A Electroforese na electrónica

A Electroforese, uma técnica de separação cada vez mais popular, está agora a ser utilizada também para... juntar coisas. Cientistas da empresa americana Sandia, do Novo México, descobriram que esta técnica, na qual partículas carregadas migram em solução sob a acção de um campo eléctrico, pode ser aplicada para a deposição de camadas extremamente finas sobre superfícies metálicas, a baixo preço e com elevado rendimento.

O sistema é já usado para ultrapassar problemas com novos materiais em electrónica. A Sandia produz novos interruptores de alta tecnologia para a investigação de feixes de partículas, utilizando para isso uma folha de metal amorfo denominado Metglas. Este material é necessário para os enrolamentos das bobinas de indução, pois pelo facto de ser amorfo origina menos perdas de potência. A folha tem que ser enrolada de forma extremamente compactada, com uma pequena película de um polímero (Milar), tendo-se verificado, entretanto, que as microarestas resultantes do fabrico do

Metglas rasgam a película polimérica produzindo curto-circuitos entre as várias secções metálicas. Os investigadores da Sandia descobriram, então, que podiam aplicar revestimentos muito finos de um polímero estireno-acrílico sobre o Metglas utilizando a electroforese, conseguindo desta forma um número muito pequeno de picos, o que permitiu aumentar a tensão de «quebra» dos indutores para 6000 V, ou seja, uma melhoria de 240% em relação à folha metálica não revestida. Após a obtenção destes resultados a Sandia fabricou já uma máquina que permite revestir uma película metálica de 5 cm de largura e várias dezenas de metros de comprimento, e tenciona agora construir uma outra que permita obter revestimentos com vários quilómetros de comprimento.

Adaptado de «Chemistry in Britain», 25, 8, Ag. 1989

O fim da chuva ácida

Os fumos produzidos pelas centrais térmicas, com libertação de grandes quantidades de SO₂ para a atmosfera, são fortemente responsáveis pelas chuvas ácidas.

A descoberta do Dr. L. Hakka, do centro técnico - UNION CARBIDE do CANADA LIMITÉE -, Montréal-Est, permitirá extrair 95% do SO₂ dos fumos libertados pelas centrais térmicas diminuindo em simultâneo as perdas de energia para o exterior.

Actualmente, nas centrais térmicas a dessulfurização faz-se por meio da reacção entre o carbonato de cálcio e o dióxido de enxofre. Este método embora sendo eficaz (recolhe cerca de 90% do óxido) produz, no entanto, resíduos sulfurosos.

O novo método - CANSOLV - efectua a dessulfurização por meio da lavagem dos fumos num solvente (uma amina aquosa) com propriedades absorventes.

O novo procedimento baseado na reversibilidade da reacção produz resíduos mínimos (cerca de 1% dos do método anterior), sendo o solvente reutilizável «indefinidamente».

Adaptado de «Science et Vie», Jan. 1990

Mecânica Quântica revisitada

Desde o nascimento da Mecânica Quântica, há mais de 50 anos, que os físicos se esforçam para encontrar experiências que validem as previsões daquela teoria.

Recentemente o teórico S. Weinberg, sugeriu que a célebre equação de onda de Schrödinger poderia ser reescrita sob uma forma mais geral (S. Weinberg, Phys. Rev. Lett., 62, 485, 1989). A alteração fica a dever-se aos efeitos sobre os níveis de energia.

Na mecânica quântica «tradicional» as posições dos níveis de energia são características intrínsecas ao átomo do elemento em causa. Com as correcções propostas por Weinberg para a equação, o nível de energia desloca-se conforme o estado em que se encontre o átomo.

O fenómeno foi estudado determinando-se (por interacção de ondas laser e ondas de radiofrequência) a frequência de uma transição entre dois níveis do ião berílio. Esta frequência, proporcional à diferença de energia entre os níveis de transição, foi medida depois de colocado o ião em diferentes tipos de «estados».

O grupo de experimentadores, usando métodos desenvolvidos por H. Dehmelt, determinou que o deslocamento de

energia seria da ordem de 2.10⁻²⁰ eV para o berílio, limite tranquilizante - por enquanto - para a «nossa» mecânica quântica.

Adaptado de «La Recherche», Jan. 1990

A influência da cafeína

Verificou-se que as fortes dores de cabeça que surgiam em alguns doentes após uma operação, não eram mais do que o sintoma de ausência de droga - a cafeína. Este efeito secundário, até agora atribuído aos anestésicos em geral, é um sintoma clássico de alguém que se encontra na fase de sensação desagradável provocada pelo afastamento repentino daquela substância.

A relação entre as dores de cabeça pós-operatórias e o afastamento da cafeína, foi estabelecida depois de se verificar que os doentes são obrigados a jejuar antes de serem anestesiados, o que bem pode causar dor de cabeça em pessoas que normalmente consomem café ou chá.

Com base num estudo em que se controlou o consumo de cafeína pelos doentes na semana pré-operatória, constatou-se, a partir de um inquérito à cerca dos efeitos pós-operatórios, a existência de uma correlação entre a quantidade de cafeína consumida e a frequência das dores de cabeça.

Estas conclusões poderão ter implicações mais profundas nos estudos clínicos e de investigação que envolvam o jejum pré-operatório.

Adaptado de «Chemistry in Britain», 975, Out. 1989

Captura e destruição do ácido cianídrico em fase gasosa

Embora em fase aquosa a destruição do ácido cianídrico, por exemplo através da oxidação pela água oxigenada, seja um processo já vulgarizado, a sua captura e destruição dos vapores é um assunto bastante mais delicado, apresentando a lavagem com uma solução alcalina de soda cáustica diversas dificuldades técnicas para além de conduzir sempre ao cianeto de sódio.

Uma forma de ultrapassar o problema parece ser a lavagem dos gases de escape com uma solução aquosa contendo formol, que se transforma quantitativamente em gliconitrilo, sendo a reacção completa mesmo no caso de vapores ácidos. O gliconitrilo pode, por seu turno, ser transformado por adição de H₂O₂ em ácido glicólico que é facilmente biodegradável. Por outro lado, aquele composto hidrolisa-se lentamente em fase gasosa.

Adaptado de «Actualité Chimique», 2, XVI, Mar.-Ab. 1989

Terá Van Gogh desenvolvido um desejo ardente por terpenos?

Vários bioquímicos têm sugerido que o comportamento errático do artista que o conduziu à mutilação de uma orelha, a comer alguns dos seus quadros e, eventualmente, ao suicídio, estava relacionado com o vício dos terpenos, provavelmente devido ao facto de Van Gogh beber absinto, bebida que contém «thujone». O pintor tinha também aparentemente grandes desejos de pineno e cânfora.

Adaptado de «Ed. in Chemistry», 26, 4, Julho 1989



No número de Setembro de 1989 do Boletim da SPQ a IUPAC foi notícia. Com efeito a Sociedade Portuguesa de Química passou a ser um Centro Nacional para a distribuição das recomendações provisórias da IUPAC e os químicos portugueses passaram a poder tornar-se sócios desta instituição através da SPQ. Mas as instituições são dirigidas por homens cujas caras é sempre curioso conhecer...

Da esquerda para a direita, Valentin Koptuyug, presidente da IUPAC à data, Shô Itô, membro do Comité Executivo do mesmo organismo e Nieto de Castro, Secretário Geral da SPQ, numa divertida «pose» nos arredores de Sintra em Abril do ano passado.

Teia de aranha – material do futuro?

Investigadores da armada americana têm estudado a teia da aranha como material de alta «performance». Assim, constataram que os fios tecidos pela espécie «Nephila Clavipes» oferecem maior resistência à ruptura que as fibras usadas no fabrico de asas de avião.

Os aracnídeos secretam 6 a 8 tipos de fios cujas propriedades variam com a função a que se destinam. As forças de adesão, a elasticidade e a resistência ao alongamento, diferem se o fio é concebido para a captura da presa ou para a teia.

Investigadores da Universidade Britânica de Oxford mostraram que o fio de captura pode alongar-se até 4 vezes o seu comprimento inicial. Já a resistência é máxima para a «linha da vida» (o fio pelo qual se prende a aranha quando «cai» da teia).

Os investigadores esperam ainda melhorar estas «performances» com recurso a manipulações genéticas do sistema produtivo destes fios.

Um estudo mais profundo da estrutura dos fios da teia pode igualmente levar os investigadores à síntese de novos materiais.

Mas para os resultados finais não pode haver urgências: cada aranha com a sua calma, produz apenas entre 5 a 10 mg de fibra por teia.

Adaptado de «La Recherche», Jan. 1990

Microcalorimetria de solução

Como é sabido, as técnicas calorimétricas são um instrumento importante para o estudo das interacções entre solutos e solventes. I. Wadsö, professor na Universidade de Lund na Suécia, referiu numa palestra recente proferida na Universi-

dade de Surrey, que o seu laboratório tem estado envolvido na medida de entalpias de solução de compostos orgânicos simples em água e a diferentes temperaturas e que os resultados deste trabalho têm particular interesse no estudo das propriedades termodinâmicas de sistemas bioquímicos. Nos últimos anos o trabalho tem-se centrado no estudo da hidratação hidrofóbica e têm sido desenvolvidos microcalorímetros para dissolução de gases, líquidos e sólidos ligeiramente solúveis. Os diferentes microcalorímetros de solução foram agora incorporados num sistema modular onde os diferentes vasos são todos modificações de vasos de microtitulação.

Adaptado de «Chemistry International», 11, 4, 1989

Comité de Química das Comunidades Europeias

A SPQ recebeu do Comité de Química das Comunidades Europeias uma cópia do trabalho «Ciência Química e Tecnologia: necessidades para os anos 90» para informação e divulgação interna e em todos os organismos nacionais ligados à investigação em Química. O trabalho foi também enviado ao Vice Director Geral da DGXII da Comissão Europeia e espera-se que seja uma fonte de informação útil, quer para a Comissão quer para os Comités associados, aquando da revisão dos programas comunitários nesta área. Atente-se ao seguinte extracto:

«Os produtos de natureza química são um dos campos em que as Comunidades lideram, mesmo à frente dos Estados Unidos e do Japão. A importância crescente da alta tecnologia vai exercer cada vez maior pressão na indústria química, já que aspectos como os relacionados com materiais avançados, a biotecnologia e os fármacos, estão intimamente ligados a esta ciência. Por outro lado, os problemas ambientais e a praga da poluição só serão resolvidos através da química. Este crescimento está a manifestar-se numa altura em que a química está ameaçada por um declínio no número de estudantes inscritos, uma má imagem e um apoio relativamente deficiente à investigação. Se o ímpeto actual na investigação desaparecer, as Comunidades terão ou de importar inovações dos EUA ou do Japão, ou então a indústria acabará por entrar em colapso. Três outros argumentos podem ser apresentados para aumentar o apoio à investigação química:

(i) o conhecimento químico forma a base da investigação aplicada em variadíssimas indústrias, químicas e não químicas, e cerca de 70% do total da produção industrial nos países da CEE depende da ciência e tecnologias químicas.

(ii) a ciência ultrapassa as fronteiras da CEE e a investigação universitária num país estimulará os desenvolvimentos industriais noutro.

(iii) a investigação em áreas da química em que os países comunitários são relativamente fortes comparados com os EUA e o Japão, trará um lucro significativo».

O documento define ainda, com pormenor, as áreas prioritárias para investigação e desenvolvimento por parte da indústria química europeia, no pressuposto de que a investigação académica, não só nas áreas de interface como nas de investigação fundamental subjacente, estará sempre por detrás do desenvolvimento industrial. As áreas referidas são as seguintes:

- a) materiais avançados
 - polímeros e compósitos
 - cerâmicas e vidros
 - metais e metais em pó
 - adesivos e revestimentos
 - materiais ópticos e electrónicos
- b) moléculas biologicamente activas
 - design e síntese molecular
 - métodos biológicos
 - controlo de reacções biológicas
- c) física química de sistemas complexos
- d) ambiente
- e) investigação de fundo com largas aplicações

- investigação analítica
- catálise
- química de colóides aplicada
- reacções no estado sólido
- técnicas de separação

Acresça-se que o Comité de Química das Comunidades Europeias foi criado em 1973 para dar pareceres, actuando de uma forma consultiva ou representativa, relativamente a matérias respeitantes à ciência e prática da química nos Estados Membros, em particular na sua relação com as instituições da Europa Comunitária.

Este trabalho, que devia merecer uma análise cuidada de cada um de nós, encontra-se na SPQ para consulta.

SVANTE AUGUST ARRHENIUS (1859-1927)



Arrhenius nasceu em Vik, perto de Uppsala, na Suécia, e começou as suas investigações em Estocolmo sobre conductividades electrolíticas tendo como director o físico Eric Edlund (1819-1888). A sua tese de Ph. D., apresentada na Universidade de Uppsala em 1884 foi considerada de fraco nível. Nos cinco anos seguintes trabalhou intensamente com Friedrich Ostwald (1853-1932), Friedrich Kohlrausch (1840-1910), Ludwig Boltzmann (1844-1906) e Jacobus van't Hoff (1852-1911).

Após leccionar Química-Física na Universidade de Uppsala, foi nomeado professor de Física na Technical High School, em Estocolmo, em 1895. Desde 1905 até à data da sua morte, foi director de Química-Física no Instituto Nobel em Estocolmo. Recebeu o Prémio Nobel da Química em 1903.

A sua colaboração com Ostwald e van't Hoff levou-o a formular, em 1887, a sua teoria da dissociação electrolítica, a qual foi progressivamente ganhando aceitação devido ao apoio daqueles cientistas.

Arrhenius trabalhou em vários campos, incluindo imunoquímica, cosmologia, origem da vida e causas do período glaciário; ele atribuía as modificações climáticas à absorção de radiação pelo dióxido de carbono na atmosfera.

A sua interpretação, em 1889, de uma das equações para o estudo do efeito da temperatura na velocidade das reacções, anteriormente proposta por van't Hoff, conduziu a que, a partir daí, fosse conhecida pela designação de «equação de Arrhenius».

12^o ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA

COIMBRA

19-24 NOVEMBRO

O 12^o Encontro Nacional de Química realiza-se em Coimbra de 19-24 de Novembro de 1990.

A Sociedade Portuguesa de Química associa-se assim às Comemorações dos 700 anos da Universidade Portuguesa e dos 200 anos da Química em Coimbra.

Áreas: Química e Ambiente
Química-Física
Química Inorgânica
Química Industrial
Química Orgânica

Informações: Professor António Rocha Gonçalves
Departamento de Química, FCT
Universidade de Coimbra
3000 COIMBRA

A 1^a Circular será enviada aos sócios da SPQ em Março de 1990

Todos os Géneros de Afinidades *

Pierre Laszlo ^a

A Química e a Psicologia estão muito próximas uma da outra embora frequentemente se ignorem. Têm, no entanto, uma história em parte comum de que existem vestígios no vocabulário, até mesmo em certos conceitos, tais como os de complexo, de sublimação ou de inconsciente recalcado [1]. No momento em que a neuroquímica se empenha arduamente na análise dos processos mentais com a força nova que lhe advém de descobertas recentes – sobretudo endorfinas e encefalinas – talvez não seja despropositado voltarmos-nos para uma época, não demasiado longínqua, em que a Psicologia e a Química experimentavam um verdadeiro fascínio mútuo.

Desta longa história de empréstimos recíprocos, isolemos um termo – a afinidade – e um momento – fim do século XVIII, princípios do século XIX. Até ao século XII perdurou um primeiro significado, o da palavra latina *affinitas*, com o sentido de vizinhança. Depois tendeu-se para o significado de «parentesco por aliança», que subsistia ainda no início do século XIX, sob a pena de Chateaubriand [2]. Entretanto, constituiu-se um terceiro sentido, mais abstracto: segundo Condillac, a afinidade é também «uma grande relação de semelhança entre duas coisas». O exemplo que apresenta [3] no seu «Dicionário de Sinónimos» é espirituoso: «os sinónimos têm afinidade».

Abro aqui um parêntesis. Lavoisier, um dos génios da Química, foi fortemente influenciado precisamente pela filosofia de Condillac. Assim o diz, explicitamente, no seu *Discours préliminaire ao Traité élémentaire de Chimie* [4]. A leitura deste texto admirável surpreende-nos pela modernidade do seu conteúdo, a que nós chamaríamos epistemologia pura. Duas ideias fundamentais parecem ressaltar: por um lado, a importância de uma denominação precisa, coerente e não contraditória («nós só pensamos com o auxílio das palavras; as linguagens são verdadeiros métodos analíticos; [...] a arte de raciocinar reduz-se a uma linguagem bem feita») [4]; por outro, a analogia entre o esforço do investigador e os processos de aprendizagem na criança («Do mesmo modo que na criança a ideia é um efeito da sensação, ou seja que a sensação faz nascer a ideia, também para aquele que começa a dedicar-se ao estudo das ciências físicas, as ideias não devem ser senão uma consequência, um seguimento imediato, de uma experiência ou de uma observação») [4]. Voltando à afinidade, ainda que todos os livros de Química da época tivessem as suas tabelas de afinidades, Lavoisier priva-se desta facilidade: «Esta lei rigorosa, da qual não consegui libertar-me, de nada concluir para além do que as experiências apresentam e de jamais suprir o silêncio dos factos, não me permitiu compreender nesta obra a parte da

química talvez mais susceptível de se tornar um dia uma ciência exacta: aquela que trata das afinidades químicas ou atracções electivas» [4].

Este termo parece ter sido introduzido na sua forma latina *De attractionibus electivis* em 1784 pelo sueco Torbern Olof Bergman, e traduzido a partir do ano seguinte para alemão, na forma *Wahlverwandtschaften*.

Constitui o título de um romance de Goethe assaz rico e singular, *Les Affinités Électives* [5], publicado em 1809, relato do que chamaríamos uma dupla decomposição em consequência da confrontação de dois casais.

Goethe apresenta-o nestes termos: «Parece que as investigações em Física que o autor levou a cabo há muito tempo lhe sugeriram este título singular. Ele pôde bem observar que, nas ciências da natureza, se usam muito frequentemente analogias de ordem ética para reaproximar de nós e trazer para o círculo dos conhecimentos humanos o que deles tem estado fortemente afastado; e é assim que a propósito de um conflito moral ele quis reconduzir às suas origens espirituais uma parábola química, tanto mais que existe uma só natureza» [5].

O esquema químico do romance de Goethe não terá sido utilizado para melhor mascarar os inúmeros elementos autobiográficos? Como ele dirá a Eckermann [5], não houve uma linha deste romance que eu não tenha vivido, mas transposto para a pessoa do escritor.

As poucas notas que se seguem não saberiam fazer justiça à incrível abundância dos aspectos e dos temas focados neste romance. Quase sob a forma de uma peça de teatro, ele encaixa também uma novela, bem como um conjunto de máximas morais no diário íntimo da personagem central, Odile. O esquema da intriga é habilmente construído por uma sucessão inopinada de episódios surpreendentes e pelo relevo dado aos diferentes ofícios e ciências da época, com uma clara predilecção pela botânica, a horticultura e a arte dos jardins.

São os temas químicos que nos interessam em primeiro lugar. Além do tema fundamental, analogia entre a paixão amorosa e uma reacção química irreversível, existem, talvez, outros temas mais profundos.

O papel principal da afinidade química não é tanto o de efectuar uma ligação, como o pedreiro junta as pedras, mas sim o de mostrar que as afinidades não se tornam interessantes a não ser quando determinam separações [...]. Este aspecto era mesmo um título de honra característico dos químicos: chamava-se-lhes *separadores* ou *analistas*.

A analogia entre os procedimentos que permitem ao químico isolar e caracterizar um metal, a começar pelo ouro, e os

* Traduzido por Filomena Martins, com o acordo do Prof. Pierre Laszlo, de "Toutes sortes d'affinités", *Nouv. J. Chim.*, 2, 5, 435 (1978)

^a Laboratoire de Chimie, École Polytechnique, 91127 Palaiseau Codex, França

critérios que permitem ao filósofo estar seguro de formular um pensamento claro, distinto, adequado, intuitivo, do fenómeno estudado [6], foi um lugar comum nos séculos XVII e XVIII.

Uma das personagens das *Affinités Électives* de Goethe chama-se Mittler (=intermediário). Verdadeiro catalisador, a sua presença precipita os acontecimentos que, todavia, não determina de modo algum. Este simples facto incita-nos a debruçarmo-nos igualmente sobre os nomes das outras personagens.

Neste romance os protagonistas do casal «impossível», Odile e Édouard, estão sujeitos a enxaquecas que se poderiam classificar como enantioméricas, à esquerda para Odile, à direita para Édouard, ou seja OE para as iniciais (ver adiante). Esta relação de espelho, que para um psicólogo evocaria o narcisismo, contrasta com a verdadeira identidade, quase uma geminação, entre os dois heróis masculinos: Édouard e o capitão têm em comum o mesmo nome próprio, Othon, e o mesmo tipo de existência, que faz alternar a guerra e as suas destruições, com um retiro tranquilo numa propriedade campestre onde passam o tempo a fazer construções e arranjos. A relação entre as duas mulheres, Odile e Charlotte, é fortemente polarizada. Por exemplo, e para voltar às enxaquecas de Odile, elas sucedem-se aos passeios a locais onde o sub-solo contém minerais. A personagem Odile tem uma clara conotação mineral: enquanto que, na mão de Charlotte um pêndulo colocado por cima de amostras metálicas fica perfeitamente imóvel, ele descreve figuras geométricas, círculo, elipse ou linha recta, em função do metal excitador, quando Odile se presta por sua vez à experiência.

Inversamente, Charlotte experimenta terror em relação às substâncias minerais, enquanto que Odile receia sobretudo a água: aí afogará o seu duplo, o filho de Édouard e Charlotte (reaparição do tema narcisista, tanto mais que Odile mantém um diário). O capitão, pelo contrário, está completamente à vontade no elemento líquido, e salva um rapaz de se afogar – afogam-se muito em *Les Affinités Électives*.

Além destes temas, cuja natureza interessa a um químico, existem outros aspectos curiosos neste livro. É assim que Goethe impõe um corte entre a linguagem falada, que é própria da sociedade, considerada como temível e em relação à qual convém manter distância, na tranquilidade e no silêncio de um retiro doméstico [7]; e a escrita, pela qual ele experimenta uma fascinação total.

Édouard e Odile têm escritas idênticas. O monograma do primeiro – ou antes o seu diagrama, uma vez que ele tem uma natureza dual – isto é, OE (Othon Édouard), entrelaça os respectivos nomes próprios. Não terá, porventura, escapado ao leitor que se trata também do ditongo central do nome de Goethe. Este parece-me ser igualmente evocado por assonância nos dois nomes próprios, Othon e Otilie (Odile em alemão), acentuando assim a tonalidade autobiográfica e narcisista da obra. E também OE como em Oedipe*, evidentemente.

Uma assonância próxima sugere-me ainda outra conjectura: que Otilie-Odile seja uma transposição de Atalanta. Esta, desprezada por seu pai, tinha jurado não pertencer a nenhum homem que não a tivesse batido em corrida. E reconhecemos o seu estratagema quando, prestes a ser alcançada pelo seu pretendente, deixava cair uma a uma, para que ele perdesse tempo a apanhá-las, as três maçãs de ouro do jardim das Hespérides.

Em apoio disto, surge o episódio narrado por Odile da queda da maçã de ouro da bengala de Carlos I de Inglaterra; e também, depois de Édouard, marcado pelos sofrimentos da guerra, a apanhar e se lhe juntar, ela deixar cair à água, ao atravessar o lago em direcção aos plátanos – quase um anagrama de Atalanta – dois objectos que segurava na mão esquerda, do mesmo lado das suas enxaquecas: o livro que lia ao sol poente que dourava a sua face e os seus ombros, e o filho de Édouard e Charlotte, iluminado da mesma maneira.

Com este texto pretendi excitar a curiosidade dos leitores e talvez o desejo de fazerem as suas próprias explorações. A nossa ciência, a Química, deriva da Alquimia. Não é, todavia, a única: a Alquimia era também uma ascese e um método de purificação interior que influenciaram a Psicologia e, mais tarde, a Psicanálise. O caso da afinidade ilustra, na minha opinião, o quanto a história das ciências é indissociável da história das ideias e das mentalidades.



Retrato de Goethe por Von Kugelgen

Johann Wolfgang Goethe (1749-1832) nasceu em Frankfurt, na Alemanha; conjuntamente com Schiller, constitui o principal vulto do Romantismo alemão, as suas obras literárias focalizam as contradições entre o indivíduo e a sociedade. As suas primeiras produções grangearam-lhe a amizade do duque de Weimar com quem viajou pela Europa; mais tarde, Goethe foi seu ministro de Estado. Escritor de uma grande elegância de estilo e poderosa imaginação, Goethe foi também um cientista de valor. De entre as suas obras salientam-se: «Werther» (1774), «Ifigénia em Táuris» (1787), «Tasso» (1789), «Tentativa de Explicação da Metamorfose das Plantas» (1790), «Reinecke Fuchs» (1794), «Wilhelm Meister» (1795), «Fausto» (1808), «As Afinidades Electivas» (1809), «A Teoria das Cores» (1810) e «Minha Vida, Poesia e Verdade» (1811).

Referências

- [1] P. Laszlo, «Intelligence totale, idéologies totalitaires», E.R.I.S. (Boletim do G.E.R.S.L.P.), 4, 1-17 (1977)
- [2] O. Bloch e W. von Wartburg, «Dictionnaire Etymologique de la Langue Française», Presses Universitaires de France, Paris, 6ª Edição (1975)
- [3] Condillac, «Dictionnaire des Synonymes», Obras filosóficas G. LeRoy, ed. Presses Universitaires de France, Paris (1951)
- [4] M. Lavoisier, «Traité élémentaire de Chimie», 2ª edição, Cuchet, Paris (1973)
- [5] Goethe, «Romans», Traduções e Notas de B. Groethuysen, P. du Colombier e B. Briod, Biblioteca da Pleiade, Gallimard, Paris (1954)
- [6] Leibniz, «Reflections on Knowledge, Truth and Ideas (1684)», em «Monadology and Other Philosophical Essays», P. e A. M. Schrecker, trad., The Bobbs-Merrill Company, Indianapolis (1965)
- [7] B. Welter, «The Cult of True Womanhood», 1820-1860, American Quarterly, XVIII (Verão, 1966), 151-174

*Alusão a Édipo (em francês, Oedipe) e ao complexo de Édipo.

Objectivos do Ensino da Física/Química nos Ensinos Básico e Secundário – 1

– perspectivas dos professores sobre a sua relevância

A. Cachapuz^a
I. Malaquias^a
I. P. Martins^a
Marília F. Thomaz^a
N. Vasconcelos^a

Resumo

O estudo* investiga a relevância atribuída por 472 professores de Física/Química (3º ciclo do ensino básico e ensino secundário) a um conjunto de objectivos gerais definidos tendo em conta recentes propostas de investigação em Didáctica das Ciências.

A configuração e tendências actuais dessa relevância são analisadas em função do nível de ensino e perfil profissional dos docentes inquiridos. A análise dos resultados sugere:

i) Uma valorização diferencial dos objectivos propostos, sendo a relevância atribuída às categorias «conteúdos», «processos» e «atitudes» claramente superior a objectivos mais inovadores. Esta tendência manifesta-se quer no ensino básico quer no ensino secundário.

ii) De um modo geral, a profissionalização (essencialmente, estágio clássico de um ano e Licenciaturas em Ensino) parece ter induzido percepções positivas em relação aos objectivos propostos ainda que de um modo diferente nos dois níveis de ensino.

iii) Os objectivos mais tradicionais são geralmente mais valorizados em ambos os níveis de ensino qualquer que seja o número de anos de serviço dos professores.

São discutidas implicações destes resultados tendo em vista a formação (inicial e contínua) de professores de Física/Química e apresentadas propostas de estratégias de intervenção.

Inovação e Ensino da Física/Química

De acordo com McMurray [1] a implementação com sucesso de novas perspectivas educacionais, que impliquem uma mudança de comportamento dos professores, depende do reconhecimento por parte destes da relativa validade dessas perspectivas. Assim, e sendo os professores os agentes privilegiados de qualquer processo de inovação educacional, parece difícil que esta possa ser eficaz se não for precedida do estudo de possíveis desajustamentos entre

as perspectivas actuais dos professores e as que se pretendam implementar.

No caso do ensino da Física/Química (FQ) a nível do 3º ciclo do ensino básico (EB) e ensino secundário (ES), e admitindo que é possível operacionalizar novas perspectivas de ensino (pelo menos uma parte substancial) em termos de objectivos de ensino (OE), uma estratégia possível para identificar esses desajustamentos é inquirir os professores sobre o seu posicionamento em relação à relevância de um conjunto de OE definidos tendo em conta recentes trabalhos de investigação em Didáctica das Ciências, em particular, da Física e da Química (F/Q).

Esta metodologia, cuja maior virtude assenta na possibilidade de fundamentar decisões sobre o ensino da Física/Química em dados de investigação, tem naturalmente limitações. Na verdade, definir objectivos gerais de ensino é sempre uma tarefa complexa já que nem sempre é fácil a sua justificação e fundamentação. Com efeito, pretender definir hoje o que deverá ser ensinado tendo em vista preparar cidadãos para o mercado de trabalho cinco ou dez anos depois, é tentar de algum modo prever o futuro, um projecto no qual Marcel Risi [2] aconselha a que se seja modesto. É aliás paradigmático o exemplo referido por este autor em que um grupo de eminentes cientistas americanos entrevistados nos anos 30 sobre o futuro do desenvolvimento científico e tecnológico, não foi capaz de prever, por exemplo, a propulsão por jacto, a explosão da electrónica e sua miniaturização ou a energia nuclear, precisamente três invenções/descobertas que mudaram a nossa maneira de viver em poucos anos.

Em termos metodológicos, o modo como se implementou o modelo de trabalho envolveu duas fases logicamente articuladas:

- i) definição e validação de um conjunto de objectivos de ensino da Física/Química;
- ii) construção de um questionário e sua administração aos professores de Física e Química de modo a obter um «espectro» actual sobre o seu posicionamento em relação à relevância dos objectivos propostos.

Tal posicionamento deve ter em conta a natureza do perfil profissional dos docentes e, da sua análise, poder-se-ão extrair indicações úteis sobre a valorização que os professores de F/Q dão aos objectivos propostos (independente-

* Este estudo insere-se no projecto de investigação «O Ensino e a Aprendizagem da Física e da Química: análise da situação actual no ensino secundário e propostas para o futuro face aos novos desafios científico-tecnológicos», subsidiado pelo Instituto Nacional de Investigação Científica, Contrato nº 85/CEX/3.

^a Grupo INEA/FQ, Universidade de Aveiro.

mente de os seus alunos os conseguirem ou não atingir nas suas aulas*.

Neste contexto, podem-se definir como objectivos específicos deste estudo:

a) Investigar a configuração e tendências actuais da relevância atribuída pelos professores de F/Q de diferentes níveis de ensino (EB/ES) a um conjunto de objectivos do ensino da F/Q.

b) Identificar eventuais articulações de a) com o perfil profissional dos docentes, nomeadamente serem ou não professores profissionalizados e experiência profissional.

Embora respostas a estas questões não permitam por si só alterar o ensino actual da F/Q nas nossas escolas, é nossa convicção que poderão contribuir para delinear estratégias de formação (inicial e contínua) tendo em vista a modernização desse ensino.

Método

Objectivos e sua fundamentação

A construção de uma lista de 10 objectivos (definidos em termos do aluno) (Quadro 1), foi um processo moroso e complexo envolvendo a consulta de numerosos trabalhos de investigação, [3 a 8], nomeadamente, e reflexão conjunta com um painel de nove professores do ensino secundário e superior de reconhecida competência profissional nas áreas disciplinares em estudo. Tal painel teve funções de validação da lista de objectivos apresentada.

Os objectivos apresentados reflectem aspectos considerados como muito importantes, quer no ensino básico quer no ensino secundário, embora se considere que se lhes possa dar um diferente ênfase nesses dois níveis de ensino.

Tal lista não pretende ser a única válida mas reflecte e sistematiza os aspectos mais salientes na altura identificados pelos autores. Pela sua generalidade, os objectivos propostos não devem ser confundidos com metas específicas de ensino eventualmente a explicitar para cada uma das duas componentes disciplinares.

Embora alguns dos objectivos, casos de I («conteúdos»), B, C («processos») e J («atitudes»), não sejam propriamente novos, eles foram considerados não só pela sua importância mas também pelo facto de em relação a eles ser desconhecida qual a relevância atribuída pelos professores portugueses.

O objectivo D («natureza da ciência») reflecte posições epistemológicas de índole racionalista que se entende deverem estar subjacentes ao ensino da F/Q. Em articulação com esta perspectiva foi também definido o objectivo E («ideias intuitivas»)** destacando a importância de perspectivas construtivistas sobre o processo de ensino/aprendizagem da F/Q.

* Um segundo estudo «Objectivos do ensino da Física/Química nos ensinos Básico e Secundário (Parte II): perspectivas dos professores sobre a sua consecução», está na sua fase final. Nele se investigam as percepções dos professores relativamente à consecução dos objectivos que consideram relevantes e as razões das dificuldades encontradas nessa consecução.

** O uso de diferentes expressões alternativas a «ideias intuitivas», embora epistemologicamente incoerentes [9], teve simplesmente em vista facilitar a sua melhor compreensão pelos inquiridos.

QUADRO 1

Objectivos apresentados aos professores

Objectivo	Descrição
A	Conhecer alguns aspectos essenciais da história da Física e da Química.
B	Desenvolver capacidades de pesquisa adequadas à aquisição e desenvolvimento de um espírito científico (por ex.º, espírito crítico, de observação, de cooperação, elaboração de hipóteses).
C	Desenvolver capacidades manipulativas associadas à realização, eficaz e com segurança, do trabalho experimental.
D	Compreender o modo como a ciência se desenvolve, em particular o seu carácter problemático, a perspectiva dinâmica dos seus princípios e as características dos seus métodos.
E	Aperceber-se das ideias intuitivas* que eventualmente possui sobre conceitos de Física e de Química de modo a facilitar-lhe uma construção mais adequada dos mesmos.
F	Tomar consciência e valorizar as suas capacidades no sentido de fazer escolhas profissionais mais adequadas.
G	Compreender o interesse, as implicações e as limitações da Física e Química (aspectos éticos, culturais, económicos, sociais e tecnológicos).
H	Adquirir alguma perspectiva da ciência (Física/Química) e da tecnologia a nível nacional.
I	Compreender factos e conceitos da Física e da Química.
J	Desenvolver atitudes científicas (por ex.º: honestidade intelectual, tolerância, persistência, sentido de rigor).

* também vulgarmente conhecidas como pré-conceitos ou pré-concepções.

A escolha do objectivo A («história da F/Q») pretendeu construir um todo coerente com D e E no sentido de ser importante o conhecimento (pelo menos para alguns dos conceitos centrais) das hipóteses e teorias que sobreviveram no tempo, das rejeitadas ou ainda das modificadas de acordo com novos dados então surgidos. Trata-se portanto de um objectivo centrado numa história recorrente do pensamento científico (Física/Química) e não no conhecimento factual da História. A presente lista de objectivos vai ainda ao encontro de preocupações recentes em relação à importância de sensibilizar os alunos do ensino básico e ensino secundário para o estudo das interfaces Ciência/Tecnologia/Sociedade (objectivo G).

O objectivo F («tomar consciência e valorizar as suas capacidades no sentido de fazer escolhas profissionais mais adequadas»), foi seleccionado tendo em conta que «... a orientação deixou de ser uma mera informação e aconselhamento por técnicos de orientação para passar a ser o ensino/aprendizagem dos conhecimentos, aptidões e atitudes de que um jovem necessita para tomar decisões sobre a sua educação e carreiras e para desenvolver as suas próprias perspectivas para a vida activa e adulta. Isto implica que a orientação se torne parte do curriculum, pedagógico» [10, p. 19].

Amostra e recolha de dados

A amostra inicial era constituída por 704 professores de Física e Química (cerca de 30% da população respectiva em 1986/1987), leccionando em escolas secundárias e C+S de todos os distritos do Continente. Deste grupo inicial seleccionou-se uma amostra representativa, N=521, dos quais 243 (46%) tinham desenvolvido preponderantemente (últimos quatro anos) a sua docência no ensino básico (grupo EB) e 229 (44%) no ensino secundário (grupo ES), os restantes não assinalaram qualquer predominância razão por que só os dois grupos EB e ES serão tidos em conta.

A recolha de dados foi obtida no contexto da administração (em 1987) de um Questionário individual aos professores de F/Q visando o estudo de vários aspectos de seu ensino [11]. A ordenação dos objectivos na lista foi aleatória e os inquiridos desse facto informados. Cada professor foi solicitado a indicar a relevância que atribuiu a cada um dos objectivos, independentemente de considerar que os seus alunos os atingiam ou não nas suas aulas, de acordo com uma escala com quatro pontos (muito pouco importante/pouco importante/razoavelmente importante/muito importante).

Resultados

No conjunto, os objectivos propostos foram valorizados pelos professores (por exemplo, a soma das percentagens correspondentes aos dois pontos superiores da escala - «razoavelmente importante» e «muito importante» - oscila à volta de 80%).

Em ambos os níveis de ensino, os perfis da relevância (expressa em percentagem de respostas) obtidos para os objectivos (Gráfico 1), são essencialmente de dois tipos: «encosta», objectivos B, C, F, I, J, e «montanha», objectivos A, D, G, H, (por exemplo, no tipo «encosta», o mínimo valor da relevância é de 0,5%, objectivo B, e o máximo é de 82,5%, objectivo I, ambos no ensino básico).

O perfil «planalto» é de transição (objectivo E).

De um modo global, o perfil em «encosta» corresponde a objectivos mais tradicionais enquanto o perfil em «montanha» diz respeito aos objectivos mais inovadores.

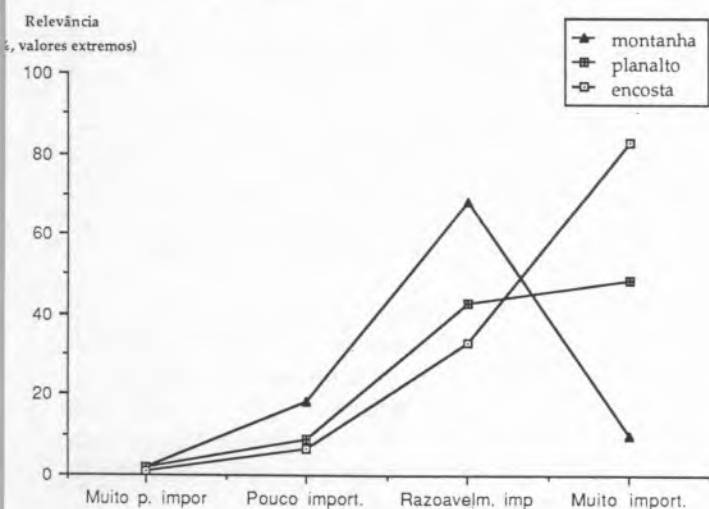


GRÁFICO 1
Perfis de relevância para os objectivos

O maior intervalo de variação na relevância atribuída aos diferentes objectivos (Gráfico 1) diz respeito ao ponto «muito importante» da escala de medida ($\Delta=67,5\%$). Tal ponto coincide aliás com um dos critérios organizadores na construção da lista de objectivos. Por tais razões, a análise desse caso é privilegiada tendo-se para o efeito considerado três categorias «naturais» de resposta (Quadro 2).

QUADRO 2
Objectivos «muito importantes» e sua relevância relativa

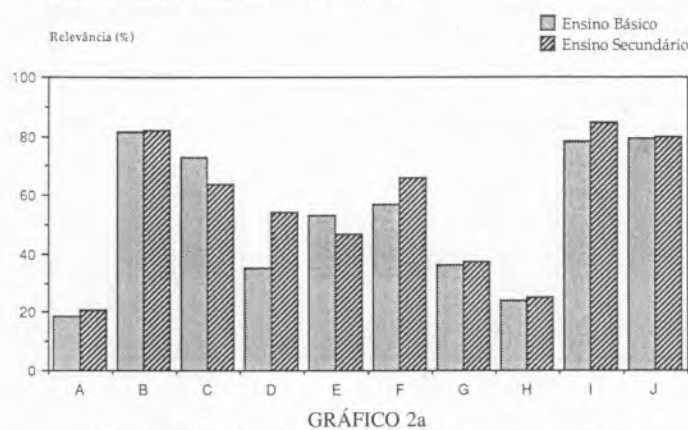
Nível de ensino Categorias	Básico	Secundário
	E L E V A D A 60,0% - <82,5%	B (81,5%) J (74,0%) I (71,0%) C (66,0%) F (60,0%)
M É D I A 37,5% - <60,0%	E (53,0%)	D (52,0%) E (47,0%) G (38,0%)
R E D U Z I D A 15,0% - <37,5%	G (35,5%) D (34,0%) H (22,0%) A (15,0%)	H (25,5%) A (19,0%)

A configuração dos valores aí apresentados sugere uma elevada relevância em ambos os níveis de ensino para objectivos menos inovadores. Na verdade, com excepção de F, os restantes pertencem à trilogia «conteúdos/processos/ atitudes» cuja saliência nos currícula (e também a nível da formação de professores) é notória a partir dos anos 60. O duplo aparecimento de F nesta categoria de resposta, pode reflectir o modo como os docentes tentaram resolver aquilo a que Klopfer [12] chamou o dilema básico da Educação em Ciência (ensino não-superior), i.e., a distinção entre preparar futuros investigadores ou engenheiros (alunos que seguem F/Q no Ensino Secundário) e padrões de formação científica adequados para o cidadão comum, «ciência para todos» (alunos com F/Q só no Ensino Básico). Contrariamente, poucos são os docentes que consideraram como «muito importantes» os objectivos mais inovadores. Mais animador é o resultado obtido para o objectivo E em ambos os níveis de ensino, dado estar em consonância com a importância já reconhecida dos resultados de investigação sobre concepções alternativas dos alunos.

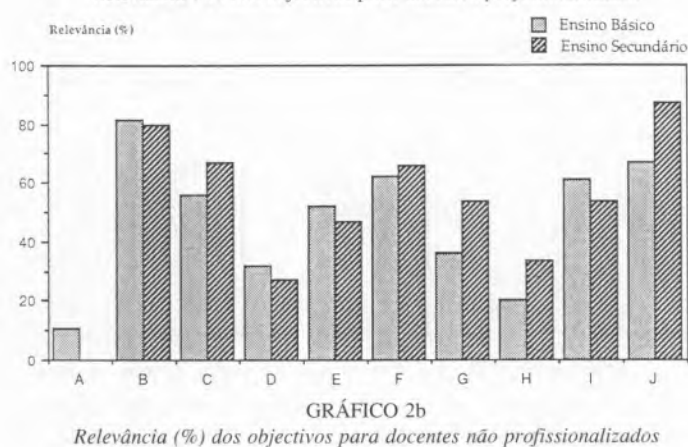
No caso do ensino secundário, parece haver, em geral, uma tendência para uma maior valorização dos objectivos propostos do que no ensino básico. A análise que a seguir se apresenta ajuda a precisar em que condições de formação profissional dos docentes essa tendência teve lugar.

Relevância dos objectivos e situação profissional

A análise da relevância atribuída por professores profissionalizados (N=351) e não profissionalizados (N=114, não incluindo estagiários), (1,5% de não respostas), sugere uma valorização dos objectivos propostos no caso de docentes profissionalizados (Gráficos 2a e 2b). Tendo em conta a estratificação da amostra, tal situação diz sobretudo respeito ao estágio clássico, 1 ano (53,0% dos docentes) e Licenciaturas em Ensino (31,0%).



Relevância (%) dos objectivos para docentes profissionalizados



Relevância (%) dos objectivos para docentes não profissionalizados

A tendência acima referida é globalmente mais saliente no caso do ensino secundário, em particular para os objectivos I («conteúdos»), D («natureza da Ciência») e A («história da F/Q»), casos em que as diferenças são estatisticamente significativas ($\chi^2=8,98$, $\alpha<0,01$ para I, $\chi^2=4,14$, $\alpha<0,05$ para D e $\chi^2=3,52$, $\alpha<0,10$ para A). No ensino básico, a profissionalização dos docentes teria sobretudo induzido percepções positivas em relação aos objectivos I («conteúdos»), C («capacidades») e J («atitudes»). Ao contrário do parcialmente observado no ES, as maiores mudanças no EB não incidiram sobre os objectivos mais inovadores.

Nalguns casos (por exemplo, objectivo J no ES), foram os docentes não-profissionalizados que valorizaram mais os objectivos. No entanto, com excepção de G e H no ensino secundário, trata-se de objectivos cuja relevância é sempre substancial.

Em ambos os níveis de ensino, a profissionalização não parece ter influenciado as perspectivas dos professores em relação à problemática das concepções alternativas (objectivo E); no mesmo sentido apontam os pequenos desvios

encontrados para os objectivos D, G e H no ensino básico. Todos estes objectivos são pouco tradicionais e tudo se passa como se a profissionalização não actuasse senão como um reforço (e não mudança qualitativa) de perspectivas já existentes. Não sendo casos únicos, eles são no entanto mais preocupantes já que tudo indica que antes da profissionalização a relevância que lhes era atribuída era bastante reduzida. A nível do sistema de ensino, tomar medidas de modo a ajudar os docentes a uma maior valorização destes objectivos é, assim, uma das conclusões a extrair da análise feita.

Relevância dos objectivos e experiência profissional

A experiência profissional é aqui operacionalizada em termos do número de anos de serviço até Outubro de 1986, intervalos de 5 anos (valores correspondentes da relevância atribuída aos objectivos são apresentados no Quadro 3).

QUADRO 3
Relevância e experiência profissional

Experiência Profissional (anos de Serviço)	Objectivo				
	0-5	6-11	11-15	16-20	>20
A	EB 15,0 ES 5,5	EB11,0 ES12,5	EB16,5 ES19,5	EB22,5 ES19,5	EB21,0 EB11,0
B	87,0 100,0	79,5 72,0	51,5 76,0	89,0 86,0	78,5 84,0
C	59,5 56,0	74,0 61,0	65,5 63,0	61,0 56,0	78,5 71,0
D	29,5 39,0	39,0 61,0	35,5 52,0	35,5 51,0	28,5 51,0
E	53,0 50,0	53,5 42,0	50,0 41,0	41,0 51,0	59,0 50,0
F	53,0 72,0	65,0 53,0	57,0 71,0	53,0 58,0	78,0 67,0
G	35,0 50,0	33,5 34,5	45,0 33,0	12,0 37,0	32,0 42,5
H	19,5 35,5	26,0 22,0	19,0 18,0	16,0 27,0	32,0 27,0
I	64,0 50,0	76,0 78,0	79,0 87,0	72,0 81,0	74,0 92,0
J	73,0 89,0	76,0 72,0	76,0 74,0	74,0 76,0	77,0 89,0

[Exemplo: só 15,0% dos professores do Ensino Básico, com 0 - 5 anos de serviço, consideram A como objectivo muito importante]

A configuração desses valores sugere que, em ambos os níveis de ensino, quer os docentes mais novos na profissão quer os com mais tempo de serviço valorizam preferencialmente os objectivos mais tradicionais, i.e., («conteúdos, processos, atitudes»). Na verdade, os perfis de variação para esses objectivos distribuem-se em patamares de relevância claramente superiores aos dos restantes. Embora não seja possível identificar uma única tendência de variação, os maiores desvios da relevância têm lugar, de

um modo geral, até aos 10 primeiros anos de serviço (por exemplo, I e D). Para estes docentes, em particular no ensino básico, tais variações correspondem globalmente a uma valorização dos objectivos. Este resultado pode ser interpretado como reflectindo uma maior permeabilidade à mudança de valores por parte de docentes em início de carreira. As variações menores na relevância têm lugar entre os 10 e 20 anos de serviço. A partir dos 20 anos, há no ensino secundário uma clara tendência para a estabilização (em particular para os objectivos mais inovadores), enquanto no ensino básico as variações são dificilmente interpretáveis por não dizerem respeito a qualquer tipo particular de objectivos.

De um modo global, os resultados obtidos permitem balizar no tempo as diferenças já encontradas anteriormente (Quadro 2) entre sub-grupos de objectivos.

O facto da relevância atribuída aos objectivos apresentados ser pouco variável com o tempo de serviço não é propriamente de estranhar, em particular os mais inovadores. Na verdade, a experiência profissional, por si só, não introduz nenhum critério de inovação nas perspectivas dos professores. Antes pelo contrário, pode levar à reprodução de práticas docentes conservadoras.

Conclusões

Os resultados apresentados sugerem algumas propostas tendo em vista delinear/reformular estratégias de intervenção a nível da formação de professores de Física/Química. Assim, parece importante que, quer a nível da formação inicial quer a nível da formação contínua, se desenvolvam esforços no sentido de se valorizarem áreas de formação nas quais se realce o carácter problemático do conhecimento científico, se promova uma maior consciência das inter-relações Ciência (Física/Química)/Tecnologia/Sociedade e se tenha em conta ideias alternativas dos alunos sobre conceitos da Física/Química.

Esta proposta não significa comprometer objectivos tradicionalmente privilegiados, centrados nos conteúdos e processos, mas tão-só proporcionar um maior equilíbrio entre diferentes categorias de objectivos de ensino da Física/Química de modo a dar oportunidade aos alunos de desenvolverem uma perspectiva moderna sobre essas áreas do saber. Uma tal visão mais equilibrada não implica necessariamente menos horas de ensino dedicado aos conteúdos ou processos. Significa sim que o ensino da Física/Química deverá incorporar harmoniosamente os diferentes aspectos referidos. Por exemplo, é questionável a actual lógica e organização do trabalho experimental quer no ensino básico quer no ensino secundário [13]. Uma reflexão sobre o mesmo, epistemologicamente fundamentada em pressupostos racionalistas (envolvendo portanto a articulação entre objectivos B e D), permitiria talvez tirar melhor partido dos investimentos feitos e das expectativas criadas nos professores e alunos sobre o trabalho experimental.

A nível do sistema de ensino, a valorização de áreas de formação identificadas neste estudo como carenciadas passa não só por uma melhor formação de professores mas também, e sobretudo, por uma adequada formação de

formadores. Na verdade, esta última é certamente insuficiente em Portugal embora através dela se pudesse veicular uma boa parte da inovação didáctico-pedagógica, em particular, a articulação entre investigação e práticas docentes.

No que respeita à formação inicial de professores, parece útil criar em todas as Licenciaturas em Ensino uma disciplina de epistemologia das ciências, convenientemente articulada com as disciplinas de didáctica ou metodologias de ensino.

No tocante à formação contínua, é necessário centrá-la não só sobre as práticas de ensino, mas também na reflexão e investigação (envolvendo os próprios docentes) sobre essas mesmas práticas. De contrário, correr-se-á o risco de se valorizarem práticas espontaneistas.

Na presente investigação não se detectou qualquer relação entre condições de trabalho dos professores e uma valorização diferencial dos objectivos propostos. Tal não significa que os professores inquiridos não tenham opiniões menos positivas sobre as suas condições de trabalho [11] mas tão-só que as percepções evidenciadas sobre os objectivos de ensino têm sobretudo a ver com a própria formação profissional dos docentes. Um tal aspecto realça o interesse de se ter levado a cabo o presente estudo. Fica por responder qual a relação existente entre essas percepções e as práticas de ensino na sala de aula. Dela se falará num próximo estudo.

Referências

- [1] McMURRAY, F. (1975). «Concepts of mind and intelligence in educational theory». *Educational Theory*, 25, 234-242.
- [2] RISI, M. (1982). «Macroscole - A Holistic Approach to Science Teaching». Ed. Science Council of Canada.
- [3] FENSHAM, P. (1983). «A Research Base for New Objectives of Science Teaching». *Sci. Educ.*, 67(1), 3-12.
- [4] POGGE, A. and YAGER, R. (1987). «Citizen Groups' Perceived Importance of the Major Goals for School Science». *Sci. Educ.*, 71(2), 221-227.
- [5] AIKENHEAD, G. (1987). «High-School Graduates' Beliefs about Science-Technology-Society. III. Characteristics and Limitations of Scientific Knowledge». *Sci. Educ.*, 71(4), 459-487.
- [6] FLEMING, R. (1987). «High-School Graduates' Beliefs about Science-Technology-Society. II. The Interaction Among Science, Technology and Society». *Sci. Educ.*, 71(2), 163-186.
- [7] «Science Education in Canadian Schools» (1984). Background Study 52, Volume I. Ed. Science Council of Canada.
- [8] «Alternatives for Science Education» (1979). The Association for Science Education, College Lane, Herts.
- [9] ABIMBOLA, I.O. (1988). «The Problem of Terminology in the Study of Student Conceptions in Science». *Sci. Educ.*, 72(2), 175-184
- [10] «A Orientação e a Escola» (1987). Documento de trabalho, G.E.P., Lisboa.
- [11] CACHAPUZ, A., MALAQUIAS, I., MARTINS, I.P., THOMAZ, Marília F. e VASCONCELOS, N. «Resultados de um inquérito nacional aos professores de Física e Química - 3º Ciclo do Ensino Básico e Ensino Secundário - 1987». Monografia, Universidade de Aveiro (em impressão).
- [12] KLOPFER, L. (1969). «Science Education in 1991», *School Review*, 77(3/4), 199-217.
- [13] CACHAPUZ, A., MALAQUIAS, I., MARTINS, I.P., THOMAZ, Marília F. e VASCONCELOS, N. «O Trabalho Experimental nas Aulas de Física e Química: uma perspectiva nacional» (submetido para publicação na *Gazeta de Física*).

Sumário dos artigos publicados no Boletim SPQ em 1989

Nº 35

• Informações, actualidade.....	3
• Proposta de um Instrumento para Análise de Manuais Escolares de Física e Química, <i>António F. Cachapuz, Isabel M.D. Malaquias, Isabel P. Martins, Marília F. Thomaz e Nilza M. Vasconcelos</i>	9
• Determinação de Coeficientes de Actividade de soluções electrolíticas pelas relações de Debye-Hückel, <i>M.F. Camões e L.M. Abrantes</i>	15
• A Electrocatálise: um domínio científico-tecnológico, <i>Inês Fonseca</i>	19
• Separação de Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos por CFG utilizando a fase estacionária OV-275 a diferentes temperaturas, <i>Júlio Lopes Rodrigues, M. Teresa Vilhena e Eva Jacobsohn Raposo</i>	23
• Um Curso Prático de Cinética Química / 2. Termodinâmica de activação de sistemas reaccionais, <i>Ana M.N. Simões, António R.T. Calado, Lídia M.P.C. Albuquerque e Raquel M.C. Gonçalves</i>	25
• Anestésicos, <i>Maria de Fátima D.A. Simões</i>	29
• Angústia: essencial e contingente. O Yoga e a Psiconeuroimunologia, <i>Ana M.N. Simões</i>	33
• Segurança nos Laboratórios, <i>Maria João Marcelo Curto</i>	37
• Opinião	41
• Congressos e Conferências, <i>Maria Regina Tavares</i>	43

Nº 36

• Informações, actualidade.....	3
• O Contra-senso em Imagens, <i>Pierre Laszlo</i>	7
• A Termodinâmica e o Efeito Montesquieu — as utilizações do conceito de entropia fora do campo da termodinâmica, <i>Alain Fuchs</i>	15
• Por um Ensino relevante da Química: Que papel para o Trabalho Experimental?, <i>António F. Cachapuz</i>	25
• Análise da Variância — dois casos estudados, <i>A. Correia Cardoso, Maria da Graça Miguel e S. J. Formosinho</i>	29
• O Carbono Orgânico e a Arqueologia — interesse, métodos de doseamento e resultados, <i>António João de Carvalho da Cruz</i>	33
• Macroalgas Marinhas — um campo de investigação sempre novo, <i>Maria Eduarda Machado de Araújo</i>	37
• Lactonas Sesquiterpénicas — aplicações farmacológicas e quimiotaxonómicas, <i>Susana M. B. P. Santos</i>	41
• Segurança nos Laboratórios, <i>Maria João Marcelo Curto</i>	45
• Congressos e Conferências, <i>Maria Regina Tavares</i>	47

A Constante de Rydberg

– um século de refinamento

A. M. Amorim da Costa ^a

Introdução: as «coacções intrínsecas» do mundo físico

«Coacções intrínsecas» do mundo físico: a expressão é de Prigogine [1, pg. 305]. A estrutura intrínseca do real que constitui o universo em que vivemos comporta «coacções» de diversa ordem. Da sua existência decorrem certas impossibilidades físicas que evidenciam o carácter não-homogéneo desse mesmo universo. A revolução científica do século XX que contrapõe a ciência contemporânea à ciência moderna tem por base duas dessas impossibilidades físicas, uma e outra traduzidas numa constante universal. Por outro lado, a que funda a Teoria da Relatividade, a velocidade da luz, no vazio, que exprime o limite de velocidade a que está submetido todo o observador pertencente ao mundo físico; por outro lado, a que funda a Mecânica Quântica, a constante de Planck, que exprime uma escala natural segundo a massa dos objectos físicos.

No universo homogéneo considerado pela Física Clássica de Newton, os movimentos dos átomos, dos planetas e das estrelas são regidos pela mesma lei; não há quaisquer «coacções» físicas; não há constantes universais, expressão de impossibilidades intrínsecas à própria natureza. Classicamente, não há quaisquer restrições à adição de velocidades. Todavia, o reconhecimento do carácter absoluto da velocidade da luz, no vazio, como postulado pela invariância das leis da Física relativamente a todo e qualquer sistema de referência possível, mostra que o «comportamento dos objectos físicos em movimento é nitidamente diferenciado consoante a sua velocidade se aproxima da da luz ou é muito baixa» [1, pg. 304]. E porque nenhum ser submetido às leis da Física pode transmitir sinais a uma velocidade superior à da luz no vácuo, não é possível falar de simultaneidade absoluta entre acontecimentos distantes.

Do mesmo modo, o reconhecimento do carácter discreto da variação do conteúdo energético dos corpos naturais que a constante de Planck integra, mostra que «os electrões pertencem a uma escala diferente da dos planetas e do conjunto de seres macroscópicos, maciços e lentos» [1, pg. 304]. A descontinuidade que a constante de Planck traduz comporta inevitável diferença entre o comportamento dos «seres pesados» formados por um número macroscópico de átomos, e dos «seres leves» que constituem o real do universo em que vivemos. «Para conceber melhor as consequências do carácter de constante universal da velocidade da luz, Einstein imaginou-se cavalgando um fotão»; somos, todavia, «demasiado pesados, nós ou os nossos instrumentos de medição, para cavalgar um fotão ou um

electrão; é impossível imaginarmo-nos no lugar de seres tão leves, identificarmo-nos com eles, descrever o que pensariam, se acaso pensassem, o que experimentaríamos, se pudessem sentir alguma coisa [1, pg. 306].

Traduzindo as «coacções intrínsecas» do mundo físico, as constantes universais fundamentam qualquer teoria geral na sua concepção da objectividade física. Por isso mesmo, elas são constantes fundamentais que viabilizam e testam, num mesmo acto, o diálogo da ciência com a natureza, definindo, também, a sua especificidade e os seus limites. A velocidade da luz, no vazio, e a constante de Planck são apenas dois casos particulares a que a revolução científica do século XX, com a afirmação da Relatividade e da Mecânica Quântica, deu especial relevo. O mesmo acontece, porém, com muitas outras constantes fundamentais que enquadram toda e qualquer teoria. No domínio do conhecimento dos fenómenos físicos, todas elas são teste primordial e óbvio da consistência entre os vários domínios da ciência que as comporta, os diversos domínios da ciência física e da ciência química. E, num âmbito mais geral e interdisciplinar, elas são teste fundamental da consistência entre o saber organizado e sistematizado resultante de diferenciado diálogo com a natureza, consubstanciado pela Física e pela Química [2].

A Constante de Rydberg, apresentada, em 1889, como uma constante empírica, é uma dessas constantes fundamentais, teste importante da auto-consistência lógica da electrodinâmica quântica (EDQ), laboriosa síntese da Teoria da Relatividade com a Teoria Quântica [3-5].

Natureza da Constante de Rydberg

Nos finais do século XIX, sabia-se já que cada elemento químico, quando sujeito a excitação, emite uma luz que lhe é específica, formando um espectro constituído por um conjunto de linhas de intensidade e frequência características, que forma uma autêntica *assinatura* do elemento em causa. O estudo quantitativo da frequência dessas linhas revelou, desde logo, tratar-se de uma sequência de linhas cuja separação entre si variava com a variação da própria frequência, tornando-se cada vez mais próximas, até formarem, na prática, um todo-contínuo ao atingirem certos valores limites de frequência.

Analisando o espectro de emissão do hidrogénio, J. J.

^a Departamento de Química – Universidade, 3000 Coimbra – Portugal.

Balmer (1825-1898), mestre-escola em Basileia, Suíça, descobriu que tal separação, embora variável, tinha um comportamento regular que examinado em termos de comprimentos de onda (λ_n) obedecia à seguinte relação empírica: $\lambda_n = C m^2/(m^2-4)$ com $m = 3, 4, 5...$ e C , uma constante cujo valor médio deduzido das frequências de quatro linhas do espectro de emissão do hidrogénio, era 3.645,59 Angstroms ($=10^{-10}m$).

Anos depois, J. R. Rydberg (1854-1919) estudava não só o espectro de emissão do hidrogénio como também o de vários outros elementos químicos, nomeadamente, o lítio, o sódio, o potássio, o magnésio, o zinco, o cádmio, o mercúrio e o alumínio. Da sua análise espectral concluía que cada série espectral podia ser representada pela fórmula:

$$\bar{\nu}_m = \bar{\nu}_0 - N_0/(m+\mu)^2$$

onde $\bar{\nu}_m$ e $\bar{\nu}_0$ são inversos de um comprimento de onda, isto é, números de onda; μ , um ordinal, zero ou um; N_0 , uma constante. Nas suas determinações, Rydberg verificou que $\bar{\nu}_0$ e μ eram constantes para todas as componentes de uma mesma série espectral, enquanto que N_0 era o mesmo para todas as séries e todos os elementos estudados. Comparando os seus resultados com os apresentados por Balmer para o espectro de emissão do hidrogénio, Rydberg mostrou que a relação empírica proposta por Balmer, escrita em termos de números de onda, mais não era que um caso particular da proposta por ele próprio, a saber:

$$\bar{\nu}_m = (m^2 - 4)/C m^2 \\ = C^{-1} - 4 C^{-1}/m^2$$

Esta é, de facto, a equação proposta por Rydberg para os valores de $\mu=0$, $\bar{\nu}_0=C^{-1}$ e $N_0=4 C^{-1}$, isto é, o caso em que

$$\bar{\nu}_m = N_0/4 - N_0/m^2 \\ = N_0 (1/4 - 1/m^2)$$

Das suas múltiplas determinações experimentais, Rydberg concluiu que $N_0 = 109.721,6 \text{ cm}^{-1}$. Em homenagem ao seu trabalho, esta constante N_0 é, de há muito, conhecida por *Constante de Rydberg*, R . O seu valor meramente empírico, resultante espectral da análise espectral de Rydberg, ignorando a estrutura fina dos espectros analisados, não detectada pela aparelhagem então usada, carece de grande precisão. E, ainda, porque meramente empírica, sem qualquer suporte teórico que a suportasse, carecia também de enquadramento teórico adequado que precisasse o seu significado físico no domínio da Física e da Química.

A teoria atómica de Bohr, apresentada em 1913, mais de vinte anos depois da formulação de Rydberg, supriria a última destas carências; a primeira ficaria, ainda, para mais tarde.

A aceitação da noção de «estado estacionário» como um postulado na sua teoria do movimento dos electrões nos átomos, levou Bohr a estabelecer que a energia de qualquer estado estacionário n de um átomo seria dada pela equação:

$$E_n = -(\mu_0^2 m_e e^4 c^4/8 h^2) (1/n^2)$$

com $n = 1, 2, 3, \dots$; e , m_e , respectivamente, carga e massa do electrão; h , constante de Planck; c , velocidade da luz,

no vazio; μ_0 , inductância eléctrica, no vazio ($=4\pi \times 10^{-7}$ henry m^{-1}).

A diferença de energia entre dois estados estacionários n_i e n_j determinando as diferentes riscas espectrais, em unidades de número de onda, seria dada pela expressão:

$$\bar{\nu}_{n_j n_i} = (\mu_0^2 m_e e^4 c^3/8 h^3) (1/n_i^2 - 1/n_j^2)$$

Esta expressão contrastada com a relação empírica proposta por Rydberg permite, por um lado, interpretar o significado físico da constante que leva o seu nome e , por outro lado, a sua determinação teórica, em termos de outras constantes físicas:

$$R_\infty = \mu_0^2 m_e e^4 c^3/8 h^3 \text{ (SI)}$$

Esta expressão é, em si mesma, uma definição teórica da constante de Rydberg, caracterizando a sua natureza e realçando as suas dimensões. Nela, o subscripto ∞ significa que a constante assim definida corresponde a um átomo em que o núcleo é considerado infinitamente massivo, fixo no espaço.

Tratando-se de uma definição em termos da teoria de Bohr, uma teoria que de há muito se revelou eivada de muitas imprecisões, a constante de Rydberg por ela expressa enferma necessariamente de idênticas imprecisões, do ponto de vista conceitual, a que acrescem as imprecisões de carácter experimental.

Progressiva precisão nas determinações da Constante de Rydberg

Qualquer Manual de Química-Física ao referir-se à Constante de Rydberg poderá afirmar que se trata duma constante física cujo valor se apresenta com uma das mais elevadas precisões até hoje conseguidas [6, pg. 588, 14-b]. Apesar de tudo, numerosos grupos de investigadores, particularmente no domínio da Física, continuam totalmente empenhados em melhorar, de ano para ano, essa precisão, motivados por natural insaciabilidade do espírito científico e, também, por natural e sentida necessidade de avanço científico. *Insaciabilidade do espírito científico*: na abóbada da sala de entrada da secção dedicada às Matemáticas, no Palácio das Descobertas, em Paris, o valor de π é apresetado com a precisão das primeiras 703 casas decimais. E, no entanto, são muitos os curiosos que desejam saber qual seja a 704ª e outras mais; o desejo de saber não se coaduna facilmente com limites, quaisquer que eles sejam! *Natural necessidade de avanço científico*: o progresso contínuo no domínio da ciência decorrente do aprofundamento da EDQ e das técnicas que permitem superar muitos dos óbices limitativos das determinações experimentais, envolvendo a precisão de medidas das próprias frequências espectrais e impondo a renovação dos próprios padrões de referência.

Massa reduzida, estrutura fina e efeitos relativísticos

Como dissemos, a definição da constante de Rydberg com base na teoria atómica de Bohr considera o núcleo atómico como possuindo uma massa infinita e, consequentemente,

fixo no espaço, quando comparado com a massa e o movimento do electrão. Daí a termos designado R_{∞} . Considerando a massa M do núcleo, e substituindo na expressão da constante de Rydberg a massa do electrão, m_e , pela massa reduzida do sistema electrão-núcleo, $m_e M/(m_e + M)$, isto é, tendo em consideração que o núcleo não está fixo no espaço nem é o centro de referência do movimento do electrão, movendo-se este e aquele em torno do centro de massa do sistema electrão-núcleo, ter-se-á:

$$R_M = R_{\infty}/(1 + m_e/M)$$

No caso do átomo de hidrogénio, por exemplo, a consideração da massa reduzida do sistema electrão-protão em vez da massa do electrão implica uma variação dos níveis de energia igual à razão entre a massa do electrão e a massa do protão, isto é, cerca de uma parte em duas mil.

Mais. Os electrões não são pura e simplesmente partículas carregadas negativamente, como o supôs a teoria de Bohr. São, antes, autênticos dipolos magnéticos sob a acção de forças magnéticas quando se movem no campo eléctrico do núcleo. As flutuações e demais efeitos relativísticos daí resultantes podem ser adequadamente tratados usando a teoria da EDQ e a teoria de Dirac para partículas de spin $1/2$. Duma e doutra resultam correcções nos valores da energia dos níveis electrónicos em função dos números quânticos n , l e j envolvendo valores de α^2 , α^3 , α^4 , ..., em que α é a chamada *constante de estrutura fina*. Tal como a própria constante de Rydberg, esta constante α pode ser expressa em termos das constantes atómicas e , h e c , e o seu valor pode ser determinado experimentalmente com grande rigor.

A maior precisão do valor da constante de Rydberg devida às correcções introduzidas pela EDQ e às correcções introduzidas pela teoria de Dirac depende grandemente dos diferentes níveis electrónicos considerados, já que os dois tipos de correcções têm desigual importância de nível para nível. Por exemplo, para o nível $n=2$, $l=0$ e $j=1/2$, o contributo das correcções introduzidas pela EDQ para uma maior precisão de R é cerca de $1/10$ do contributo das correcções introduzidas pela teoria de Dirac, enquanto que para o nível $n=2$, $l=1$ e $j=1/2$, o contributo das primeiras é cerca de 20 vezes maior que o contributo das segundas [7-8]. As diferentes considerações destes dois tipos de correcções condiciona, pois, a maior ou menor precisão com que se consegue determinar o valor da constante de Rydberg. Por sua vez, a maior ou menor precisão dessas correcções depende da maior ou menor precisão da medida experimental dos comprimentos de onda das componentes da estrutura fina das riscas espectrais. De há anos a esta parte, é precisamente o progresso conseguido na medição cada vez mais rigorosa destes comprimentos de onda que tem ditado o contínuo refinamento do valor da constante de Rydberg.

Determinações experimentais da Constante de Rydberg

A precisão com que é possível determinar, experimentalmente, o valor da constante de Rydberg é substancialmente melhor que a precisão com que é possível determinar a

maioria de quaisquer outras constantes atómicas, nomeadamente, as envolvidas na sua definição teórica, a carga e a massa do electrão e a constante de Planck. Por isso mesmo, tal valor experimental é tido como pedra-angular no cálculo de outras grandezas, sem ser sujeito ao usual tratamento estatístico de ajuste a partir de resultados obtidos pelos diferentes métodos.

Como referimos já, uma vez reconhecida a necessidade da consideração da estrutura fina e dos efeitos relativísticos na análise espectral conducente ao valor de R , uma maior precisão na determinação deste passa pelo melhoramento do poder de resolução das componentes daquela estrutura fina e pela minimização da própria largura natural das bandas em que a determinação se apoia [3, pp. 59-62]. Aquele melhoramento impõe o recurso a «espectrómetros» de alta-resolução, com uma função instrumental o mais estreita possível. É o caso dos interferómetros onde o elemento analisador é um *étalon* Fabry-Perot, cujo poder de resolução é várias ordens de grandeza superior ao poder de resolução do melhor prisma ou da melhor rede de difracção. E porque a largura natural de uma banda espectroscópica correspondente a uma transição electrónica se deve, sobretudo, ao efeito Doppler resultante do movimento aleatório dos átomos aproximando-se ou afastando-se do «espectrómetro», ela será tanto menor quanto maior for a massa dos átomos tomados para estudo e quanto menor for a temperatura a que o mesmo estudo se faça, reduzindo ao mínimo a sua movimentação. Por isso mesmo, obter-se-á maior precisão estudando o espectro de emissão de deutério em vez de emissão do hidrogénio, e reduzindo o mais possível a temperatura dos átomos irradiantes.

Até 1973, todas as determinações experimentais do valor da constante de Rydberg foram feitas usando técnicas de espectroscopia óptica convencional. O aperfeiçoamento contínuo do poder de resolução dos analisadores das riscas espectrais e os cuidados postos na minimização do efeito Doppler sobre a largura natural das mesmas, permitiu que se chegasse a um valor cuja precisão era superior a uma parte em 10^7 [9].

Em 1974, Hansch e colaboradores [10] apresentaram um valor para a constante de Rydberg determinado usando um método de espectroscopia com laser em que o efeito Doppler era evitado na base de um processo de saturação. A precisão até então obtida aparecia melhorada em cerca de oito vezes. Rapidamente, a espectroscopia com lasers passou a ser cada vez mais usada para determinações sempre mais precisas do valor da constante de Rydberg, deixando de ser utilizados para este fim, por obsoletos, os métodos de espectroscopia convencional. Em poucos anos, a precisão dos valores determinados aumentou mais de trinta vezes [5, pp. 63].

Em 1981, Amin et al. [11] usaram um laser de corantes para excitar a transição $2S - 3P$ do átomo de hidrogénio em conjugação com um feixe atómico meta estável para evitar as dificuldades provenientes do efeito Doppler. O valor que obtiveram para a constante de Rydberg é de $109.737,44 (11) \text{ cm}^{-1}$, um valor cuja precisão é de uma parte em 10^9 . O estudo de outras transições atómicas do átomo de hidrogénio, nomeadamente a transição $2P - 3D$, usando a mesma técnica, conduziu à mesma precisão [12].

Em 1986, Biraben e colaboradores [13], determinavam o valor da constante de Rydberg usando uma técnica de absorção de dois fótons, com saturação do efeito Doppler e excitação, com laser de corantes, das transições $2S - 8D$ e $2S - 10D$ dos átomos de hidrogénio e de deutério, cuja largura natural é da ordem de $1,8 \times 10^{-9}$. No mesmo ano, e no ano seguinte, Ping Zhao e colaboradores [14] re-examinaram os comprimentos de onda das transições Balmer - α ($n = 2 \rightarrow 3$) e Balmer - β ($n = 2 \rightarrow 4$) para átomos de hidrogénio e deutério, com aferição simultânea da frequência do laser de corantes usado como excitador com a frequência padrão de um laser de He-Ne estabilizado com iodo. A precisão dos valores apresentados cifrava-se em 6,5 a 5,8 partes em 10^{10} .

Idêntica precisão era conseguida, ainda em 1987, por M. G. Boshier et al [15], empenhados, fundamentalmente, na medida precisa dos deslocamentos de Lamb dos níveis $1S$ dos átomos de hidrogénio e deutério, o deslocamento entre o estado fundamental destes átomos e os diferentes estados excitados possíveis, incluindo as correcções ditadas pela EDQ e também os efeitos relativísticos ditados pela teoria de Dirac.

Já no corrente ano de 1989, um século depois da apresentação do valor de R por Rydberg, Biraben e colaboradores apresentaram o valor de $109.737.315.709 (18) \text{ cm}^{-1}$, cuja precisão é de 1,6 partes em 10^{10} [16]. O estudo de que este resultado decorre baseia-se, uma vez mais, nas transições $2S - 8D$ e $2S - 10D$ dos átomos de hidrogénio e de deutério, complementado pelo estudo da transição $2S - 12D$ dos mesmos átomos. Este é o valor com mais precisão até hoje apresentado.

Está fora de dúvida que se possa ir mais além. Impõe-se notar, todavia, que não são já as incertezas inerentes às medidas efectuadas que limitam a precisão conseguida, mas antes a precisão do padrão de frequência e comprimento de onda usado no domínio do visível. Torna-se, pois, necessário, definir padrões de frequência mais precisos, neste domínio.

A determinação cada vez mais rigorosa do valor da Constante de Rydberg poderá, então, permitir que no futuro, se venha a usar o próprio átomo de hidrogénio para definir esse desejado padrão-métrico de frequências.

De acordo com a expressão teórica que relaciona a Constante de Rydberg com a massa e a carga do electrão, e ainda com a velocidade da luz, no vazio, e a constante de Planck que, como dissemos, constitui adequada definição da constante inicialmente postulada pela relação experimental de Balmer e reformulada por Rydberg, trata-se duma constante cujas dimensões são o inverso de um comprimento de onda, m^{-1} . Todavia, a nova definição do metro em termos da velocidade da luz, no vazio, fixada esta em $229.792.458 \text{ m.s}^{-1}$, permite formular o seu valor em unidades de frequência, sem qualquer perda de precisão [17]. Contudo, é difícil comparar directamente o seu valor com a frequência padrão da transição entre os níveis hiperfinos do estado fundamental do átomo de céscio-133, utilizado, hoje, para definir a unidade de tempo (1 segundo = $9.192.631.770$ períodos dessa transição), uma vez que todas as determinações do valor de R até hoje realizadas se baseiam em transições ópticas. Torna-se necessário utilizar lasers cuja frequência

possa ser directamente aferida pelo padrão céscio-133, cuja precisão é superior a uma parte em 10^{13} [18].

O carácter «natural» da constante de Rydberg cuja precisão do valor determinado está intimamente associada com a precisão com que se conhecem as propriedades do mais simples de todos os sistemas atómicos estáveis, o átomo de hidrogénio, tal como o carácter «natural» e a precisão com que se conhecem os valores do chamado *raio de Bohr*, *do comprimento de onda de Compton* e do *raio de Lorentz* do electrão, outras tantas constantes estritamente relacionadas entre si e com o átomo de hidrogénio [2, pg. 3], deixam em aberto não só a possibilidade como a manifesta conveniência da sua incorporação na definição da própria unidade de tempo, o segundo.

Impõe-se para tanto, continuar a melhorar ainda a precisão das determinações dos seus valores. Se, actualmente, a precisão das medidas efectuadas está limitada pela precisão do padrão de frequência usado no domínio do visível, é óbvio ser necessário avançar no sentido de determinações no domínio das micro-ondas, onde é possível a aferição directa com o padrão do céscio-133.

Espera-se que tais determinações sejam uma realidade a breve trecho. As primeiras tentativas estão a ser feitas, recorrendo aos chamados «estados circulares de Rydberg». Trata-se de estados electrónicos com um número quântico principal n grande em que o número quântico magnético máximo pode ter o valor de $|m| = n - 1$; correspondem, pois, a estados electrónicos clássicos com um electrão numa órbita circular. Estes estados têm tempos de vida naturais muito longos e apenas uma transição possível para decaimento radiativo por interacção eléctrico-dipolar, no domínio das micro-ondas.

Seguindo uma proposta de Hulet e Kleppner [19], Haroche e colaboradores têm já em curso medidas da constante de Rydberg usando os «estados circulares de Rydberg» no lítio [20-21]. Os resultados preliminares apontam para uma precisão de quatro a três partes em 10^{11} .

Está, pois, aberto o caminho para o uso das linhas espectrais do hidrogénio como um padrão de comprimentos de onda que permitirá o uso do próprio átomo de hidrogénio como um multiplicador quanto-mecânico de frequência, estabelecendo a relação entre o domínio do visível e o domínio das micro-ondas, através da teoria que suporta e define a própria Constante de Rydberg.

Referências:

- [1] I. Prigogine e I. Stengers, *A Nova Aliança, Metamorfoses da Ciência* (Ed. Gradiva, Lisboa, 1987, col. Ciência Aberta, nº 14)
- [2] E. R. Cohen, K. M. Crowe e J. W. M. Dumond, *The Fundamental Constants of Physics* (Ed. Interscience Publishers Inc., New York, 1957)
- [3] G. W. Series, *Contemp. Phys.*, **14**, 49 (1974)
- [4] N. Taylor, W. H. Parker e D. N. Lagenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 375, (1969)
- [5] D. H. McIntyre e T. W. Hansch, *Metrologia*, **25**, 61 (1988)
- [6] W. J. Moore, *Physical Chemistry* (Ed. Longman, London, 1972, 5.th Edition)
- [7] G. W. Series, *The Spectrum of Atomic Hydrogen* (Ed. University Press, Oxford, 1957)
- [8] J. D. Garcia e J. E. Mack, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 654 (1965)
- [9] E. R. Cohen e B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 663 (1973)
- [10] T. W. Hansch, M. H. Nayfeh, S. A. Lee, S. M. Curry e I. S. Shahin, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1336 (1974)

- [11] S. R. Amin, C. D. Caldwell e W. Lichten, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1234 (1981)
 [12] B. W. Petley, K. Morris e R. E. Shawyer, *J. Phys. B*, **13**, 3099 (1980)
 [13] F. Biraben, J. C. Garreau e L. Julien, *Europhys. Lett.*, **2**, 925 (1986)
 [14] (a): Ping Zhao, W. Lichten, H. P. Layer e J. C. Bergquist, *Phys. Rev. A*, **5138** (1986); (b): *idem*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1293 (1987)
 [15] M. G. Boshir et al., *Nature*, **330**, 463 (1987)
 [16] F. Biraben, J. C. Garreau, L. Julien e M. Allegrini, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 621 (1989)

- [17] *Documents Concerning the New Definition of the Metre*, *Metrologia*, **19**, 163 (1984)
 [18] A. G. Mungall, *Proc. IEEE*, **74**, 132 (1986)
 [19] R. G. Hulet e D. Kleppner, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1430 (1983)
 [20] J. Liang, M. Gross, P. Gray e S. Haroche, *Phys. Rev. A*, **33**, 4437 (1986)
 [21] J. Hare, M. Gross, P. Gray e S. Baroche, *Proc. XV Int. Quantum Electronics Conference* (Baltimore, Maryland, 1987), PD23:1 - PD23:2.

JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF (1852-1911)



Van't Hoff nasceu em Roterdão e estudou na Holanda, Alemanha e França; mais tarde voltou à Universidade de Utrecht onde obteve o seu Ph. D. em 1874. Entretanto, publicou um importante artigo propondo o átomo de carbono tetraédrico, embora o não tenha mencionado na sua tese, devido à natureza controversa do tema. Em 1878 foi nomeado professor de Química, Mineralogia e Geologia na Universidade de Amsterdão, onde iniciou a sua investigação no novo domínio da Química-Física. Em 1896 mudou-se para a Universidade de Berlim e em 1901 foi-lhe concedido o primeiro Prémio Nobel da Química pelo seu trabalho em soluções.

A maior parte das investigações de van't Hoff foi em aspectos fundamentais da Termodinâmica e da sua aplicação às soluções. Foi o primeiro a propor equações para os efeitos da temperatura e da pressão na constante de equilíbrio de uma reacção. Trabalhou nas propriedades de soluções diluídas de electrólitos e não electrólitos e mostrou que tais soluções obedecem a equações que são semelhantes às aplicáveis aos gases. Observou a existência de pressões osmóticas anormalmente elevadas para electrólitos, as quais foram mais tarde relacionadas com a dissociação destes em iões.

Em 1884 publicou *Études de Dynamique Chimique*, que foi a primeira monografia de Cinética Química, na qual descreve os seus estudos sobre reacções em fase gasosa e em solução. Este livro contém um certo número de equações que relacionam velocidade e concentração de reagentes e a sua aplicação a resultados experimentais. Discute também algumas possibilidades de relacionar constantes de velocidade e temperatura, com base na equação de van't Hoof para a dependência das constantes de equilíbrio da temperatura; uma delas foi mais tarde utilizada por Arrhenius e é conhecida pela equação de Arrhenius.

Através do livro mencionado e de outros posteriores, van't Hoff exerceu uma enorme influência no desenvolvimento da Química-Física; conjuntamente com Ostwald e Arrhenius é considerado como o seu fundador.

Sumário dos artigos publicados no Boletim SPQ em 1989

Nº 37

• Informações, actualidade	3
• Pequena Crónica Arqueológica — cristalização e recristalização, <i>Pierre Laszlo</i>	7
• Sobre a Fusão Nuclear de Deuterões induzida electroquimicamente, <i>César A. Nunes Viana</i>	13
• Um Contributo para a Formação de Professores — descrição de um caso em Metodologia da Química (8.º ano), <i>M. Mercês Sousa Ramos e M. Luz Castro Ribeiro</i>	17
• Informação e Comunicação — relato de uma experiência pedagógica, <i>Pedro Manuel Saraiva</i>	23
• O Sol, a Pele e os Protectores Solares, <i>Fátima Norberto</i>	27
• ROK: a Modulação Cinética tornada fácil, <i>Luís Sousa Lobo</i>	29
• A Propósito do Carbonato de Sódio, <i>C. Ferreira de Miranda</i>	31
• Pensar a Química — Bachelard e o Materialismo Racional, <i>Raquel M. C. Gonçalves</i>	37
• O Ensino da Segurança - 1 — Licenciaturas do Departamento de Química da FCL, <i>Anselmo M. Elias e Maria Elizabeth Elias</i>	43

Nº 38

• A Química e o Ambiente Atmosférico, <i>Casimiro A. Pio e Carlos A. Borrego</i>	5
• Tecnologias de Despoluição Aplicáveis ao Projecto de Novas Centrais Térmicas a Carvão, <i>João Gonçalves</i>	9
• Mecanismos de Reacções nas Águas Naturais, <i>Maria de Lurdes S. S. Gonçalves</i>	15
• A Determinação de Micropoluentes em Águas Superficiais através dos Sedimentos ou de Plantas Aquáticas, <i>Rui A. R. Boaventura</i>	21
• A Poluição do Mar e o Instituto Hidrográfico, <i>Maria Manuela Cruces e José Luís Biscaya</i>	27
• Alguns Aspectos Relativos à Qualidade da Água, <i>Maria Filomena G. F. C. Camões</i>	31
• Impacto da Central Termoeléctrica do Pego sobre o Rio Tejo, <i>João A. Lopes Rosa</i>	37
• Sensores Electroquímicos em Hidroponia, <i>Maria Manuel P. M. Neto</i>	43
• A Importância dos Sedimentos no Ciclo de Poluentes Metálicos no Meio Aquático, <i>Carlos Vale</i>	49
• Substâncias Químicas, Riscos Industriais e Ambiente, <i>Rui F. Simões</i>	55
• Química e Ambiente — Como de um problema ambiental se construiu uma estratégia de ensino do conceito de reacção química — ensino básico, <i>A. Cachapuz, J. Rocha e H. Jesus</i>	61
• O Hidrogénio, uma Energia Limpa, <i>Laura Garcia</i>	65
• A Rede de Medida da Qualidade do Ar do Barreiro, <i>M. J. Cavique dos Santos</i>	69

Novos Valores das Constantes Físicas Fundamentais

José Rodrigues Ribeiro ^a
Ana Paula Silva Correia ^a

O final de 1986 trouxe, no domínio da metrologia fundamental em Física e Química, dois importantes acontecimentos: a publicação pela IUPAC de uma nova Tabela de Massas Atómicas dos Elementos [1], que veio a introduzir significativas alterações aos anteriores valores, e a saída da mais recente versão das recomendações da CODATA (Committee on Data for Science and Technology of the International Council of Scientific Unions) para os valores adoptados das Constantes Físicas Fundamentais [2], culminando um profundo trabalho de revisão dos resultados experimentais e teóricos publicados nos treze

anos que mediaram entre a anterior [3] e a presente versões.

O quadro aqui apresentado tem por objectivo dar conhecimento do novo conjunto de valores das Constantes Físicas Fundamentais, ainda insuficientemente divulgado entre nós, e traça também de uma forma sucinta a sua evolução através das quatro revisões efectuadas desde o ano de 1960, data da unificação das escalas física e química. Não incluímos, como é evidente, a totalidade das Constantes que compõem a revisão publicada - a qual engloba 145 valores diferentes - mas tão só aquelas cujo emprego é mais corrente em Química e em Física.

CONSTANTE FÍSICA	SÍMBOLO e EQUI-VALÊNCIAS	VALOR em 1963 [4]	VALOR em 1969 [5]	VALOR em 1973 [3]	VALOR em 1986 [2]	UNIDADE
Velocidade da luz no vazio	c	2.997925(1) ***	2.9979250(10)	2.99792458(1.2)	2.99792458	10^8 m s^{-1}
Permitividade do vazio	$\epsilon_0 = c^{-2} \mu_0^{-1} *$	8.854185(6)	8.8541853(59)	8.854187818(71)	8.8541878176...	$10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Constante gravitacional	G	6.670(5)	6.6732(31)	6.6720(41)	6.67259(85)	$10^{11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Constante de Planck	h	6.62559(16)	6.626196(50)	6.626176(36)	6.6260755(40)	10^{-34} J s
Carga elementar	e	1.60210(2)	1.6021917(70)	1.6021892(46)	1.60217733(49)	10^{-19} C
Quantum de fluxo magnético	$\Phi_0 = h/2e$	2.06778(2)	2.0678538(69)	2.0678506(54)	2.06783461(61)	10^{15} Wb
Constante de estrutura fina	$\alpha = \mu_0 c e^2/2h$	0.00729720(3)	0.007297351(11)	0.0072973506(60)	0.00729735308(33)	adimensional
	α^{-1}	137.0388(6)	137.03602(21)	137.03604(11)	137.0359895(61)	
Massa do electrão em repouso	m_e	9.10908(13)	9.109558(54)	9.109534(47)	9.1093897(54)	10^{-31} kg
Massa do próton em repouso	m_p	1.67252(3)	1.672614(11)	1.6726485(86)	1.6726231(10)	10^{-27} kg
Massa do neutrão em repouso	m_n	1.67482(3)	1.674920(11)	1.6749543(86)	1.6749286(10)	10^{-27} kg
Quociente mássico próton-electrão	m_p/m_e	1836.10(1)	1836.109(11)	1836.15152(70)	1836.152701(37)	adimensional
Magnetão de Bohr	$\mu_B = e h/2m_e$	9.2732(2)	9.274096(65)	9.274078(36)	9.2740154(31)	$10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Magnetão nuclear	$\mu_N = e h/2m_p$	5.05050(13)	5.050951(50)	5.050824(20)	5.0507866(17)	$10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Quantum de circulação	$h/2m_e$	3.63681(3)	3.636947(11)	3.6369455(60)	3.63694807(33)	$10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
	h/m_e	7.27361(7)	7.273894(22)	7.273891(12)	7.27389614(65)	
Constante de Rydberg	$R_\infty = m_e c \alpha^2/2h$	1.0973731(1)	1.09737312(11)	1.097373177(83)	1.0973731534(13)	10^7 m^{-1}
Energia de Hartree	$E_h = 2h c R_\infty$	4.35943(10)	4.359828(34)	4.359814(24)	4.3597482(26)	10^{-18} J
Raio de Bohr	$a_0 = \alpha/4\pi R_\infty$	5.29167(2)	5.2917715(81)	5.2917706(44)	5.29177249(24)	10^{-11} m
Raio (clássico) do electrão	$r_e = \alpha^2 a_0$	2.81777(4)	2.817939(13)	2.8179380(70)	2.81794092(38)	10^{-15} m
Constante de Avogadro	N_A	6.02252(9)	6.022169(40)	6.022045(31)	6.0221367(36)	10^{23} mol^{-1}
Unidade de massa atómica	$1u = 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}/N_A$	1.66043(2)	1.660531(11)	1.6605655(86)	1.6605402(10)	10^{-27} kg
Constante de Faraday	$F = N_A e$	96487.0(5)	96486.70(54)	96484.56(27)	96485.309(29)	C mol^{-1}
Constante dos gases	R	8.31434(35)	8.31434(35)	8.31441(26)	8.314510(70)	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = R/N_A$	1.38054(6)	1.380622(59)	1.380662(44)	1.380658(12)	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	$V_m = R T/p^{***}$	22.4136(9)	22.4136(9)	22.41383(70)	22.41410(19)	$10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = (\pi^2/60) k^4/h^3 c^2$	5.6697(10)	5.66961(96)	5.67032(71)	5.67051(19)	$10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Primeira constante de radiação	$c_1 = 2\pi h c^2$	3.74150(9)	3.741844(28)	3.741832(20)	3.7417749(22)	10^{16} W m^2
Segunda constante de radiação	$c_2 = h c/k$	1.43879(6)	1.438833(61)	1.438786(45)	1.438769(12)	10^{-2} m K

* O valor (exacto) da permeabilidade do vazio, μ_0 , é $4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$.

** $T = 273.15 \text{ K}$ e $p = 101325 \text{ Pa}$ (valores exactos)

*** Os números entre parêntesis são a incerteza (desvio-padrão) associada aos últimos algarismos do valor de cada Constante.

Referências

- [1] Atomic Weights of the Elements 1985, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1677-1692 (1986)
- [2] The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants, *CODATA Bulletin* 63, November 1986
- [3] E. R. Cohen and B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 663-734 (1973) Recommended consistent values of the fundamental physical constants, 1973, *CODATA Bulletin II*, December 1973

- [4] E. R. Cohen and J. W. M. Du Mond, *Rev. Mod. Phys.*, **37**, 537-594 (1965)
- [5] B. N. Taylor, W. H. Parker and D. N. Langenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 375-496 (1969)

^a Escola Secundária de Henrique Medina, 4740 Esposende.

OS INSTRUMENTOS DA CRESCENTE FAMÍLIA

HANNA
instruments

pH,
REDOX,
O₂...

CONDUTIVIDADE,
TEMPERATURA,
HUMIDADE...
ANÁLISE
QUÍMICA..

MONITORES
CONTROLADORES
MEDIDORES
BOMBAS DOSEADORAS,
SISTEMAS DE ANÁLISE

**TODA A INSTRUMENTAÇÃO
ELECTROQUÍMICA!**

 **labNORMA**
equipamento de controlo de qualidade e investigação, lda.

RUA INFANTARIA 16, N.º 41-2.º 1300 LISBOA TELEFONES 692414-692431 TELEX 65561 LNORMA P

Potenciais de Junção Líquida

Maria José Ferreira Rebelo ^a

Introdução

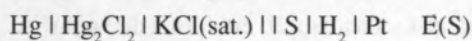
O uso de eléctrodos selectivos de iões envolve dois eléctrodos de referência. O eléctrodo de referência interno e o externo. Os e.s.i. comerciais trazem o eléctrodo de referência incorporado que é, na maior parte dos casos, um eléctrodo de prata-cloreto de prata que mergulha na solução interna contendo iões cloreto e a espécie iónica para a qual o e.s.i. é primariamente sensível. Nalguns eléctrodos selectivos de iões este eléctrodo de referência interno é substituído por um filme de cloreto de prata ou outro material apropriado para estabelecer o contacto eléctrico.

O eléctrodo de referência externo, nalguns casos, (eléctrodos de combinação), é incorporado na haste que envolve também o e.s.i. – é o caso de grande parte dos eléctrodos de vidro de combinação – mas, geralmente constitui um eléctrodo separado do outro. Os eléctrodos de referência externos mais utilizados são, sem dúvida, o eléctrodo de calomelanos e o de prata-cloreto de prata geralmente contendo cloreto de potássio saturado ou $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$, se o cloreto de potássio é incompatível com a solução teste, contendo, adicionalmente, uma ponte salina.

Células com junção líquida

Eléctrodos de referência de potencial (idealmente) constante

Por o eléctrodo de calomelanos ser de larga aplicação consideremos um exemplo concreto - o da célula de pH operacional



onde S é uma solução padrão a que foi atribuído um valor de pH(S). A f.e.m. da célula é dada, em termos de pH(S) por [1]:

$$(RT/F) \ln 10 \text{ pH}(\text{S}) = E(\text{S}) - |E^{\circ'} + E_j(\text{S})| \quad (1)$$

onde $E_j(\text{S})$ é o potencial de junção líquida e $E^{\circ'}$ inclui, além do E° do eléctrodo de calomelanos, um termo contendo a actividade do ião cloreto no cloreto de potássio. O valor de $|E^{\circ'} + E_j(\text{S})|$ é muitas vezes considerado como constante mas, uma vez que $E_j(\text{S})$ depende da solução S, irá variar com a escolha dessa solução. (Esta variação pode ser desprezável em muitas aplicações práticas mas nalguns casos é

uma contribuição apreciável). As medidas de pH operacional e, analogamente, as de plão, são comparativas e, a célula efectivamente envolvida é



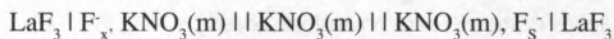
onde X é uma solução de pH desconhecido e

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + |E(\text{S}) - E(\text{X})| F/RT \ln 10 \quad (2)$$

Se o potencial de junção residual $E_j = E_j(\text{X}) - E_j(\text{S})$ for $\neq 0$ o erro será incorporado em pH(X). (ou plão).

Uso dum e.s.i. de referência semelhante ao de medida

Este é um caso que se pode considerar uma célula de concentração. Como exemplo pode-se citar o trabalho de Durst [2] em que a célula



onde o eléctrodo da direita se mantém constante com uma solução de fluoreto de concentração baixa e é tomado como referência, foi usada para titulação potenciométrica.

Tipos de Junção Líquida

Junções de mistura contínua (Figura 1a)

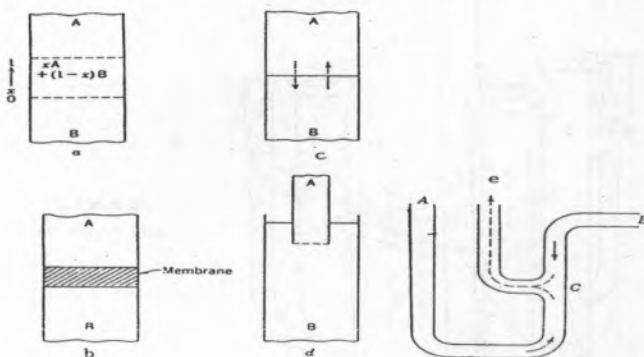


FIGURA 1

Tipos de junção líquida a) de mistura contínua; b) de difusão forçada; c) de difusão livre; d) de tipo indefinido; e) em fluxo

^a Prof. Auxiliar de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Neste tipo de junção a concentração da solução que a constitui é uma combinação linear das soluções extremas. Este processo de formar a junção foi inicialmente realizado por Guggenheim [3] por adição, com uma pipeta capilar, de porções sucessivas de $x\text{C mol. dm}^{-3}$ HCl e $(1-x)\text{C mol. dm}^{-3}$ KCl, num tubo vertical que estabelecia o contacto entre as duas soluções de HCl e KCl extremas.

Este tipo de junção é o de mais fácil tratamento matemático, sendo a equação de Henderson, que adiante se deduz, uma das mais usadas para fazer uma estimativa do valor dos potenciais de junção líquida. No entanto por ser pouco prática de se estabelecer é muito pouco usada.

Junções de difusão forçada (Figura 1b)

A junção é feita numa membrana que é banhada em ambos os lados por uma corrente da respectiva solução que flui em direcção à membrana por um tubo interno e sai por um tubo externo. O tratamento matemático deste tipo de junção conduz à equação de Planck, mais complicada que a de Henderson.

Junção de difusão livre (Figura 1c)

Neste caso as duas soluções formam uma fronteira inicialmente bem definida e difundem-se depois livremente. Guggenheim preparou esta junção por adição simples duma das soluções com uma pipeta capilar à extremidade da outra que fez subir até meio dum tubo de 2 mm de diâmetro interno. Numa determinação experimental análoga usou uma ponte salina contendo KCl em agar-agar. A diferença entre a situação com e sem agar-agar foi de 0,7 mV. Diferentes variações deste método têm sido usadas.

Muito bons resultados – reprodutíveis, estáveis são obtidos quando a junção se faz num tubo capilar de simetria cilíndrica. Alner, Greczek e Smetth [4] usaram este tipo de junção para determinar pH operacional de soluções de referência. Uma modificação da célula de Alner et al. foi recentemente desenvolvida [5 a) b)] (Figura 2), tendo

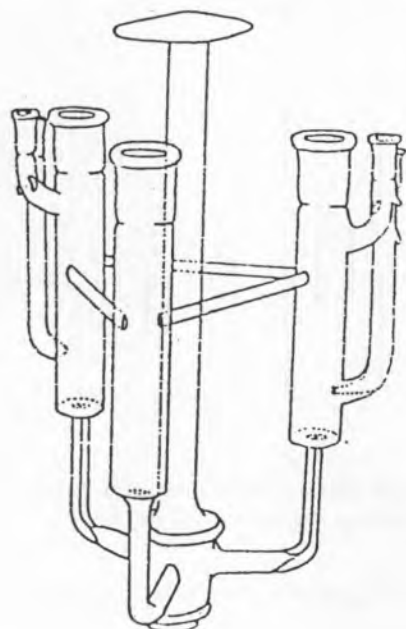


FIGURA 2
Célula operacional

a vantagem de fazer a determinação do pH operacional numa só operação, prescindindo do eléctrodo de referência de calomelanos. Com esta célula foram determinados valores de pH operacional de várias soluções tampão de referência originando uma nova escala de pH proposta pela BSI [6] e recentemente unificada à do NBS [7].

A equação de Henderson tem sido empiricamente aplicada a esta junção, mas não há ainda um tratamento teórico adequado.

Junção do tipo indefinido (Figura 1d)

Por simples imersão do tubo que contém uma das soluções, no recipiente que contém a outra, forma-se assim a junção quer directamente quer em rolhas que permitam o contacto das soluções impedindo a mistura por convecção. Essas rolhas podem ser simples pedaços de algodão em rama, papel de filtro ou – no caso de maioria dos eléctrodos comerciais – placas de cerâmica. Os gradientes de concentração não estão uniformemente distribuídos na mesma direcção dos gradientes de potencial (i.e. não têm simetria cilíndrica) o que torna o tratamento teórico muito complicado. Além disso são muito irreprodutíveis.

Junção em fluxo (Figura 1e)

Duas soluções fluem em sentidos diferentes encontram-se num ponto prosseguindo o fluxo em conjunto. Embora tenham sido iniciadas por Lamb e Larson [8] pode-se dizer que MacInnes e Yeh [9] foram os grandes impulsionadores deste modo de formar a junção. Os seus estudos das junções do tipo $\text{MC1} || \text{M}'\text{C1}$ com M e $\text{M}' = \text{H}$ ou um dos metais alcalinos vêm referenciados em praticamente todos os livros de texto de Electroquímica.

Junções usadas em eléctrodos de referência comerciais (Figura 3)

Os produtores de eléctrodos de referência comerciais procuram obter eléctrodos que além de apresentarem estabilidade e reprodutibilidade de f.e.m. sejam robustos. Como já foi referido, o uso de rolhas de cerâmica é bastante generalizado. Estas são introduzidas na zona de contacto do eléctrodo de referência com a solução em estudo que é feita geralmente na extremidade dum tubo vertical, embora também seja bastante usada a junção em forma de J como se indica na Figura 3.

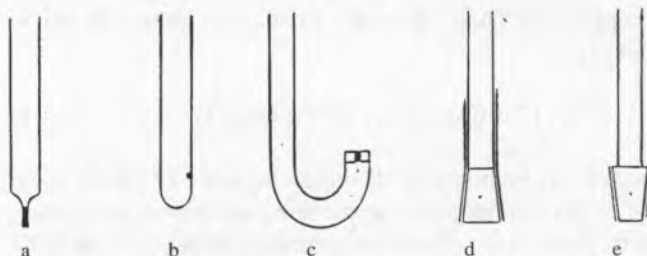


FIGURA 3
Junções usadas em eléctrodos de referência comerciais a) placa de cerâmica; b) placa de cerâmica lateral c) cerâmica em junção J; d), e) mangas

Nos eléctrodos de vidro de combinação a junção líquida entre o eléctrodo de referência externo e a solução em estudo é feita, geralmente, numa rolha de cerâmica colocada lateralmente (Figura 4).

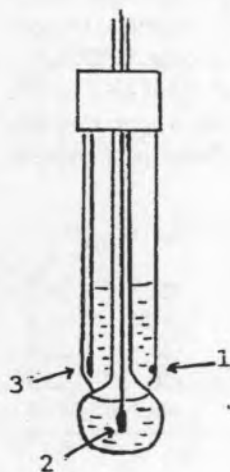


FIGURA 4

Eléctrodo de vidro de combinação
1. junção líquida em rolha de cerâmica;
2. eléctrodo de referência interna Ag/AgCl;
3. eléctrodo de referência externo Ag/AgCl

A utilização de fibras de linho, amianto, ligações de metal a vidro mal ajustadas de modo a permitir um filme de soluções condutoras, placas de vidro poroso ou prensado também tem sido feita. Mais utilizadas que as anteriores são as junções feitas em manga de vidro esmerilhado.

No entanto tem-se verificado que as rolhas de cerâmica são uma contribuição importante para a origem de erros observados em medidas de pH [5 a), 10].

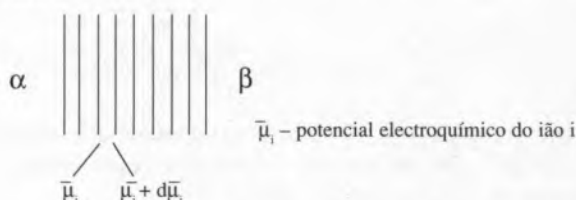
Numa tentativa de melhorar o funcionamento e a robustez dos eléctrodos, novas formas de junção se têm experimentado. Brezinski [11] da Corning Glass Works fez um estudo exaustivo de vários eléctrodos de referência comerciais. Ele observou que, por exemplo, eléctrodos de referência que têm o electrólito «gelificado» que se têm tornado «populares» devido, principalmente, ao facto de eliminarem o fluxo de electrólito apresentam erros bastante elevados principalmente depois de serem transferidos de HCl 1M para 10^{-4} M (o erro corresponde a uma variação de cerca de 2 unidades de pH). Também para eliminar o fluxo de electrólito foi experimentada uma junção em forma de anel de cerâmica que, no entanto, apresenta de modo análogo, resultados erróneos. O objectivo de tornar mais rápida a resposta levou à formação da junção em membranas de pequena espessura feitas de PTFE e polipropileno microporosos. As respostas foram de facto rápidas mas os eléctrodos revelaram-se pouco práticos devido a não se humidificarem de forma consistente e darem resultados disparatados em contacto com substâncias orgânicas. Brezinski alerta assim para o facto de uma resposta rápida não ser garantia de medidas rigorosas. As determinações em soluções de força iónica baixa estão sujeitas a erros muito grandes e a prática comum de condicionar o eléctrodo de referência mergulhando-o algum tempo antes da medida na dita solução de força iónica baixa aumenta o erro em vez de diminuir porque se estabelece uma nova zona entre o electrólito de referência e a solução, que geralmente contribui para aumentar o potencial de junção. No caso do electrólito de referência ser KCl concentrado há uma troca entre este e a solução por interdifusão, sendo preferível que eléctrodo de referência seja condicionado numa solução de

KCl concentrada. Brezinski reconhecendo que a «verdadeira origem dos potenciais de junção líquida é consideravelmente mais complexa do que tem sido geralmente reconhecido, e, mais ainda, que a tecnologia e a prática correntes se baseiam na maior parte dos casos num conhecimento inadequado dos requisitos para um bom funcionamento da junção»; aconselha a utilização duma placa de cerâmica porosa de 15% de porosidade, 1 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento usada com KCl 4M.

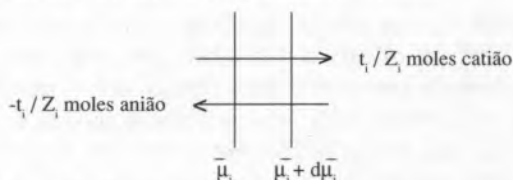
Tratamento Teórico

O potencial de junção líquida

Consideremos duas soluções de eléctrodos α e β que entram em contacto estabelecendo-se uma região de composição que varia de modo contínuo entre elas, devido à sua interdifusão. Nesse caso podemos dividir a região em camadas de espessura infinitesimal



Se fixarmos a nossa atenção numa dessas camadas, temos que o potencial electroquímico de cada ião varia de $\bar{\mu}_i$ para $\bar{\mu}_i + d\bar{\mu}_i$. A passagem de um fluxo de um Faraday de carga positiva da esquerda para a direita é feita parte por um fluxo de cátions da esquerda para a direita e parte por um fluxo de aniões da direita para a esquerda. Então se for t_i o número de transporte do ião i e Z_i a sua carga, temos:



para o cátion observa-se

$$t_i/Z_i (\bar{\mu}_i + d\bar{\mu}_i) - t_i/Z_i \bar{\mu}_i = t_i/Z_i d\bar{\mu}_i \quad (3)$$

para o anião

$$t_i/Z_i \bar{\mu}_i - t_i/Z_i (\bar{\mu}_i + d\bar{\mu}_i) = t_i/Z_i (-d\bar{\mu}_i) = -t_i/Z_i d\bar{\mu}_i \quad (4)$$

$$\text{ou seja } dG = \sum_i \frac{t_i}{Z_i} d\bar{\mu}_i \quad (5)$$

Porque se estabelece um estado estacionário vem $\int dG = 0$

$$\int_{\alpha}^{\beta} \sum_i \frac{t_i}{Z_i} d\bar{\mu}_i = \int_{\alpha}^{\beta} \sum_i \frac{t_i}{Z_i} RT d \ln a_i + \int_{\alpha}^{\beta} \sum_i t_i F d\phi \quad (6)$$

como $\sum t_i = 1$ e, se as soluções α e β tiverem no mesmo solvente ($\mu^{\alpha\alpha} = \mu^{\beta\beta}$) vem:

$$E_j = \phi^{\beta} - \phi^{\alpha} = -\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (7)$$

A equação de Henderson

Henderson [12] considerando que a concentração do ião i num dado ponto da zona de transição é uma combinação linear das concentrações das soluções extremas (caso da mistura contínua) e, portanto,

$$C_i = x C_i^{(\beta)} + (1-x)C_i^{(\alpha)} = x(C_i^{(\beta)} - C_i^{(\alpha)}) + C_i^{(\alpha)} \quad (8)$$

e a definição de n^0 de transporte

$$t_i = \frac{u_i C_i | Z_i |}{\sum_i u_i C_i | Z_i |} \quad (9)$$

u_i – mobilidade dum ião (velocidade por unidade do gradiente de potencial) no mesmo ponto

obteve

$$-E_D = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{\frac{|Z_i| u_i (C_i^{(\beta)} - C_i^{(\alpha)})}{Z_i}}{\sum_i u_i |Z_i| (C_i^{(\beta)} - C_i^{(\alpha)})} \ln \frac{\sum_i C_i^{(\beta)} |Z_i| u_i}{\sum_i C_i^{(\alpha)} |Z_i| u_i} \quad (10)$$

uma vez que $u_i = \lambda_i/F$, vem, para o caso de dois electrólitos 1:1 com um ião comum e a mesma concentração - por exemplo a junção HCl || KCl

$$-ED = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\lambda_+ + \lambda_-)^\beta}{(\lambda_+ - \lambda_-)^\alpha} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda^\beta}{\lambda^\alpha} \quad (11)$$

que é conhecida como equação de Lewis e Sargent.

A equação de Planck

O segundo tipo de junção líquida que pode ter tratamento matemático é de difusão constrangida que, no entanto, tem pouco interesse prático e é mais complicada – equação de Planck [13]. A introdução de mobilidades médias características de cada classe de iões feita recentemente por Morf [14] simplificou a dedução da equação neste caso. A equação de Planck também se reduz à de Lewis e Sargent no caso simples de duas soluções 1:1 de concentrações iguais e com um ião comum.

A equação de Harper [15]

Henderson utilizou coeficientes de actividade e mobilidades da diluição infinita para o cálculo dos potenciais de junção líquida.

Harper considerou a variação dos mesmos com a concentração. Usando a relação de condutividade molar λ e do logaritmo do coeficiente de actividade com a raiz cúbica da força iónica, e mantendo a dependência de concentração de cada ião na zona de junção com a combinação linear das concentrações extremas obteve:

$$\lambda_i = \lambda_i^\alpha + \left| \frac{I^\alpha + x(I^\beta - I^\alpha)^{1/3} - I^{\alpha 1/3}}{I^{\beta 1/3} - I^{\alpha 1/3}} \right| (\lambda_i^\beta - \lambda_i^\alpha) \quad (12)$$

e uma expressão semelhante para $\ln \lambda_i$. Usando estes valores na equação geral que define o potencial de junção

líquida chegou a equações mais elaboradas que a de Henderson. Desenvolveu depois um programa de computador que permite o cálculo.

Este método conduz ao valor 28.2 mV para a junção mais estudada (0-1M)HCl || (0.1M) KCl que concorda com o cálculo de MacInnes a Longworth [16]. O método foi aplicado aos valores experimentais de Chloupeck, Danes e Danesova [17] que usaram o sistema cal || 0.1M KCl || ponte salina || 0.1M HCl || cal. A tabela compara a soma dos dois potenciais de junção com valores calculados pela equação de Harper e pela de Henderson

	I	E_j (obs)	eq. 16	Hend.
NaCl	0.1	-29.7	-28.2	-26.9
K ₂ SO ₄	0.03	-51.1	-51.4	-48.9
Na ₂ SO ₄	0.3	-29.7	-28.9	-22.8
ZnSO ₄	0.3	-28.7	-28.3	-22.3
	0.2	-37.4	-40.2	-27.4

Outros métodos de cálculo

a) MacInnes e Longworth [16] calcularam o potencial numa junção heteroiónica de três iões por um método gráfico. A partir de:

$$-E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}^{-(II)}}{a_{Cl}^{-(I)}} + \frac{RT}{F} \left| \int_I^{II} t_{H^+} d \ln a_{H^+} + \int_I^{II} t_{K^+} d \ln a_{K^+} - \int_I^{II} t_{Cl^-} d \ln a_{Cl^-} \right|$$

usando

$$a_{H^+} a_{Cl^-} = m_1^2 \gamma_{HCl}^2; a_{K^+} a_{Cl^-} = m_2^2 \gamma_{KCl}^2; t_{Cl^-} = 1 - t_{H^+} - t_{K^+}$$

chegaram a:

$$-E = \frac{RT}{F} \left| \int_I^{II} \frac{t_{H^+}}{m_1^2 \gamma_{HCl}^2} d(m_1^2 \gamma_{HCl}^2) + \int_I^{II} \frac{t_{K^+}}{m_2^2 \gamma_{KCl}^2} d(m_2^2 \gamma_{KCl}^2) \right| \quad (13)$$

Por representação gráfica de $t_{H^+} / m_1^2 \gamma_{HCl}^2$ em função de $m_1^2 \gamma_{HCl}^2$ obtiveram a área. De modo análogo foi obtido o 2º integral. Usaram os dados dos números de transporte em misturas de HCl e KCl obtidos por Longworth [18] e os coeficientes de actividade destas misturas obtidos por Güntelberg [19].

b) Simulação computacional

Hafeman [20] calculou os potenciais de junção líquida por um método de simulação computacional usando um modelo de célula digital e a termodinâmica dos processos irreversíveis, para a junção entre duas soluções de NaCl a diferentes concentrações.

Goldberg e Frank [21] fundamentando-se no mesmo método estudaram junções heteroiónicas de 3 iões. Os cálculos requerem coeficientes de actividade de iões simples (portanto têm que recorrer a hipóteses de separação dos coeficientes de actividade médios) e coeficientes de Ons-

ger l_{ij} . A falta de dados para soluções mais complicadas impede a sua utilização nesses casos.

Métodos para reduzir os potenciais de junção líquida

Pontes salinas equitransferentes

O potencial de junção líquida será reduzido se uma ponte salina concentrada dum sal cujos iões têm números de transferência aproximadamente iguais a 0,5 for usada.

Por exemplo a partir da equação de Henderson vemos que, para a junção $\text{HCl}(c) | \text{KCl}(\text{sat.})$

$$-E_D = \frac{RT}{F} \left| \frac{4,2(\lambda_K - \lambda_{Cl}) - c(\lambda_H - \lambda_{Cl})}{4,2(\lambda_K + \lambda_{Cl}) - c(\lambda_H + \lambda_{Cl})} \ln \frac{4,2(\lambda_K + \lambda_{Cl})}{c(\lambda_H + \lambda_{Cl})} \right|$$

4,2 = molaridade da solução saturada de KCl.

Se $c \ll 4,2$, então o termo prelogarítmico reduzir-se-á a:

$$\frac{\lambda_K - \lambda_{Cl}}{\lambda_K + \lambda_{Cl}}$$

e, uma vez que $\lambda_K \equiv \lambda_{Cl}$, este termo será pequeno.

Outras soluções têm sido propostas como pontes salinas por serem consideradas equitransferentes. É o caso da mistura $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl} + 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3 + 2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ RbCl}$. A Orion Research Inc. fornece uma ponte salina constituída por $1,70 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3 + 0,64 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl} + 0,06 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 1 \text{ ml/l}$ de formaldeído a 37%.

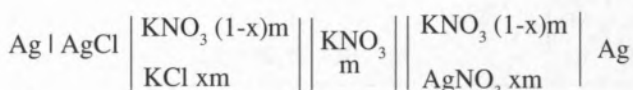
Uso de concentrações «Swamping» de electrólitos inertes

Este método, inicialmente proposto por Nernst consiste na adição de electrólito indiferente a ambas as soluções de eléctrodo. O uso deste método tem sido retomado recentemente por químicos que estudam iões complexos. Se as duas soluções são compostas de tal modo que têm força iónica igual e apenas diferem numa espécie que está em concentração pequena, nesse caso é de esperar que E_j seja pequeno.

Métodos de extrapolação

Esta é uma forma sofisticada do método anterior em que se preparam uma série de células contendo soluções de composição variáveis mas de força iónica constante por adição dum electrólito inerte. Faz-se uma extrapolação inicial à concentração 0 dos iões diferentes para eliminar o E_j . O efeito do electrólito inerte (efeito do meio) é depois eliminado por extrapolação até à força iónica 0.

Como exemplo consideramos o caso da célula usada por Owen [22] para determinar o produto de solubilidade termodinâmico K_{SO} do cloreto de prata



de força iónica total m ,

$$E - \frac{RT}{F} \ln \frac{(xm)^2}{K_{SO}} + E_D + E_S$$

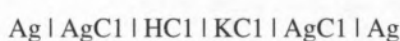
Faz-se uma primeira extrapolação para $x = 0$, o que faz

$$E_D \rightarrow 0 \text{ e } E_S \rightarrow \frac{2RT}{F} \ln \lambda_{\text{AgCl}(\text{KNO}_3)}$$

(AgCl presente como vestígio em KNO_3).

Resultados de células com junção líquida

A célula mais estudada para determinar potenciais de junção líquida é



Outros metais alcalinos também foram utilizados como se pode observar.

TABELA 1
Potenciais das células $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{RCl} | \text{R}'\text{Cl} | \text{AgCl} | \text{Ag}/mV$

RCl mol dm ⁻³	R'Cl mol dm ⁻³	Guggenheim [23]	Lewis et al. [24]	MacInnes Yeh [25]	Grahams Cummings [26]
0.1 HCl	0.1 KCl	28.25 28.10	27.8	26.78	28.3
0.1 HCl	0.1 LiCl	34.85 34.85	—	34.85	—
0.1 KCl	0.1 LiCl	7.00 —	—	8.79	7.04
0.1 HCl	0.1 NaCl	— —	—	33.09	—
0.1 KCl	0.1 NaCl	— —	—	6.42	4.55

Recentemente foram obtidos valores para solução de brometos [27]:

TABELA 2
Potenciais (mV) das células (298 K)

R	R'	Ag AgBr (0,1 mol kg ⁻¹)	RBr (0,1 mol kg ⁻¹)	R'Br (0,1 mol kg ⁻¹)	AgBr Ag	Ag AgBr (0,1 mol kg ⁻¹)	RBr (0,1 mol kg ⁻¹)	KBr (3,5 mol kg ⁻¹)	R'Br (0,1 mol kg ⁻¹)	AgBr Ag
H	Li			34,30				3,90		
H	Na			32,50				2,19		
H	K			28,27				2,35		
H	Mg			12,70				-11,12		
H	Ba			10,75				-17,15		
K	Li			6,90						
K	Na			4,50						
K	Mg			-1,45						
K	Ba			-7,60						

Como se pode observar as junções contendo o íão H⁺ têm valores elevados o que é devido à grande mobilidade desse íão. A interposição duma ponte salina KBr 3,5 mol kg⁻¹ reduz o potencial de junção líquida relativamente à correspondente junção directa.

Referências

- [1] R.G. Bates, Crit. Rev. Anal. Chem., **11**, 247 (1981).
 [2] R.A. Durst, Anal. Chem., **40**, 931 (1968).
 [3] E.A. Guggenheim, J. Phys. Chem., **36**, 1758 (1930).
 [4] D.J. Alner, J.J. Greczek and A.G. Smeeth, J. Chem. Soc., (A), 1205 (1967).
 [5] a) M.J.F. Rebelo, Ph. D. Thesis, Newcastle-upon-Tyne (1981).
 b) A.K. Covington and M.J.F. Rebelo, Anal. Chim. Acta, **200**(1), 245 (1987).
 [6] A.K. Covington, Anal. Chim. Acta, **27**, 1 (1981).
 [7] A.K. Covington, R.G. Bates and R.A. Durst, Pure Appl. Chem., **57**, 531 (1985).
 [8] A.B. Lamb and A.T. Larson, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 229 (1920).
 [9] D.A. MacInnes and Y.L. Yeh, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 2563, (1921).
 [10] J.A. Illingworth, Biochem. J., **195**, 259 (1981).
 [11] D.P. Brezinski, The Analyst, **108**, 425 (1983).
 [12] P. Henderson, Z. Phys. Chem., **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908).
 [13] M. Planck, Ann. Phys., **39**, 161 (1890); **40**, 561 (1890).
 [14] W.E. Morf, Anal. Chem., **49**, 810 (1977).
 [15] H.W. Harper, J. Phys. Chem., **89**, 1659 (1985).
 [16] D.A. MacInnes and L.G. Longworth, Proc. Cold Spring Harbour Symp. Quant. Biol., **4**, 18 (1936).
 [17] J.B. Chloupek, V.L.Z. Danes and B.A. Danesova, Collect. Czech. Chem. Commun., **5**, 469, 527 (1933).
 [18] D.A. MacInnes and L.G. Longworth, Chem. Rev., **11**, 171 (1932).
 [19] E. Gutelberg, Z. Phys. Chem., **123**, 199 (1926).
 [20] D.R. Hafeman, J. Phys. Chem., **69**, 4226 (1965).
 [21] R.N. Goldberg and H.S. Frank, J. Phys. Chem., **76**, 1758 (1972).
 [22] B.B. Owen, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2229 (1938).
 [23] E.A. Guggenheim, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1315 (1930).
 [24] G.N. Lewis, T.B. Brighton and R.L. Sebastian, J. Amer. Chem. Soc., **11**, 2245 (1917).
 [25] D.A. MacInnes and Y.L. Yeh, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 2563, (1921).
 [26] D.C. Grahame and J.I. Cummings, O.N.R. Techn. Rept. n° 5 (1950).
 [27] M.J.F. Rebelo, Electrochim. Acta (em publicação).

21
Sc
44,956

ESCÂNDIO, de **Escandinávia**; descoberto em 1879. Pouco utilizado, tem, porém, grandes potencialidades, pois é quase tão pouco denso como o alumínio e tem ponto de fusão muito superior.

22
Ti
47,90

TITÂNIO, de **Titans**, o super-homem mítico da Grécia; descoberto em 1971. É o nono elemento mais abundante, porém, pouco utilizado. O metal é usado na construção de aviões supersónicos, como, por exemplo, no Concorde, e o seu dióxido, branco, em tintas brilhantes.

23
V
50,942

VANÁDIO, de **Anadis**, nome de uma deusa escandinava; descoberto em 1830. Adicionado ao aço confere-lhe grande dureza, o que se usa no fabrico de chapas de blindagem e em eixos de pistões e de manivelas; em muito pequena percentagem, torna o aço resistente ao choque e a vibrações.

24
Cr
51,996

CRÓMIO, de **chroma**, ou cor; descoberto em 1797. É um metal cinzento com muito brilho. Forma compostos que se usam como pigmentos para tintas verdes, amarelas, vermelhas e cor de laranja. A cor do rubi é devida ao crómio. Entra em muitas ligas e é utilizado em aços particularmente resistentes.

As Consequências da Distribuição Aleatória da Energia

Duarte Costa Pereira ^a

O presente artigo pretende apresentar uma estratégia muito importante para a aprendizagem das consequências do 2º Princípio da Termodinâmica, chamada de «baralhamento de quanta» («quantum shuffling») e apoiada num modelo pedagógico supersimplificado do estado sólido designado por sólido de Einstein. Tal estratégia permite não só a compreensão e operacionalização do equilíbrio térmico como também a caracterização da distribuição da energia na matéria, a definição microscópica de temperatura e a harmonização desta com a respectiva definição dentro da termodinâmica clássica (macroscópica). Todas estas conclusões perfeitamente gerais e válidas e com um valor explicativo muito grande, são feitas com base num modelo, repita-se, supersimplificado apontando-se num último ponto as correcções que deverão ser feitas para os casos reais.

Introdução: proposta de uso de um modelo

Os esquemas de probabilidade e de análise combinatória, essenciais para uma modelização cabal, embora simplificada das consequências do 2º princípio, estando ausentes da fase operacional concreta piagetiana de desenvolvimento, levam à adopção de estratégias alternativas numa fase inicial do curriculum (Ogborn, 1988), para incorporar, essencialmente, as ideias de irreversibilidade (distinguindo-a de irretornabilidade), de sequência natural dos fenómenos, de tendência para a uniformidade (Solomon, 1982) e, ainda e finalmente, para a ideia de espalhamento aleatório da energia; já portadores destas ideias os alunos seriam confrontados com a estratégia a desenvolver neste artigo (vide alternativas em Costa Pereira, 1986) e que se supõe adequada à fase terminal do ensino secundário (Stokes, 1984).

A «descoberta» da quantização da energia electrónica empreendida por uma via de descoberta guiada, comum a quase todos os modernos curricula secundários de Química, quer seja baseada na medida das energias de ionização ou na observação dos espectros, leva a reflectir sobre a distribuição da energia na matéria. Considerando a energia disponível às temperaturas correntes, pode-se ser levado à conclusão que essencialmente a maior aleatoriedade, dados os substanciais espaçamentos entre os níveis quânticos, se consegue distribuindo toda a energia pelo máximo número possível de entidades, correspondendo este estado de coisas, na prática, à verificação absolutamente contingencial do, tantas vezes indevidamente, generalizado princípio de energia mínima. Bent (Bent, 1965) apresenta, no entanto, um conceito muito

importante que é o da temperatura para a qual estão identicamente povoados o primeiro e segundo níveis quânticos. Verifica-se que essa temperatura, tipicamente, para o caso da energia electrónica, é de 40000 K, o que, confirmando as nossas previsões, invalida o princípio de «Aufbau» para temperaturas como as solares, onde um número razoável de configurações excitadas devem existir.

Pode generalizar-se a ideia de quantização à energia associada aos outros movimentos das partículas, sendo os alunos levados a admitir, desta feita, temperaturas para a igualdade de populações entre os dois primeiros níveis quânticos (Bent, 1965) da ordem de 10^{-17} K para a translacção, de 2 K para a rotação e de 2000 K para a vibração (note-se, a título de curiosidade, que, para a energia nuclear, é apontado um valor de 10^{11} K). Assim sendo, é fácil compreender-se que os estados quânticos de translacção representam praticamente um contínuo, e que, para as temperaturas normais à superfície da Terra, não há restrições impostas pela quantização da rotação. Outro tanto já não se passa com a vibração, podendo dizer-se, de uma forma geral, que um número razoável de configurações excitadas devem existir. Para se estudar esse problema, isto é as consequências da aleatoriedade na distribuição da energia pela matéria, ainda nos anos setenta, o grupo do Prof. Black (Black & al, 1971) teve a ideia de recorrer a um modelo supersimplificado de um sólido, (no fundo um conjunto de osciladores harmónicos, independentes entre si e que podem estar em estados energéticos correspondentes a 0 ou a um número inteiro dos mesmos quanta de energia) chamado sólido de Einstein, e sobre o qual simulou aquilo a que chamou o «baralhamento dos quanta» («quantum shuffling»). Note-se que nos sólidos reais há sempre uma energia residual de vibração e os espaçamentos não são iguais.

Tal exercício pode ser feito com a ajuda de dois dados, cujos lançamentos aleatórios condicionam a movimentação, numa grelha de 6 x 6, de marcas simbolizando os quanta de energia. Uma concretização de tal modelo pode ser feita para o caso de 36 «átomos» por um tabuleiro como o da Figura 1, em que os quanta são simbolizados por marcas e os «átomos» pelas casas. As movimentações são feitas de acordo com os lançamentos de dois dados (um referindo-se ao n^o da linha e outro à coluna). O primeiro lançamento dos dois dados define a casa de partida, se contiver alguma marca, definindo o segundo lançamento a casa de chegada.

^a Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

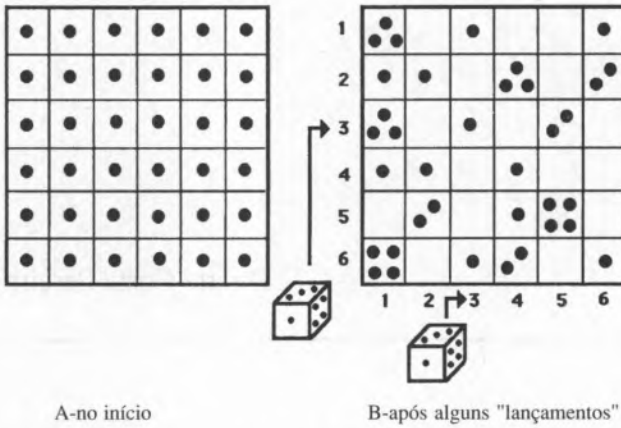


FIGURA 1

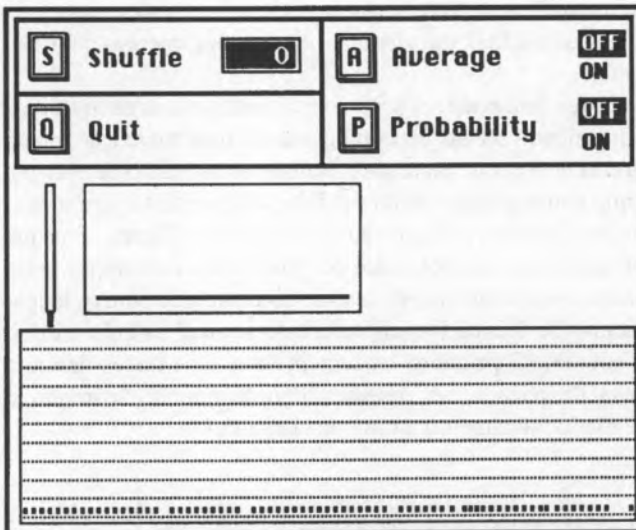
Modelo do sólido de Einstein para 36 osciladores

Ainda melhor, para se atingirem algumas das conclusões quantitativas que se pretendem, será através de um programa de computador, disponível comercialmente e também muito fácil de implementar, que essencialmente replica o que acontece no tabuleiro mas para muito mais átomos e muito mais rapidamente (vide Figura 2A, B e C).

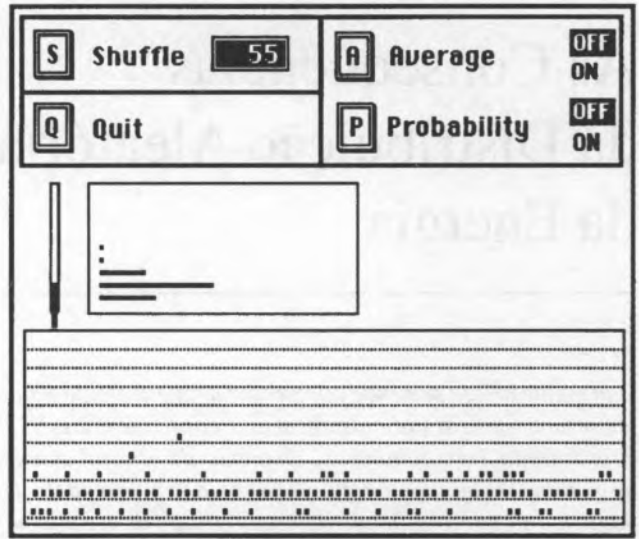
Primeira constatação: existência do equilíbrio térmico

O primeiro aspecto a fazer ressaltar do exercício de «baralhamento de quanta» é o facto de, a partir de uma determinada altura, se atingir uma configuração razoavelmente estável (em termos que excluam a identidade das casas ocupadas) e que, se o número de casas for suficientemente grande, o número relativo das que contêm 0 quanta (note-se que isto não acontece nos vibradores atômicos) e os múltiplos inteiros (note-se que isto também não acontece nos vibradores atômicos) do quantum de vibração, permanece relativamente estável, muito embora as «trocas» a nível «microscópico» se continuem a dar. Com efeito, começando-se por um estado inicial de um quantum por oscilador (Figura 1A ou 2A), ao fim de algum tempo atingem-se configurações mais prováveis (Figura 1B ou 2C), verificando-se que a probabilidade das configurações

A-No princípio



B-Depois de algum tempo



C-Mais tarde

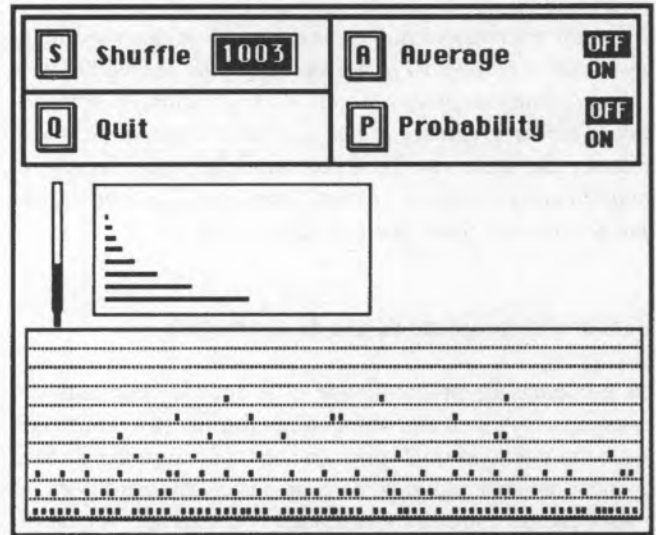


FIGURA 2

Modelo do Sólido de Einstein, Baralhamento de quanta em 200 partículas

rações (proporcional ao n^0 de realizações diferentes possíveis - microestados - destas: W), embora se continuem a processar as transformações a nível «atômico», estabiliza razoavelmente (Figura 3).

Número de lançamentos	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	W (Probabilidade)
5	5	26	5					6×10^{10}
10	7	22	7					1×10^{14}
20	13	12	9	2				2×10^{17}
30	17	8	5	6				3×10^{17}
40	16	11	2	7				1×10^{17}
50	17	11	3	2	2	1		1×10^{18}
60	16	13	2	2	2	1		4×10^{17}
70	20	8	2	2	2	2		2×10^{17}
80	18	10	2	3	2	1		7×10^{17}
90	20	8	3	1	1	3		1×10^{17}
100	19	9	3	2	1	1	1	7×10^{17}

FIGURA 3

Evolução das configurações do sólido de Einstein (exemplo manual de 36 osciladores)

É exactamente neste facto que consiste o equilíbrio térmico, que assim fica perfeitamente simulado. Ele não é mais que a tendência para as configurações mais prováveis observada quando da distribuição da energia pela matéria.

Segunda constatação: constância da razão do nível de ocupação de estados e significado físico desta constante

Seja qual for o exercício de baralhamento de quanta por que se tenha optado, interessa chamar a atenção para a constância (aproximada) da razão r entre as populações de níveis vizinhos e encontrar o significado físico dessa razão. Claro está que a constância será muito mais rigorosa na versão computador (Figura 2) do que na versão manual (Figura 1). Quanto ao significado físico dessa razão basta considerar que o número total de partículas N deve ser dado pela soma das que têm zero quanta (n_0), mais das que têm um quantum (n_1), mais das que têm dois quanta (n_2), mais das que têm três quanta (n_3), etc.

$$n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N \quad (1)$$

enquanto que o número de quanta total q , deverá ser dado pela soma:

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots = q \quad (2)$$

Atendendo à verificada constância da razão r entre as populações de níveis vizinhos, tem-se:

$$r = n_0/n_1 = n_1/n_2 = n_2/n_3 = \dots > 1$$

e

$$r' = 1/r < 1$$

Por substituição em (1) e (2), obtêm-se as somas:

$$S = 1 + r' + r'^2 + r'^3 + \dots = N/n_0 \quad (1'')$$

$$T = r' + 2r'^2 + 3r'^3 + \dots = q/n_0 \quad (2'')$$

Para um grande número de partículas e quanta é legítimo tomar a soma infinita da série, que para estes casos bem conhecidos (já que $1/r < 1$) é respectivamente:

$$S = 1/(1-r') = N/n_0 \quad (1''')$$

$$T = r'/(1-r')^2 = q/n_0 \quad (2''')$$

Ou então

$$r = 1 + N/q \quad (3)$$

Por outro lado da expressão facilmente deduzível do número de microestados do sistema

$$W = (N-1+q)! / (N-1)! q! \quad (4)$$

quando se fornece um quantum de energia ao sistema, o número de microestados será:

$$W' = (N+q)! / (N-1)! (q+1)! \quad (5)$$

Da comparação directa de (4) e (5), resulta atendendo a que $q+1 \sim q$

$$W' = W(1 + N/q) \quad (6)$$

e atendendo a (3), vem finalmente:

$$W' = rW \quad (7)$$

O que acarreta para r o significado físico de *o número por que resulta multiplicado o número de microestados do sistema, quando a ele se adiciona um quantum.*

Terceira constatação: caracterização dos estados térmicos dos sistemas e do equilíbrio térmico

A razão r , ou melhor $1/r$, aparece como caracterizando os estados térmicos dos sistemas e a explicar factos como o de os corpos frios aquecerem e o de os corpos quentes arrefecerem, quando postos em contacto. Com efeito, atendendo ao significado físico de r descrito no número anterior, a redução do número de microestados operada pela extracção de um quantum no corpo quente ($1/r$ maior) é sempre menor que o aumento do número de microestados correspondente à aquisição de um quantum pelo corpo frio, por isso (por ser no sentido da maior probabilidade) é que maioritariamente e portanto inexoravelmente na escala macroscópica a passagem dos quanta se faz dos corpos quentes para os frios, convergindo os valores de r dos dois corpos para um r intermédio. Podem efectuar-se simulações por computador (Figura 4) que permitem a confirmação desta forma de enunciar o 2º Princípio da Termodinâmica.

A necessidade de usar medidas mais manejáveis e aditivas (em vez de multiplicativas como as probabilidades de acontecimentos independentes e consequentemente o número de microestados são) leva à contabilização dos microestados através da função de estado S , chamada entropia e em cuja definição intervém k , constante de Boltzman, já introduzida no curriculum com o significado de constante dos gases perfeitos por uma molécula:

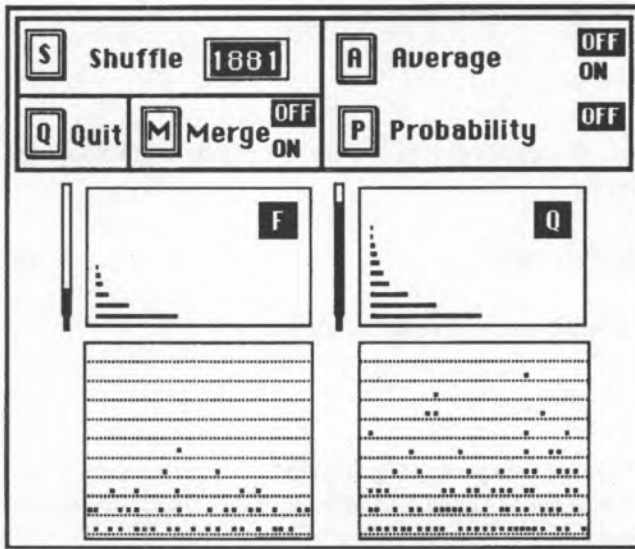
$$S = k \ln W \quad (8)$$

O equilíbrio acontece por maximização da entropia do universo, ou quando

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{exterior}} \quad (9)$$

é igual a zero.

A-Os dois corpos isolados



B-Depois de postos em contacto

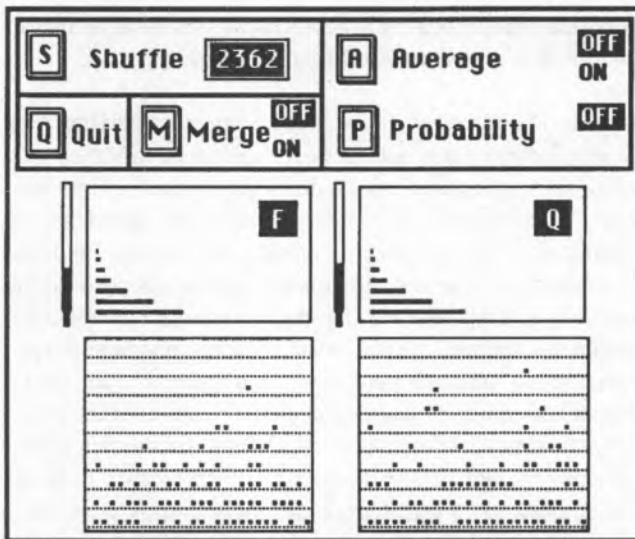


FIGURA 4

Modelo do sólido de Einstein - Equilíbrio térmico

Quarta constatação: definição microscópica de temperatura e coincidência desta com a definição macroscópica

Utilizando a função entropia para caracterizar a transferência de um só quantum ter-se-á, para a variação de entropia associada a essa transferência, atendendo a (7) e (8):

$$\Delta S = k \ln W' - k \ln W = k \ln r \quad (10)$$

Considerando agora não a transferência de um quantum mas de uma quantidade de energia que vai provocar um aumento dU da energia interna do sistema, correspondendo a dU/ϵ quanta, se for ϵ a energia de cada quantum, ter-se-á pois (já que para uma quantidade infinitesimal de variação de energia interna r não variará apreciavelmente):

$$dS = k \ln r \cdot dU/\epsilon \quad (11)$$

Se se tomar como medida do estado térmico do sistema, em vez de $1/r$, $T = \epsilon/k \ln r$ (note-se que então será $r = e^{-\epsilon/kT}$) obtém-se uma medida ideal para o caracterizar, pois que para além de variar monótona e inversamente com r , em vez de variar como $1/r$ entre 0 e 1, varia entre 0 e ∞ . Esta quantidade que depende dos espaçamentos dos níveis quânticos dos sistemas, designa-se por temperatura e a ela corresponde, como se pode ver por substituição a partir de (11) a definição macroscópica da Termodinâmica Clássica no caso do volume e do número de partículas não variarem.

$$T = dU/dS \quad (12)$$

Conclusão: de como um modelo muito grosseiro permite conclusões muito válidas

A estratégia exposta permite a compreensão de conceitos difíceis como o de equilíbrio térmico, entropia e temperatura com toda a naturalidade e operacionalidade. Permite também, o que é muitíssimo importante, fazer a ligação entre o macroscópico e o microscópico como se viu na caracterização do equilíbrio térmico, que não exclui a movimentação a nível microscópico e a caracterização do conceito de temperatura tanto a nível microscópico como macroscópico. Tanto a temperatura como o equilíbrio são conceitos que se aplicam em condições muito diferentes das do modelo devendo referir-se que aquela, tendo em conta o espaçamento variável entre os estados quânticos, é uma verdadeira medida do estado térmico do sistema e que a ideia de equilíbrio se pode estender a fenómenos muito mais complicados, como quando ocorrem reacções químicas, mantendo-se essencialmente a mesma conceptualização: maximização da entropia. As grandes diferenças do modelo relativamente às condições reais dos sólidos, são, como foi dito, o facto de nestes a energia do estado fundamental ser diferente de 0 e de o espaçamento entre níveis quânticos não ser uniforme. Isto traduz-se, na prática, por a função de distribuição da energia conter um termo quântico - $f(E)$ - para além do conhecido e celebrado termo estatístico, o factor de Boltzman - $e^{-E/kT}$ (derivável da nova definição de r , como $r = e^{\epsilon/kT}$) e que representa o número de osciladores com uma energia superior à energia E :

$$N(dE) = f(E) \cdot e^{-E/kT} dE \quad (13)$$

Tal conduz a uma distribuição diferente (Figura 6) (não rigorosamente exponencial) da energia relativamente ao que acontecia no sólido de Einstein (Figura 5), mas não invalida a grande utilidade, pelo menos pedagógica, do modelo. Com efeito, verificou-se que com toda a naturalidade, surgem os fundamentos do equilíbrio químico (no equilíbrio térmico) e da cinética química (no factor de Boltzman). Mais espantoso ainda é o facto de os resultados obtidos sobre T e S serem absolutamente gerais.

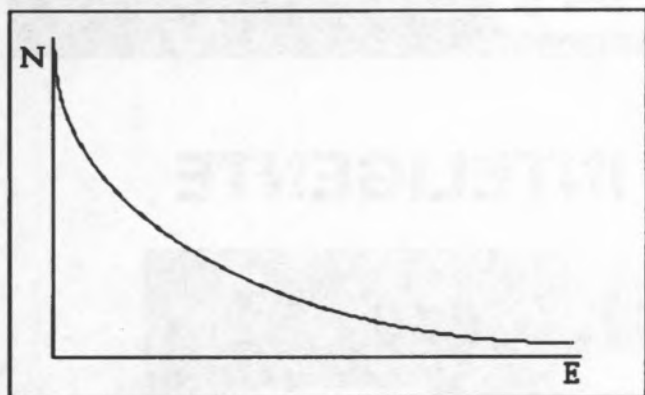


FIGURA 5

Distribuição da energia no sólido de Einstein

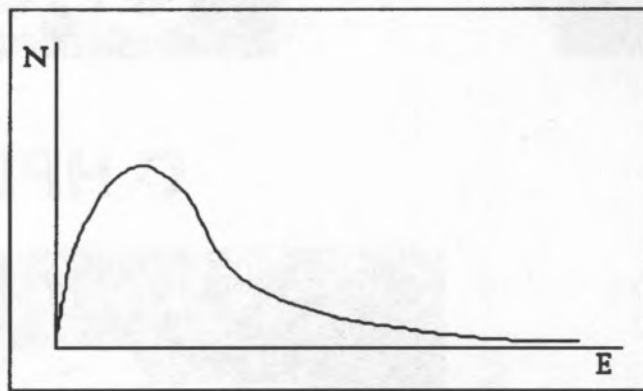


FIGURA 6

Distribuição da energia num sólido real

Referências

- Bent H. A., The Second Law, Oxford University Press, New York, 1965
- Black P. J., Davies P., Ogborn J., A Quantum Shuffling Game for Teaching Statistical Mechanics, Am. J. Phys., vol 39, 1154, 1971
- Costa Pereira D., O Conceito de Entropia e o Ensino da Química, Boletim da SPQ, 25, 25-32, Lisboa, 1986

- Ogborn J., The Nature of Science and its Implications in Science For All, Actas do I Encontro sobre Educação em Ciências, 107-124, Braga, 1988
- Solomon J., How Children Learn about Energy or Does the First Law Come First?, School Science Review, Março, 415-422, 1982
- Stokes B. J. (ed), Nuffield Advanced Chemistry (Revised), Teachers Guide, vol I & II, Longman, Harlow, 1984

WALTHER NERNST (1864-1941)

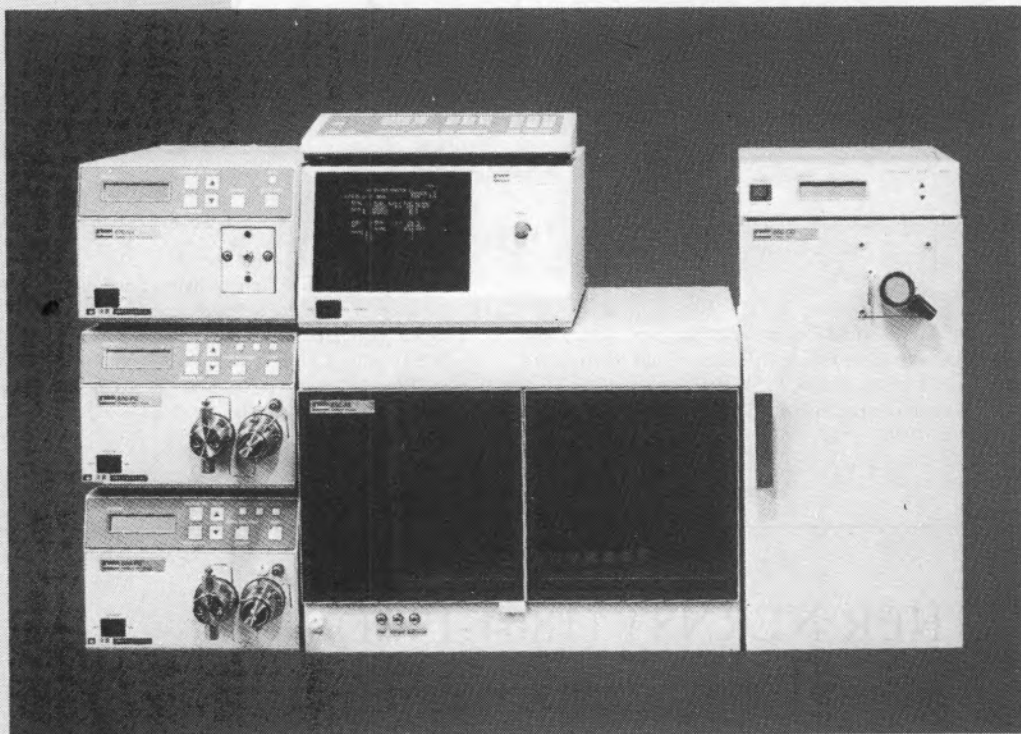


Nernst nasceu em Brieson, na Prússia (hoje, Wabrzezno, Polónia) e estudou na Universidade de Würzburg onde obteve o seu doutoramento em 1887. Nesse mesmo ano foi trabalhar com Ostwald em Leipzig como assistente de investigação e em 1891 tornou-se professor de Química-Física na Universidade de Göttingen. Em 1905 foi nomeado professor de Química-Física na Universidade de Berlim e em 1920 recebeu o Prémio Nobel da Química.

Nernst deixou muitas contribuições preciosas nos domínios da Física e da Química-Física. Aplicou os princípios da Termodinâmica às células electroquímicas e chegou a uma expressão para o potencial eléctrico em função das concentrações. Interpretou o comportamento dos iões em solução aquosa. Em 1905 tratou teoricamente o problema da entropia das substâncias na vizinhança do zero absoluto; esta grande contribuição para a ciência é hoje conhecida como o «teorema do calor de Nernst» ou a «terceira lei da termodinâmica». Em termos cinéticos, Nernst explicou a combinação fotoquímica do hidrogénio e do cloro através de uma cadeia de reacções envolvendo os átomos destes elementos. Anteriormente, Max Bodenstein (1871-1942) tinha tentado explicar a mesma reacção recorrendo a iões e moléculas excitadas sem resultado satisfatório. A explicação de Nernst conduziu a importantes desenvolvimentos na Cinética Química das reacções em cadeia.

JASCO®

O HPLC INTELIGENTE



O ÚNICO SISTEMA MODULAR DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICÁCIA QUE LHE PODE OFERECER:

- Bomba controlada a microprocessador, totalmente programável, com possibilidade de formação de sistemas de baixa e alta pressão, da adaptação a técnicas analíticas e preparativas.
- Grande variedade de detectores (UV-VIS, Fluorimétrico, Índice de Refracção, Electroquímico).
- Possibilidade de automatização total com controlador e injector automático.

O SISTEMA QUE CRESCE COM AS SUAS NECESSIDADES!

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

R. Camões, 835 • 4000 PORTO
☎ 40 25 05 • Telex 22177 ELNOR P
R. Sarmento de Beires, 38-B • 1000 LISBOA
☎ 80 54 45 • Fax 80 59 48

ELNOR

EQUIPAMENTOS TÉCNICOS E DE LABORATÓRIO S.A.

Taxonomia

– um algoritmo simples para a classificação de resultados

António João de Carvalho da Cruz ^a

A interpretação de resultados experimentais - actividade que faz parte integrante da química [1] - requer técnicas de análise ajustadas à natureza dos resultados disponíveis, por um lado, e ao objectivo do estudo, por outro [2].

Por isso, quando mais do que uma propriedade é determinada para um sistema é indispensável a utilização de métodos multi-paramétricos [2].

Entre as vantagens desses métodos, pode referir-se aquelas que dizem respeito à redução do volume de dados que é necessário interpretar e as que resultam da possibilidade de representação gráfica a duas dimensões do que, sem a análise multi-paramétrica, para N propriedades, só pode ser graficamente representado a N dimensões [3, 5-6].

A regressão multi-linear, a análise de componentes principais, a análise de factores e a taxonomia numérica – são alguns dos métodos multi-paramétricos mais correntemente utilizados, para os quais existem diversos algoritmos possíveis [3, 5-6]. À excepção dos métodos de taxonomia numérica, todos os outros recorrem à álgebra matricial (inversão de matrizes, determinação de valores próprios e de vectores próprios, por exemplo), o que exige computadores de grande poder de cálculo – pelo menos, em comparação com as necessidades de alguns dos métodos de taxonomia numérica.

O algoritmo TAXONOMIA, aqui representado, embora considere várias opções, é facilmente transposto para uma linguagem de programação (BASIC, por exemplo) e apresenta como características o facto de não necessitar de grande quantidade de memória nem de tempo de computação elevado. Um micro-computador de pequeno porte como o Zx Spectrum é, em princípio, suficiente para qualquer utilização corrente.

Métodos de taxonomia numérica

Os métodos de taxonomia numérica ou métodos hierárquicos de classificação (*hierarchical clustering methods*, na bibliografia de expressão inglesa) ou métodos de identificação de padrões (*pattern recognition*) são um conjunto de métodos matemáticos de classificação de resultados ou unidades taxonómicas operacionais (OTU ou *operational taxonomic units*) segundo a semelhança de um conjunto de parâmetros denominados características [3].

Nesse conjunto pode-se distinguir duas grandes classes de métodos: os que procedem à classificação em grupos ou conjuntos previamente conhecidos (*supervised learning methods*) e aqueles que classificam os dados em conjuntos

que parecem relacionados (*unsupervised learning methods*) [4].

A esta segunda classe pertencem os métodos SAHN ou métodos sequenciais, aglomerativos, hierárquicos e de não sobreposição. São sequenciais porque apenas um elemento é classificado de cada vez. Aglomerativos porque partem de unidades taxonómicas individuais que são agrupadas em conjuntos, os quais, por sua vez, dão origem a outros conjuntos. Hierárquicos porque o número de conjuntos diminui com o nível ou avanço da classificação. De não sobreposição porque, para cada nível de classificação, cada unidade taxonómica individual pertence apenas a um conjunto [3]. Destes métodos, os métodos UPGMA (*unweighted pair group method using arithmetic averages*), ou métodos de agrupamento não pesado através de médias aritméticas, são dos mais utilizados – por exemplo para a classificação de objectos, a partir da composição química, segundo a sua origem [1, 7-8]. Muito semelhantes são os métodos WPGMA (*weighted pair...*), que só diferem dos anteriores no facto de usarem médias pesadas no agrupamento. O algoritmo TAXONOMIA permite utilizar um método de cada um dos tipos.

Convém referir que as classificações obtidas não são independentes dos métodos utilizados nem, sequer, do parâmetro empregue como medida de semelhança [2-3, 5-6].

Medidas de semelhança

A classificação das unidades taxonómicas operacionais faz-se com base num parâmetro que mede a semelhança entre as características. Os dois mais frequentemente usados são o coeficiente de correlação e a distância euclideana [3].

Sendo X_{ij} o valor da característica j da unidade taxonómica individual i e sendo n o número de unidades taxonómicas individuais e m o número de características, a distância euclideana entre a unidade taxonómica i e a unidade taxonómica k é definida por

$$d_{ik} = [\sum_{j=1}^m (X_{ij} - X_{kj})^2]^{1/2} \quad (1)$$

e o coeficiente de correlação entre as unidades taxonómicas i e k é definido por

^a Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica. Centro de Química-Física e Radioquímica da Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, 1294 Lisboa Codex

$$r_{ik} = \frac{S_{ik}}{S_i S_k} \quad (2)$$

em que S_{ik} é a covariância entre as características de i e as características de k e S_i e S_k o desvio-padrão das características, respectivamente, de i e de k , ou seja

$$S_{ik} = 1/(m-1) \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)(X_{kj} - \bar{X}_k) \quad (3)$$

$$S_i = [1/(m-1) \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)^2]^{1/2} \quad (4)$$

$$S_k = [1/(m-1) \sum_{j=1}^m (X_{kj} - \bar{X}_k)^2]^{1/2} \quad (5)$$

em que \bar{X}_i e \bar{X}_k representam o valor médio das m características da unidade taxonómica i e da unidade taxonómica k , respectivamente. A equação (2) pode escrever-se como

$$r_{ik} = \frac{\sum_{j=1}^m (X_{ij} X_{kj}) - \sum_{j=1}^m X_{ij} \sum_{j=1}^m X_{kj} / (m-1)}{\{[\sum_{j=1}^m X_{ij}^2 - (\sum_{j=1}^m X_{ij})^2 / (m-1)] [\sum_{j=1}^m X_{kj}^2 - (\sum_{j=1}^m X_{kj})^2 / (m-1)]\}^{1/2}} \quad (6)$$

a qual, do ponto de vista computacional, é mais útil [3, 9]. A distância euclideana mede o afastamento entre os pontos que representam as unidades taxonómicas operacionais num espaço de dimensão igual ao número de unidades taxonómicas individuais (m). Assim, duas unidades taxonómicas idênticas são, nessa representação, coincidentes, pelo que a distância euclideana entre elas é 0. Portanto, quanto menor for a distância, maior é a semelhança.

O coeficiente de correlação é um parâmetro que mede a relação entre variáveis. Em módulo, o seu valor está compreendido entre 0 e 1. Quando o coeficiente de correlação é 1 as variáveis comportam-se de igual modo, enquanto que ao valor 0 corresponde a ausência de qualquer relação. Assim, quanto menor for o coeficiente de correlação, menor é a semelhança.

Portanto, o coeficiente de correlação e a distância euclideana não medem a mesma propriedade: o primeiro compara variações, enquanto o segundo compara valores. Por exemplo, se as variáveis tomarem determinados valores para um sistema e o dobro desses valores para outro sistema, o coeficiente de correlação permite classificar as duas amostras como semelhantes (coeficiente de correlação = 1), mas a distância euclideana permite classificá-las como dissemelhantes (distância euclideana > 0).

Transformação e normalização dos resultados

A classificação das unidades taxonómicas de acordo com as características, no caso em que cada uma destas toma valores de ordem de grandeza diferente da dos valores das restantes características, não é bem sucedida se os resultados não forem normalizados (*scaling*). O coeficiente de correlação terá sempre um valor próximo de 1, enquanto a distância euclideana dependerá quase só da característica com valores de maior grandeza.

Sendo χ_{ij} o valor não normalizado da característica j da unidade taxonómica i , $\bar{\chi}_j$ o valor médio da característica j nas n unidades taxonómicas e S_j o respectivo desvio-padrão,

$$\bar{\chi}_j = 1/n \sum_{i=1}^n \chi_{ij} \quad (7)$$

e

$$S_j = [1/(n-1) \sum_{i=1}^n (\chi_{ij} - \bar{\chi}_j)^2]^{1/2} \quad (8)$$

O valor normalizado da característica j da unidade taxonómica i , X_{ij} , é obtido por subtracção do valor médio da característica e divisão pelo desvio-padrão:

$$X_{ij} = (\chi_{ij} - \bar{\chi}_j) / S_j \quad (9)$$

Os valores X_{ij} dizem-se centrados e expressos em unidades de desvio-padrão.

A situação mais vulgar é aquela em que as unidades taxonómicas individuais são sistemas ou amostras e as características, variáveis ou propriedades. A normalização é feita, portanto, através do cálculo da média de cada uma das propriedades e do respectivo desvio-padrão.

Porém, há casos em que interessa classificar as propriedades (cf. a aplicação adiante apresentada), as quais, nestas circunstâncias, são, portanto, as unidades taxonómicas operacionais. Como, em princípio, são maiores as diferenças entre os valores das propriedades de uma só amostra do que as diferenças entre os valores de uma só propriedade nas diferentes amostras, regra geral, a classificação das propriedades não é significativamente afectada pela normalização. No algoritmo TAXONOMIA a normalização é feita sempre propriedade a propriedade, independente da classificação pretendida ser a das amostras ou a das propriedades. Por outro lado, há situações em que é conveniente transformar os resultados antes da normalização. Por exemplo, para a classificação dos meteoritos, a partir da sua composição em elementos vestigiais, são utilizados os logaritmos das concentrações [1].

Porém, deve sublinhar-se a diferença entre a transformação e a normalização dos resultados. Enquanto a primeira, quando é feita, é-o por razões de significado (significado químico, por exemplo), a normalização dos resultados é justificada, apenas, por razões matemáticas.

Classificação

O ponto de partida para a classificação é a matriz de semelhança, a qual é uma matriz quadrada, de dimensão $n \times n$, com elementos que correspondem à medida de semelhança entre a unidade taxonómica correspondente à linha da matriz e a unidade taxonómica correspondente à coluna. Os elementos diagonais são iguais a 0, se o parâmetro de semelhança for a distância euclideana, ou iguais a 1, se o coeficiente de correlação for a medida de semelhança.

Nos métodos SAHN, nessa matriz inicial é procurado o menor elemento não diagonal ou o maior, conforme o parâmetro de semelhança seja, respectivamente, a distância euclideana ou o coeficiente de correlação. As duas unidades taxonómicas correspondentes a esse parâmetro de semelhança são reunidas, sendo os parâmetros de semelhança entre a nova unidade taxonómica e as restantes calculados a partir dos parâmetros correspondentes às duas unidades taxonómicas antes de agrupadas. Deste modo, a

matriz de semelhança é reduzida de uma linha e de uma coluna. O processo é repetido até se obter uma matriz de dimensão 2 x 2.

No caso particular dos métodos UPGMA e dos métodos WPGMA, o agrupamento (*linkage*) dos parâmetros de semelhança faz-se por média aritmética. No segundo caso, o dos métodos pesados, o cálculo da média é feito sempre por adição dos dois parâmetros anteriores e divisão por dois, independentemente do facto de esses parâmetros corresponderem a conjuntos com diferentes números de unidades taxonómicas individuais. No primeiro caso, o dos métodos não pesados, o cálculo da média é feito considerando o número de unidades taxonómicas individuais correspondentes a cada um dos parâmetros anteriores. Assim, todas as unidades taxonómicas individuais têm o mesmo peso em qualquer nível da classificação, ao contrário do que sucede com os métodos WPGMA [3].

Interpretação da classificação

Com os valores dos parâmetros de semelhança para os quais se procede aos agrupamentos, pode-se facilmente construir um dendrograma como os apresentados nas Figuras 1 e 2.

Embora não esteja no âmbito desta nota abordar as questões colocadas pela interpretação das classificações, há dois problemas que se podem referir brevemente.

O primeiro é o do número de conjuntos e resulta do facto de qualquer número entre 1 e o número de unidades taxonómicas individuais poder ser considerado. Como esses dois extremos correspondem a situações triviais (todas as unidades taxonómicas individuais formam n conjuntos de 1 elemento e 1 conjunto de n elementos), é um número intermédio aquele que, de facto, interessa considerar. Qual é esse número? – eis a questão.

Em algumas das situações correntes há alguma informação disponível *a priori* que pode ajudar nessa escolha. Por exemplo, no caso da classificação das amostras arqueológicas apresentado adiante, ao qual se refere a Figura 1, existe a observação do perfil estratigráfico, segundo o qual as

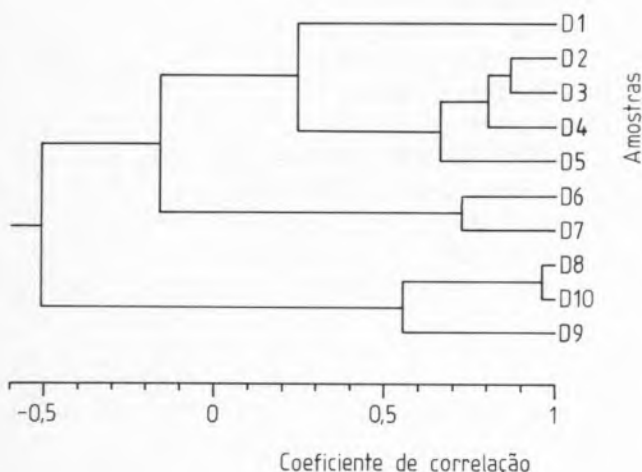


FIGURA 1

Classificação das amostras utilizando o coeficiente de correlação como medida de semelhança

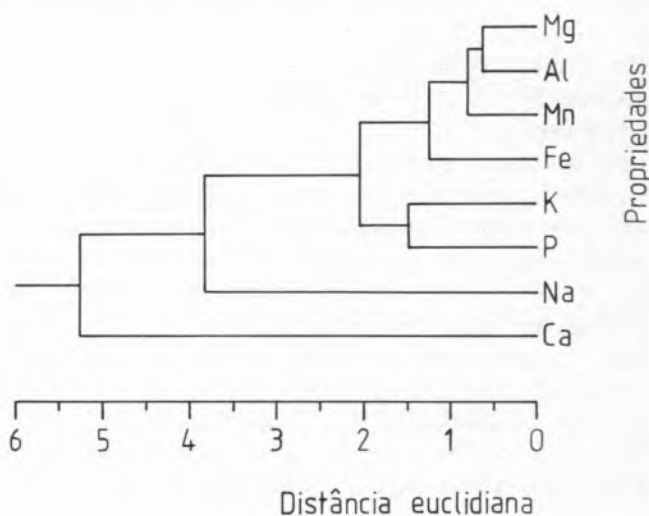


FIGURA 2

Classificação das propriedades utilizando a distância euclidiana como medida de semelhança

amostras D1 a D5 pertencem a uma camada estratigráfica, ainda que complexa e bastante remexida, e as amostras D6 a D10 pertencem a outra camada macroscopicamente distinta da primeira. Nesta situação, considerar apenas dois conjuntos parece ser uma escolha razoável. Para esse nível de classificação, segundo o dendrograma da Figura 1, tem-se um conjunto formado pelas amostras D1 a D7 e um conjunto formado pelas amostras D8 a D10 – o que não está de acordo com as observações macroscópicas, mas que pode ser discutido em função de outras informações [10].

Nos casos em que o coeficiente de correlação é utilizado como medida de semelhança existem aspectos de significado estatístico que podem ser tomados em conta. Assim, como o coeficiente de correlação só é estatisticamente significativo para valores que satisfaçam a equação

$$|r_{ij}| > t / (t^2 + N) \quad (10)$$

em que t é o parâmetro t de Student para um dado nível de probabilidade (obtido em tabela) e N o número de graus de liberdade ($m-2$), ou seja, como só para valores de r_{ij} que verificam a equação (10) se pode considerar que a correlação obtida, para a probabilidade escolhida, não é devida ao acaso [9], pode-se considerar que só têm significado estatístico os conjuntos definidos a valores do coeficiente de correlação que satisfaçam aquela equação.

Para o exemplo apresentado, para uma probabilidade de 90%, só são estatisticamente significativos valores de $r_{ij} > 0,6215$, pelo que, segundo este critério, o número de conjuntos a considerar não deve ser inferior a 5. Nesta situação, têm-se os seguintes conjuntos: D1; D2 a D5; D6 a D7; D9; D8 e D10 (cf. Figura 1). Esta classificação já não se opõe às observações estratigráficas, pois admite, a um nível de classificação mais elevado a separação entre as amostras D1 a D5, por um lado, e as amostras D6 a D10, por outro, mas é necessário interpretar os três conjuntos formados pelas amostras D6 a D10 [10].

Quando não existe qualquer informação *a priori* que possa ajudar a decidir qual o número de conjuntos que deve ser considerado na classificação, este problema torna-se de ainda de mais difícil resolução.

Um segundo problema colocado pela interpretação dos dendrogramas é o que diz respeito ao acaso, à causa e à consequência.

Uma correlação estatisticamente significativa entre duas unidades taxonómicas ou uma pequena distância euclideana não significam necessariamente uma relação de causa e efeito. Podem ser devidos, apenas, ao acaso. Porém, mesmo que se admita a existência duma relação causal, por um lado, é difícil, por vezes, identificar a causa e o efeito, por outro lado, frequentemente as restantes unidades taxonómicas influem na associação encontrada.

Portanto, a classificação que a taxonomia numérica permite deve ser considerada apenas ao nível das hipóteses, a menos que existam outras indicações independentes [9].

Explicação do algoritmo

O algoritmo TAXONOMIA, aqui representado, considera várias possibilidades: utilização dum método UPGMA ou dum método WPGMA, classificação das amostras ou das propriedades, transformação e normalização ou não dos resultados introduzidos e utilização de duas medidas de semelhança (coeficiente de correlação e distância euclideana).

É facilmente transposto para qualquer linguagem de programação e, como já foi mencionado, um micro-computador de pequeno porte como o Zx Spectrum é suficiente para a maioria das aplicações correntes.

No algoritmo pode-se distinguir quatro fases:

- introdução de resultados;
- transformação e normalização dos resultados;
- cálculo da matriz de semelhança;
- classificação dos resultados.

Os resultados são introduzidos depois de definido o número de propriedades (PROP) e o número de amostras (AM). São guardados na matriz A de dimensão AM x PROP. São introduzidos, também, as identificações das amostras e os nomes das variáveis, dados que são guardados nas matrizes de caracteres A\$ e P\$, respectivamente, de dimensão AM x 1 e PROP x 1.

A segunda das fases é opcional, seja no que se refere à transformação, seja no que se refere à normalização dos dados. No caso presente aquela consiste numa transformação logarítmica, mas o algoritmo pode ser facilmente modificado de modo a permitir outra transformação. Porém, é necessário que os resultados suportem a transformação pretendida (no caso da transformação logarítmica é necessário que os resultados sejam maiores que 0). A variável TRANSFORMAR, conforme tenha o valor 1 ou 0, permite seleccionar ou não, respectivamente, essa opção. De igual modo, conforme a variável NORMAL toma o valor 1 ou o valor 0 é feita ou não a normalização dos resultados.

Os resultados, transformados e normalizados no caso de terem sido essas as opções seleccionadas, são transferidos para a matriz M de dimensão AM x PROP. Isso permite que a matriz A aguarde os resultados tal como foram introduzidos.

A partir da matriz M é construída a matriz de semelhança, R, de dimensão AM x AM se se pretender classificar as amostras (variável CLASSE=1) ou de dimensão PROP x

PROP se se pretender classificar as propriedades (variável CLASSE=2). Em qualquer dos casos, a matriz R é simétrica e os seus elementos são calculados através da equação (6), se o parâmetro de semelhança for o coeficiente de correlação (variável PARÂMETRO=1), ou através da equação (1), se o parâmetro de semelhança for a distância euclideana (variável PARÂMETRO=2).

Finalmente, os resultados são classificados utilizando a média não pesada (variável MÉTODO=1) ou a média pesada (variável MÉTODO=2), a que corresponde, respectivamente, um método UPGMA ou um método WPGMA.

A classificação é apresentada numa tabela semelhante às tabelas II e III, que consistem em pares de amostras ou de propriedades, conforme o caso, e respectivo parâmetro de semelhança. Com esses resultados pode-se traçar um dendrograma como os das Figuras 1 e 2.

Algoritmo

INÍCIO DO ALGORITMO TAXONOMIA

```
{Introdução dos resultados}
Ler AM, PROP
Para i variando de 1 a PROP repetir
| Ler P$(i)
Para i variando de 1 a AM repetir
| Ler A$(i)
  Para j variando de 1 a PROP repetir
  | Ler A(i,j)
Ler TRANSFORMAR, NORMAL, CLASSE,
PARÂMETRO, MÉTODO
{Transformação e normalização dos resultados}
Para j variando de 1 a PROP repetir
| Se NORMAL=1 então
  | SX← 0
  | SX2← 0
  Para i variando de 1 a AM repetir
  | Se TRANSFORMAR=1 então
  | M(i,j)←ln A(i,j)/2.303
  Senão
  | M(i,j)←A(i,j)
  Se NORMAL=1 então
  | SX←SX+M(i,j)
  | SX2←SX2+M(i,j)*M(i,j)
  Se NORMAL=1 então
  | X←SX/AM
  | S←((SX2-SX*SX/AM)/(AM-1))1/2
  Para i variando de 1 a AM repetir
  | M(i,j)←(M(i,j)-X)/S
{Cálculo da matriz de semelhança}
Se PARÂMETRO=1 então
| Rii←1
Senão
| Rii←0
Se CLASSE=1 então
| RM←AM
| RN←PROP
Senão
| RM←PROP
| RN←AM
```

```

Para i variando de 1 a RM repetir
| Se CLASSE=1 então
| | R$(i)←A$(i)
Senão
| | R$(i)←P$(i)
R(i,i)←Rii
Para j variando de 1 a i-1 repetir
| SX←0
| Se PARÂMETRO=1 então
| | SX2←0
| | SY←0
| | SY2←0
| | SXY←0
Para k variando de 1 a RN repetir
| Se CLASSE=1 então
| | X←M(i,k)
| | Y←M(j,k)
Senão
| | X←M(k,i)
| | Y←M(k,j)
| Se PARÂMETRO=1 então
| | SX←SX+X
| | SY←SY+Y
| | SX2←SX2+X*X
| | SY2←SY2+Y*Y
| | SXY←SXY+X*Y
Senão
| | SX←SX+(X-Y)*(X-Y)
| Se PARÂMETRO=1 então
| | R(i,j)←(SXY-SX*SY/RN)/((SX2-SX*SX/RN)*(SY2-
| | -SY*SY/RN))1/2
Senão
| | R(i,j)←(SX)1/2
| R(j,i)←R(i,j)
{Classificação}
Para i variando de 1 a RM repetir
| S(i)←1
Para k variando de RM a 2 diminuindo 1 repetir
| ri←1
| rj←2
| M←R(1,2)
Para i variando de 1 a k repetir
| Para j variando de 1 a i-1 repetir
| | Se (PARÂMETRO=1 e R(i,j)>M) ou (PARÂMETRO=2
| | e R(i,j)<M) então
| | | M←R(i,j)
| | | ri←i
| | | rj←j
| Se ri>rj então
| | ri↔rj
Escrever R$(ri),»/,R$(rj),»:,M
Para i variando de 1 a k repetir
| Se i=ri ou i=rj então
| | R(ri,i)←Rii
Senão
| | R(ri,i)←(S(ri)*R(ri,i)+S(rj)*R(rj,i))/(S(ri)+S(rj))
Se MÉTODO=1 então
| S(ri)←S(ri)+S(rj)
Para i variando de rj+1 a k repetir
| Se MÉTODO=1 então

```

```

| S(i-1)←S(i)
R$(i-1)←R$(i)
Para j variando de 1 a k repetir
| R(i-1,j)←R(i,j)
| R(i,j-1)←R(i,j)

```

FIM DO ALGORITMO

Aplicação: a coluna de amostragem D da gruta do Caldeirão

No âmbito dum estudo geoquímico de preenchimentos sedimentares de grutas e de abrigos com vestígios de ocupação humana pré-histórica [10-12], determinou-se para um conjunto de 10 amostras, correspondentes à coluna de amostragem D da gruta do Caldeirão (Tomar), diversas propriedades químicas, entre as quais a concentração de oito elementos na fracção solúvel em ácido clorídrico concentrado, resultados que são apresentados na Tabela 1 [10].

TABELA 1
Resultados utilizados para a classificação

Amostras	Teor %							
	Na	K	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	P
D1	0,0451	0,238	0,238	9,0	2,16	0,086	2,22	0,510
D2	0,0452	0,265	0,258	9,7	2,46	0,099	2,46	0,569
D3	0,0448	0,280	0,258	7,5	2,58	0,105	2,57	0,573
D4	0,0462	0,278	0,263	9,0	2,97	0,104	2,60	0,629
D5	0,0452	0,268	0,262	10,2	2,58	0,096	2,47	0,655
D6	0,0432	0,295	0,251	10,8	2,39	0,094	2,46	0,720
D7	0,0450	0,283	0,251	12,3	2,44	0,098	2,38	0,617
D8	0,0463	0,256	0,228	13,7	2,16	0,085	2,09	0,518
D9	0,0401	0,239	0,209	13,6	1,89	0,073	1,84	0,415
D10	0,0484	0,252	0,223	14,2	2,10	0,080	1,91	0,471

As amostras D1 a D5 correspondem à camada superficial A/B/C/D, muito remexida e com materiais arqueológicos que vão do Neolítico Médio ou Final ao presente, e as amostras D6 a D10 correspondem à camada E_p, Solutrense (Paleolítico Superior) [10].

Na Tabela 2 apresenta-se a classificação das amostras – obtida com um programa escrito em BASIC a partir do algoritmo TAXONOMIA. Foi seleccionado o método UPGMA, não se fez qualquer transformação dos resultados mas fez-se a sua normalização. Utilizou-se o coeficiente de correlação como medida de semelhança. Com os resultados da Tabela 2 traçou-se o dendrograma da Figura 1, já discutido atrás.

TABELA 2
Classificação das amostras

Amostras	Coefficiente de correlação
D8 / D10	0,9610
D2 / D3	0,8658
D2 / D4	0,8013
D6 / D7	0,7267
D2 / D5	0,6608
D8 / D9	0,5558
D1 / D2	0,2446
D1 / D6	-0,1581
D1 / D8	-0,5087

Na Tabela 3 apresenta-se uma classificação das 8 propriedades feita nas mesmas condições que a classificação das amostras excepto no facto de se ter utilizado a distância euclideana como medida de semelhança. Com esses resultados traçou-se o dendrograma da Figura 2, o qual sugere que os teores em K, Mg, Mn, Fe, Al e P nessa fracção estão relacionados entre si, ao contrário do que sucede com o Ca e o Na. Esta classificação, idêntica à que se obtém utilizando o coeficiente de correlação como medida de semelhança, pode ser interpretada em termos de diferentes origens dos materiais. Assim, os 6 elementos que surgem associados correspondem a materiais com origem no

TABELA 3
Classificação das propriedades

Propriedades	Distância euclidiana
Mg / Al	0,6302
Mg / Mn	0,8081
Mg / Fe	1,2548
K / P	1,4782
K / Mg	2,0556
Na / K	3,8175
Na / Ca	5,2659

exterior da gruta, enquanto o Ca existente nos sedimentos corresponde a materiais com origem na própria gruta, que é calcárea [10].

Referências

- [1] Massart, Desiré L.; Kaufman, Leonard; Esbensen, Kim H.; *Anal. Chem.*, **54**(6), 911-917 (1982).
- [2] Brown, Steven D.; Barker, Todd Q.; Larivee, Robert J.; Monfre, Stephen L.; Wilk, Harlan R.; *Anal. Chem.*, **60**(12), 252R-273R (1988).
- [3] Massart, Desiré L.; Dijkstra, Auke; Kaufman, Leonard; *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*, Amsterdam, Elsevier (1978).
- [4] Kowalski, B. R.; Schatzki, T. F.; Stross, F. H.; *Anal. Chem.*, **44**(13), 2176-2180 (1972).
- [5] Kowalski, Bruce R.; *Anal. Chem.*, **47**(13), 1152A-1162A (1975).
- [6] Beebe, Kenneth R.; Kowalski, Bruce R.; *Anal. Chem.*, **59**(17), 1007A-1017A (1987).
- [7] Cabral, J. M. P.; Gouveia, M. A.; *Portugal. Phys.*, **10**(1-2), 101-116 (1979).
- [8] Picon, Maurice; Le Mière, Marie, in Miskovsky, Jean-Claude (ed.), *Géologie de la Préhistoire: Méthodes, techniques, applications*, Paris, Géopré, 883-901 (1987).
- [9] Glass, Gene V.; Stanley, Julian C.; *Métodos Estadísticos Aplicados a las Ciencias Sociales*, Madrid, Prentice/Hall (1974).
- [10] Cruz, António João de Carvalho, submetido a *Arqueologia* (1989).
- [11] Cruz, António João de Carvalho, *Arqueologia*, **16**, 130-134 (1987).
- [12] Cruz, António João de Carvalho, *Ler História*, **13**, 143-146 (1988).

JOHANNES NICOLAUS BRØNSTED (1879-1947)



Brønsted nasceu em Varda, na Dinamarca, e em 1908 obteve o seu doutoramento em Química na Universidade de Copenhague. Foi, então, nomeado professor de Química-Física nessa Universidade, onde se conservou até à data da sua morte.

O trabalho de Brønsted desenvolveu-se principalmente nos domínios da Termodinâmica e da Cinética de soluções electrolíticas. Em 1923, quase em simultâneo com o químico britânico T. Martin Lowry (1874-1936), propôs definições de ácidos e bases em termos de transferência protónica. Num importante artigo que publicou em 1924 em colaboração com o químico americano Victor K. La Mer

(1895-1966) usou a teoria de Debye-Hückel para obter uma relação entre o coeficiente de actividade de um ião e a força iónica, entidade esta que tinha sido definida em 1921 pelo químico americano Gilbert Newton Lewis (1875-1946).

Com base nas definições de ácidos e bases desenvolveu o conceito de catálise ácido-base geral. Em 1924 propôs relações, actualmente conhecidas como «equações de Brønsted», entre a actividade catalítica de um ácido ou de uma base e a sua força ácida ou básica.

Introdução à Cromatografia de Líquidos (HPLC)

Rafael Berbert Chust^a

A Cromatografia de Líquidos (HPLC) é uma técnica analítica de grande impacto actual e com um vasto campo de aplicações, tanto na Indústria como na Universidade e Departamentos Governamentais, seja para o controle de qualidade de rotina ou como potente ferramenta para a investigação pura e aplicada.

No entanto, e apesar de dispor de tão vasto campo de utilização, não encontra no nosso país uma divulgação e uma informação adequada e acessível, à sua altura e que se impõe, especialmente por parte de especialistas nesta área.

O presente trabalho tem por objectivo divulgar a Cromatografia de Líquidos (HPLC), os seus fundamentos e os seus campos de aplicação, estando dividido em quatro partes, como sejam: Introdução, Teoria Fundamental, A Coluna Cromatográfica e O Equipamento.

INTRODUÇÃO

A Cromatografia de Líquidos ou HPLC (High Performance Liquid Chromatography), como é mais vulgarmente conhecida, consiste num método analítico que tem por objectivo a separação de distintas espécies químicas presentes numa amostra. A separação processa-se por meio de um mecanismo de interacção selectiva entre as moléculas do soluto (amostra) e duas fases, uma estacionária e outra móvel.

A fase estacionária refere-se à coluna cromatográfica, ou seja, um cilindro rígido (normalmente de aço ou vidro) no interior do qual se encontra um material de enchimento formado por pequenas partículas.

A fase móvel ou solvente flui continuamente através do sistema, arrastando a amostra injectada pela coluna e pelo detector.

As substâncias presentes na amostra, devido às suas distintas estruturas moleculares e grupos funcionais, dispõem de distintos graus de «afinidade» com as fases móvel e estacionária e por conseguinte as suas velocidades de migração serão igualmente distintas, permitindo o desenvolvimento da separação cromatográfica. Pode-se então concluir que a substância com maior «afinidade» com a coluna é aquela que elui por último e, por oposição, a substância que elui em primeiro lugar será a de menor «afinidade» com o enchimento (fase estacionária).

Como conclusão, a Cromatografia de Líquidos separa as espécies químicas consoante as suas funções moleculares e por conseguinte é um método que pode ser utilizado para separar, identificar e quantificar substâncias presentes em diferentes tipos de produtos.

TEORIA FUNDAMENTAL

Equação Fundamental

Ao procedermos a uma separação cromatográfica por meio de um Cromatógrafo de Líquidos, obtemos um cromatograma, ou seja, uma representação gráfica da separação referida por meio de picos correspondentes a cada um dos componentes da amostra. Para que se possa avaliar qualitativamente a separação, é necessário definir termos como resolução, capacidade de retenção e selectividade relativos à separação ou ao sistema cromatográfico.

Resolução (R)

Suponhamos o cromatograma representado na Figura 1. Define-se resolução como o grau ou magnitude da separação. A expressão matemática de resolução (R) é dada como sendo a diferença entre os volumes de eluição de dois componentes da amostra (V_1 e V_2) pela média da largura de banda cromatográfica de ambos (W_1 e W_2), ou seja:

$$R = \frac{V_2 - V_1}{1/2 (W_1 + W_2)} \quad (1)$$

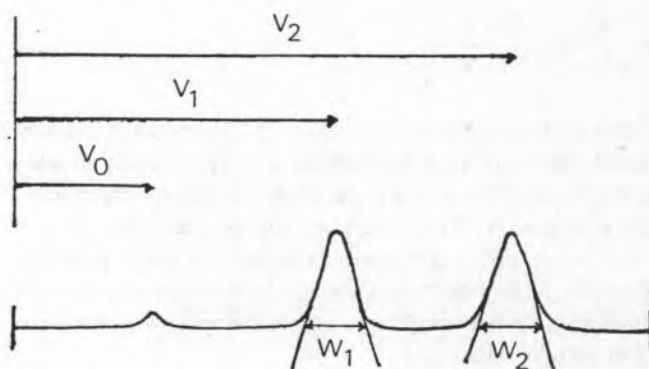


FIGURA 1
Cromatograma-tipo

Note-se que V_1 , V_2 , W_1 e W_2 podem ser expressos em unidades de volume, tempo ou mesmo comprimento no cromatograma, devendo no entanto ter-se em atenção que às medições devem corresponder unidades coerentes, pois que R é uma grandeza adimensional, ou seja, sem unidades.

^a Director Técnico-Comercial KONIK INSTRUMENTS, S.A.

Sendo assim, a resolução deverá ser entendida como o grau segundo o qual um pico se distingue de outro no cromatograma.

Capacidade de Retenção (k')

É sabido que a Cromatografia de Líquidos é uma técnica utilizada frequentemente em análise qualitativa, por meio da verificação da retenção de um dado componente da amostra em determinado sistema cromatográfico. O termo universal utilizado para identificar ou localizar um pico é o factor de capacidade (k') de um sistema cromatográfico. O factor de capacidade relativo a um dado componente é calculado matematicamente segundo a seguinte equação:

$$k' = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \quad (2)$$

onde V_1 e V_0 serão medidos nas mesmas unidades. V_0 é o chamado «volume morto» e é uma medida da retenção para um componente que não interacciona com o sistema. Em termos práticos, V_0 é o volume do sistema desde o injector até ao detector, podendo, devido ao volume insignificante da tubagem, ser assumido como o volume da coluna que não está ocupado pelo enchimento.

Podemos concluir então que k' mede a capacidade de um sistema cromatográfico para reter os componentes da amostra. Note-se que os valores de k' para cada componente são independentes de factores como o fluxo de solvente e a dimensão da coluna.

Selectividade (α)

Outro factor a considerar é a selectividade do sistema cromatográfico, a qual tem a ver directamente com a química envolvida na separação. O factor selectividade (α) ou factor de separação é expresso matematicamente por:

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{V_2 - V_0}{V_1 - V_0} \quad (3)$$

Como se pode concluir, o factor de selectividade diz-nos quando um pico elui relativamente a outro, estando directamente relacionado com a capacidade do sistema em promover a separação. Assim, se $\alpha=1$, temos que $k'_2=k'_1$, e por conseguinte, não ocorre qualquer separação. Logo, para que o sistema tenha poder para separar os componentes de uma amostra, α deve ser maior que 1 (considerando-se óptimo um valor de α igual a 1,2).

Número de Pratos Teóricos (N)

Outra propriedade importante a levar em conta numa separação cromatográfica é o número de pratos teóricos (N) de um sistema, o qual descreve a dispersão do pico cromatográfico em relação ao seu centro, constituindo ao mesmo tempo um método fácil para o controle diário da eficiência do sistema. Se assumirmos que o pico cromatográfico é uma curva de Gauss perfeita, o número de pratos teóricos do sistema pode ser definido, em termos estatísticos clássicos, como:

$$N = \frac{V}{S} \quad (4)$$

onde V é medido em unidades de tempo, volume ou comprimento e S é a variação da dispersão dos picos, medida nas mesmas unidades. Em geral, S é resolvido directamente em função da medida de uma só largura de pico (W).

O método mais simples para o cálculo de N resulta no traçado de uma tangente à curva gaussiana nos seus pontos de inflexão e extrapolando a linha de base até a intersecção com a tangente (Figura 2).

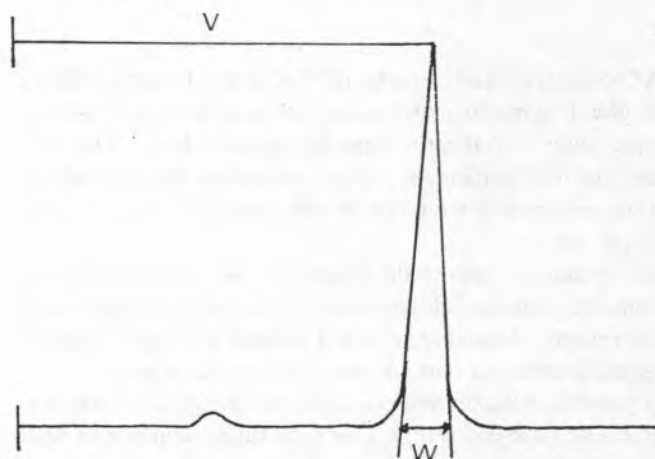


FIGURA 2
Método Sigma 4 para cálculo de N

Quando a largura de pico é assim determinada, $S=W/4$ e portanto

$$N = \frac{16 V^2}{W^2} \quad (5)$$

Este método, denominado Sigma 4, é o mais conhecido e utilizado devido à sua simplicidade.

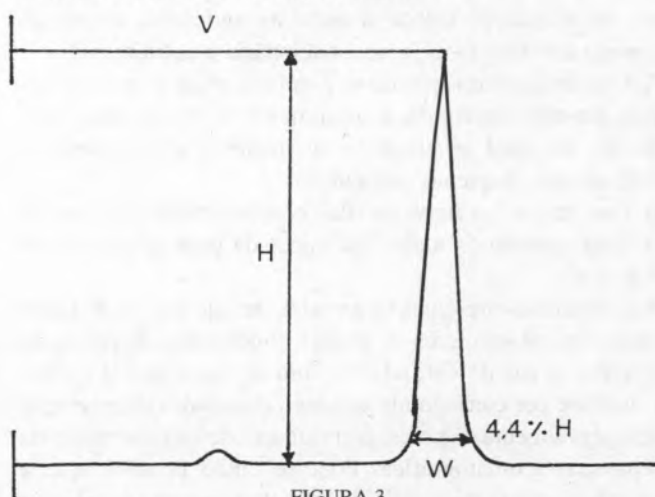


FIGURA 3
Método Sigma 5 para cálculo de N

Outro método, considerado mais exacto, é o denominado Sigma 5, onde se mede a largura do pico a 4,4% da altura do mesmo, de forma perpendicular (Figura 3). Sendo assim, $S=W/5$ e portanto

$$N = \frac{25 V^2}{W^2} \quad (6)$$

Duas conclusões se podem extrair do cálculo de N:

– se o pico é simétrico, ambos os métodos devem originar o mesmo resultado;

– se os picos apenas se aproximam da forma gaussiana, originarão um número de pratos teóricos baixo.

Dever-se-á chamar-se a atenção para o facto de que o número de pratos teóricos é um termo relativo, ou seja, não é necessariamente o mesmo para todos os sistemas, onde solvente, coluna, fluxo, equipamento e outras variáveis são distintas. No entanto, o cálculo de N é um excepcional método para o controle do desgaste da coluna cromatográfica em um dado sistema.

Altura Equivalente a um Prato Teórico (H)

Tomando novamente a definição de N, uma conclusão que se pode intuir é de que o número de pratos teóricos de um dado sistema é uma variável dependente do comprimento da coluna cromatográfica, devendo assim dispor de uma relação de proporcionalidade com este último. Assim, a expressão que define esta relação é:

$$H = \frac{L}{N} \quad (7)$$

onde N já foi definido anteriormente e L é o comprimento da coluna cromatográfica, sendo portanto H definido como sendo a altura equivalente a um prato teórico.

A altura equivalente a um prato teórico (H) descreve portanto a eficiência do material de enchimento da coluna e é independente do comprimento da mesma. Note-se que H, de todos os termos já definidos, é o único que apresenta unidades dimensionais (mm, em geral).

Por agora, a importância de H resume-se a relacionar N com o comprimento da coluna L, sendo que o número de pratos teóricos aumenta quando aumenta o comprimento da coluna, sendo a inversa também verdadeira. Mais adiante, H deterá um importante papel no estudo dos fenómenos relacionados com a dinâmica da separação cromatográfica.

Equação Fundamental da Cromatografia

Por último, resta relacionar todos os factores anteriormente definidos, tendo em vista integrá-los numa única equação fundamental. Assim temos:

$$R = \frac{V_2 - V_1}{1/2 (W_1 + W_2)} \quad k' = \frac{V_2 - V_0}{V_0}$$

$$\alpha = \frac{V_2 - V_0}{V_1 - V_0} \quad N = \frac{16 V^2}{W^2}$$

Se assumirmos que $W = W_1 = W_2$, por substituição obteremos:

$$R = \frac{V_2 - V_1}{W}$$

e logo temos que a Equação Fundamental da Cromatografia assume a seguinte forma:

$$R = \frac{1}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} N \frac{k'}{(k' + 1)} \quad (8)$$

Para que se tenha uma ideia da validade desta equação, suponhamos que $k'=0$, ou seja, que não ocorre retenção ($V=V_0$):

$$R = \frac{1}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} N \frac{0}{(0 + 1)} = 0$$

logo temos que a resolução é nula, o que é correcto.

Suponhamos agora que $\alpha=1$, ou seja, que não ocorre separação dos componentes da amostra ($k'_2=k'_1$):

$$R = \frac{1}{4} \frac{(1 - 1)}{1} N \frac{k'}{(k' + 1)} = 0$$

sendo por conseguinte a resolução nula, o que também é correcto.

A conclusão final que podemos extrair é de que a resolução de uma dada separação cromatográfica depende directamente da capacidade de retenção dos componentes da amostra, da selectividade para a referida separação e da eficiência da coluna cromatográfica.

A Equação de Van Deemter

Até agora tem-se procedido a um estudo, por assim dizer, «estático» da separação cromatográfica, partindo de conceitos geométricos de representação da mesma. No entanto, como se sabe, a separação depende de vários factores de ordem dinâmica, como sejam o fluxo do solvente e a velocidade com que se processam as interacções químicas substância-fase móvel-fase estacionária.

Uma forma de avaliar a eficiência do sistema cromatográfico e, em particular, da coluna cromatográfica, obtem-se através do traçado de uma curva que relacione a altura equivalente a um prato teórico (H) e a velocidade linear da frente do solvente (u). O traçado desta curva $H=f(u)$ tem a denominação de Curva de Van Deemter e tem por objectivo avaliar o tipo de enchimento utilizado e dar indicações para a optimização da separação cromatográfica.

Anteriormente visualizamos a largura da banda cromatográfica (pico) como uma grandeza gráfica à qual podemos aplicar conceitos trigonométricos. Passaremos a estudá-la agora como uma relação directa com o que se passa no interior da coluna de separação.

Assim sendo, podemos admitir que o alargamento da banda cromatográfica depende fundamentalmente de quatro contribuições e será o resultado da soma destas:

a) comprimento da migração

Este fenómeno deve-se a que distintas moléculas duma mesma substância podem ter distintas trajectórias no leito cromatográfico (Figura 4). A contribuição deste efeito é dado pela expressão:

$$A=y dp \quad (9)$$

onde dp é o valor médio do diâmetro de partícula de um dado enchimento e y é uma constante relativa ao mesmo.

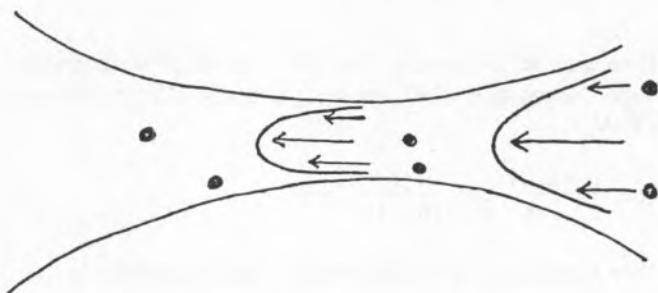


FIGURA 4

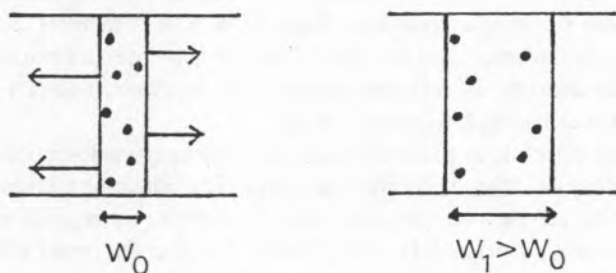
Trajectórias de migração de moléculas de uma mesma substância

b) difusão longitudinal

Se uma banda cromatográfica permanece por um largo período dentro de uma coluna de separação tenderá a difundir-se em todas as direcções, incluindo o sentido longitudinal da mesma, produzindo por conseguinte um alargamento (diluição) da banda (Figura 5). Este efeito é uma função do período de permanência da banda na coluna e está relacionado com a velocidade linear da frente de solvente. A expressão que o define será:

$$B = \frac{2 \lambda D_m}{u} \quad (10)$$

onde λ é uma constante do enchimento, D_m a difusão da substância na fase móvel e u a velocidade linear da frente de solvente.

FIGURA 5
Difusão longitudinal

c) transferência de massa na fase móvel

Para que possam ocorrer os fenómenos de partilha/adsorção de uma molécula na fase estacionária, é necessário que a mesma se encontre próxima da superfície do enchimento. Se tal não ocorre, seguirá percorrendo a coluna sem interaccionar. Em dado instante, um certo número de moléculas de uma dada substância encontram-se em posição de interaccionar com o enchimento, enquanto outras estão suficientemente afastadas do mesmo, o que implica que após um curto espaço de tempo, estas últimas migrarão através da coluna enquanto as primeiras serão realmente retidas pelo enchimento. O resultado obtido é um significativo alargamento de banda. A expressão que define esta contribuição é dada por:

$$C_m = \frac{k^2}{x a (a + k_2)} \frac{dp^2 u}{D_m} \quad (11)$$

onde k é o coeficiente de distribuição entre as fases, a é o raio da fase móvel e x uma constante da mesma. Note-se que o coeficiente de distribuição de uma dada substância num dado sistema é definido como:

$$k = \frac{[S]_s}{[S]_m} \quad (12)$$

sendo $[S]_s$ a concentração da substância na ou sobre a fase estacionária e $[S]_m$ a sua concentração na fase móvel. O factor de capacidade k' é então definido como:

$$k' = \frac{S_s}{S_m} \quad (13)$$

onde S_s é a quantidade de substância na fase estacionária e S_m a quantidade da mesma na fase móvel. Refira-se que estes termos são referidos ao raio da fase móvel (a), sendo portanto:

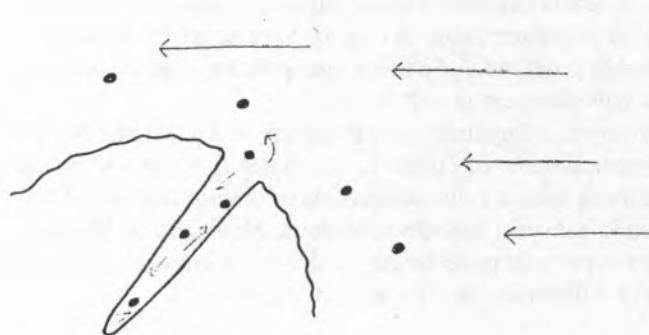
$$k' = \frac{k}{a} \quad (14)$$

d) transferência de massa na fase estacionária

Dispondo a fase estacionária de um volume finito porém significativo, será de esperar que as moléculas difundam da superfície do enchimento até a fase estacionária (poros) e tornem a sair à superfície novamente (Figura 6). O alargamento da banda poderá ser então descrito pela expressão:

$$C_s = \frac{2}{3} \frac{a k}{(a + k)^2} \frac{df^2}{D_s} u \quad (15)$$

onde df é a profundidade da fase estacionária (poro) e D_s a difusibilidade da substância na fase estacionária.

FIGURA 6
Transferência de massa na fase estacionária

Podemos concluir então que o efeito do comprimento da migração é independente da velocidade linear (Eq. 9), que a contribuição da difusão longitudinal é inversamente proporcional à velocidade linear (Eq. 10) e que a transferência de massa, tanto na fase móvel (Eq. 11) como na fase estacionária (Eq. 15), é directamente proporcional à velocidade linear da frente de solvente.

Assim sendo, e considerando $C = C_m + C_s$, temos que a forma simplificada para exprimir a equação de Van Deemter é:

$$H = A + \frac{B}{u} + C u \quad (16)$$

onde A , B , e C são, como vimos anteriormente, constantes de um dado sistema cromatográfico e permitem explicar a forma típica da curva de Van Deemter.

A expressão acima reproduzida (Eq. 16) é aplicável directa-

mente em Cromatografia de Gases (GC). No entanto, em HPLC temos a considerar dois outros factores:

– a difusão longitudinal é quase desprezível, pois as moléculas não se difundem tão rapidamente em um líquido como num gás, o que implica também uma maior resistência à transferência de massas.

– a difusão de Eddy, fenómeno directamente relacionado com as zonas da coluna onde o solvente não flui por estar «preso» nos poros do enchimento. Assim sendo, uma molécula que se encontre diluída neste solvente só tem saída por meio de difusão, sendo esta difusão particular designada por Difusão de Eddy.

O modelo matemático para descrever a difusão de Eddy é por demais complexo e não está ao alcance deste trabalho. No entanto, a sua participação é de tal modo importante que a forma simplificada da equação de Van Deemter para HPLC, por analogia à expressão aplicável à GC (Eq. 16), é a seguinte:

$$H = A + \frac{B}{u} + C u^x \quad (17)$$

onde C e x são constantes, com x permitindo valores menores que 1.

A curva de Van Deemter para HPLC aparecerá então com uma pendente linear a fluxos baixos, desviando-se da linearidade a fluxos altos, em oposição à constante linearidade da curva de Van Deemter para o GC (Figura 7).

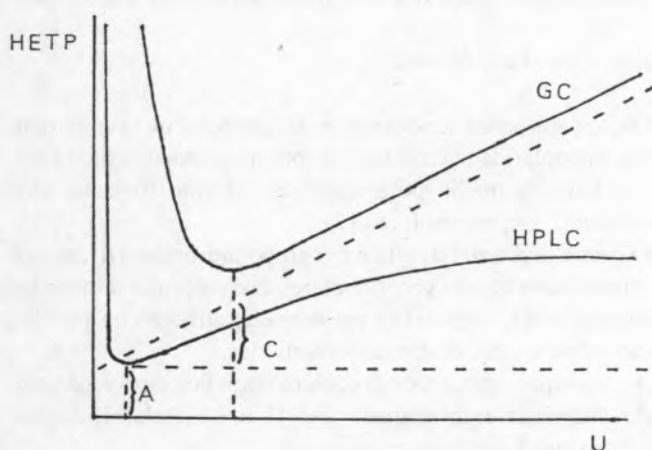


FIGURA 7
Curvas de Van Deemter para GC e HPLC

De referir que as curvas de Van Deemter são curvas obtidas de forma prática e que o estudo matemático que vimos visa essencialmente construir um modelo que permita explicar os fenómenos que ocorrem durante a separação cromatográfica. Outro ponto a realçar é que a curva de Van Deemter é uma característica de cada sistema cromatográfico, variando com alterações de enchimento, dimensão da coluna, viscosidade da fase móvel e temperatura, entre outros factores.

Por último, apresentam-se curvas típicas de Van Deemter obtidas com a mesma coluna porém com distintos sistemas de solventes (H_2O =água, IPA=isopropanol, MeOH=metanol e CH_3CN =acetoneitrilo) (Figura 8).

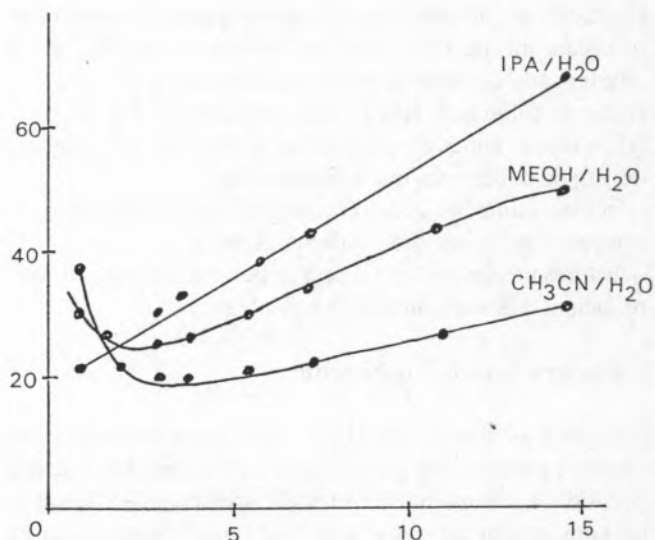


FIGURA 8
Curvas de Van Deemter utilizando uma coluna C_{18} e três sistemas de solventes distintos

A COLUNA CROMATOGRÁFICA

A coluna cromatográfica é onde se dá o processo de separação das substâncias que compõem a amostra, sendo sem dúvida o constituinte mais importante e mais crítico de um sistema cromatográfico.

A escolha de uma coluna depende de variados factores, os quais vamos procurar enumerar no decorrer deste trabalho, por forma a elucidar alguns pontos que normalmente são pouco claros à vista de um cromatografista pouco experiente. Em primeiro lugar, é conveniente definir as características da amostra, de acordo com o esquema apresentado na Figura 9.



FIGURA 9
Classificação das características de uma amostra

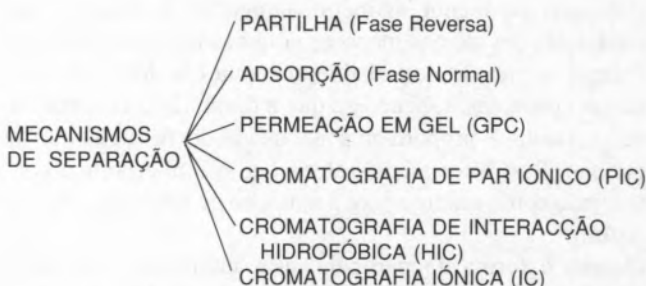


FIGURA 10
Alguns Mecanismos de Separação em HPLC

Conforme as características da amostra, poder-se-á escolher o mecanismo de separação que melhor se lhe adapte. Os mecanismos de separação mais difundidos pelos quais se regem as colunas de HPLC estão presentes na Figura 10.

Além disso, numa coluna cromatográfica há a considerar dois tipos de factores que a caracterizam:

- factores químicos, que dizem respeito ao enchimento (propriedades químicas, área superficial, etc.);
- factores mecânicos, que dizem respeito ao invólucro (comprimimento, diâmetro interno, material, etc.).

Características do Enchimento

Em geral as colunas de HPLC têm como base dos seus variados enchimentos partículas de sílica, devido à sua alta porosidade e consequente elevada área superficial, sejam eles unicamente de sílica ou de fase ligada (bonded phase), em que através de uma reacção química se promove a ligação de um grupo funcional aos grupos hidroxilo livres da sílica. Desta forma, os factores que afectam em maior grau as performances de uma coluna e que fazem diferir os variados enchimentos dos variados fabricantes são:

a) sílica-base:

- tamanho e forma de partícula;
- área superficial;
- distribuição dos tamanhos de poro.

b) tipo de fase ligada:

- grupo funcional (C_{18} , C_8 , CN, etc.);
- fase monofuncional ou polifuncional.

c) teor em carbono (carbon load).

d) segunda passagem de fase ligante (end capping).

e) procedimentos de fabrico.

Como se pode depreender, a sílica-base do enchimento desempenha um papel fundamental no desenrolar de um processo cromatográfico. As diferenças entre as variadas sílicas disponíveis encontram-se subordinadas aos seguintes factores:

- o tamanho e a forma da partícula, que representam um papel importante na eficiência e estabilidade do leito cromatográfico;
- a área superficial, expressa em metros quadrados por grama (m^2/g), que indica a capacidade de adsorção do enchimento;
- o tamanho de poro e a transferência de massa, que tem a ver com a velocidade a que se processa a separação bem como o volume molecular óptimo a ser analisado pelo enchimento;
- a química intrínseca da sílica-base, como sejam o pH, o conteúdo em metais e as condições de manufacturação.

Em relação ao tamanho da partícula, pode-se afirmar que as partículas de menor diâmetro aumentam a eficiência da separação, devido aos menores volumes mortos crados. No entanto, a pressão de trabalho aumenta consideravelmente nestas condições, sabendo-se que a diminuição do tamanho de partícula é proporcional ao quadrado do aumento de pressão. Será interessante referir que o limite prático considerado como mínimo para a tamanho de uma partícula são 3 μm .

Quanto à forma da partícula, esta implicará uma maior estabilidade do leito cromatográfico no caso de ser esférica, pois que um leito de partículas esféricas é obviamente mais homogéneo e reprodutível que um leito de partículas de

formas irregulares. Em contrapartida, a partícula irregular possui, regra geral e para o mesmo diâmetro, maior área superficial e maior resistência mecânica à erosão provocada pelo fluxo contínuo de eluente. Devido a estes factos, em escala analítica preferem-se enchimentos de partículas esféricas, sendo utilizados os enchimentos de partículas irregulares quase exclusivamente em escala preparativa. Outro factor que pode assumir importância é o custo do enchimento, com vantagem para os enchimentos irregulares.

Já a importância da área superficial e do tamanho de poro tem a ver com o poder de retenção das moléculas à superfície da partícula, em consequência da maior área de adsorção (\Leftrightarrow maior área superficial) e maior permeabilidade (\Leftrightarrow maior tamanho de poro). A existência de altos valores para ambos implica uma menor transferência de massa por unidade de tempo, logo, maior retenção.

Quanto às características químicas da sílica, é de salientar que esta dissolve-se de forma acentuada em meios de pH superior a 7,5. Assim sendo, tanto em fase normal como em fase reversa, seja em fases estacionárias apenas de sílica como com base de sílica, o pH de trabalho deve situar-se entre 2 e 8. De notar que os enchimentos de base polimérica são bastantes mais tolerantes em relação a variações de pH, cobrindo normalmente uma gama de pH de 1 a 13.

Mecanismos de Separação

Após haver-se focado os factores relativos ao enchimento, discutir-se-á de seguida os vários mecanismos de separação presentes na Figura 10 e os fenómenos que os caracterizam.

Adsorção (Fase Normal)

O que caracteriza o mecanismo de adsorção, ou fase normal, é a alta polaridade da fase estacionária (normalmente sílica) e a baixa a média polaridade do solvente (hexano, clorofórmio, isopropanol, etc.).

O grupo funcional da sílica é o grupo hidroxilo -OH, o qual interacciona com os grupos polares das moléculas da amostra (grupos -OH, -NH₂, etc.) por meio de atracção ou partilha electrónica entre os átomos envolvidos.

As principais aplicações das colunas de sílica são a separação de vitaminas lipossolúveis (A, D e E), ftalatos, fenóis, aflatoxinas e anilinas, entre outras.

Partilha (Fase Reversa)

O mecanismo de partilha, ou fase reversa, é o mais amplamente difundido e por esta razão merece um destaque especial neste trabalho.

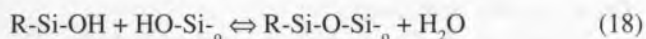
Este mecanismo baseia-se na partilha de electrões entre as nuvens electrónicas das cadeias moleculares da fase estacionária ligada e da substância a separar, sendo estas interacções originadas por ligações por pontes de hidrogénio instantâneas, forças de London e forças de Van der Waals.

Em relação à fase normal, a fase reversa mostra-se bastante mais versátil, encontrando-se por conseguinte muito mais frequentes referências de aplicação dos seus mecanismos (cerca de 90% dos casos) no universo bibliográfico da HPLC. Além da versatilidade, há a realçar os seus mais

baixos custos operativos relativamente à fase normal, devido ao eluente ser constituído na sua maior parte por água, sendo também utilizados o metanol, o acetonitrilo e o tetrahydrofurano, entre outros, ou seja, solventes de alta ou média polaridade.

Quanto aos grupos funcionais de fase reversa ligada, estes em geral apresentam uma polaridade baixa a média. O mais popular é o C₁₈, ou ODS, cujo grupo principal é o grupo octadecilsilano.

Outros grupos funcionais, menos populares mas não menos importantes e úteis são os grupos Fenil, C₈, C₄, C₂, CN, NH₂ e Diol, este último utilizado frequentemente em GPC e HIC. O processo de ligação do grupo funcional desejado à sílica-base dá-se por meio de uma reacção química, em meio ácido, entre um grupo organosilano e um dado grupo hidroxilo livre à superfície da sílica, conforme se esquematiza de seguida:



sendo R um radical orgânico.

Já anteriormente se referiu que o pH óptimo de utilização de uma coluna de HPLC é de 2 a 8. Acima de pH 8, a sílica solubiliza-se. Abaixo de pH 2, a fase ligada hidroliza-se, dando origem à reacção inversa do processo de ligação de fase. Conclui-se assim que o uso prolongado de eluente a baixo pH provoca uma considerável redução na vida útil de uma coluna de fase reversa.

Duas características que dizem respeito às fases ligadas e aquilo que as pode distinguir entre si são:

- o teor em carbono (para fases C₁₈, C₈, Fenil e CN);
- a segunda passagem de fase ligante (end capping).

O teor em carbono é uma das características que marca a distinção entre duas colunas C₁₈, por ex., de distintas origens, pois que diferentes teores de carbono implicam diferentes capacidades de retenção, sendo por conseguinte um índice de maior ou menor hidrofobicidade do enchimento. Por sua vez, o «end capping» é bastante importante na performance de enchimentos de fase reversa. Este processo consiste na ligação de um grupo alquilsilano de pequeno volume aos grupos hidroxilo da sílica-base que ainda permanecem livres após a reacção de derivatização primária. Isto minimiza o efeito dos grupos hidroxilo livres e consequentemente qualquer mecanismo paralelo de adsorção.

Como consequência da reacção de «end capping», temos a considerar:

- «esconde» (derivatiza) os grupos hidroxilo ainda livres após a reacção primária;
- minimiza os mecanismos de retenção paralelos;
- «adiciona» carbono ao enchimento (aumenta o teor em carbono).

De notar que a existência de grupos hidroxilo livres caracteriza-se pela sobre-retenção de substâncias orgânicas com grupos electropositivos, como por ex. as aminas. Este efeito deve-se à interacção entre os átomos electronegativos do oxigénio presentes à superfície do enchimento com os átomos electropositivos do azoto presente nas aminas.

Por último, resta referir as aplicações mais usuais das colunas de fase reversa, conforme o grupo funcional que as caracteriza:

C₁₈ - PAH's, vitaminas, aminoácidos, drogas terapêuticas, etc.

C₈ - fenóis, alcalóides, proteínas, etc.

C₄ - proteínas.

CN - vitaminas lipossolúveis, pesticidas, corticosteróides, etc.

Fenil - ácidos gordos livres, compostos aromáticos, etc.

No entanto, outras fases ligadas existem livres de carbono e com mecanismos que não se enquadram totalmente nos de adsorção e partilha. De seguida apresentam-se alguns destes grupos funcionais e as suas principais aplicações:

NH₂ - carboidratos, nucleótidos, aminas, etc.

Diol - polióis, proteínas (HIC), etc.

SAX - aniões orgânicos.

SCX - catiões orgânicos.

O mecanismo segundo o qual actua a coluna NH₂ (aminopropilsilano) é maioritariamente um mecanismo de fase reversa, tomando partido da electropositividade dos átomos de azoto presentes na fase estacionária, podendo no entanto ser utilizado como um mecanismo de fase normal. Os solventes mais utilizados são a água e o acetonitrilo, em variadas proporções.

O mecanismo das colunas Diol actua como um mecanismo de partilha, promovendo a interacção entre os átomos de oxigénio presentes no enchimento e na amostra. Os eluentes são em geral soluções salinas.

Os grupos funcionais das colunas SAX e SCX são, respectivamente, uma amina quaternária (tetrabutilamina) e um ácido carboxílico (ácido fenilssulfónico). Estes enchimentos funcionam como resinas de troca iónica e os solventes utilizados são soluções tamponadas.

Permeação em Gel (GPC)

O mecanismo de GPC, ou exclusão molecular, baseia-se no princípio da exclusão por parte dos poros do enchimento das moléculas de maior volume molecular e da permeação (transferência de massa) nos mesmos por parte das moléculas de menor volume. Assim sendo, numa coluna GPC, as moléculas de maiores dimensões têm menores tempo de retenção (sofrem exclusão) e as de menor dimensão tardam mais tempo a eluir (ou sejam, permeiam). Em geral, a capacidade de separação de cada coluna é determinada pelos tamanhos de poro das partículas que compõem o seu enchimento, medidos usualmente em Angstroms (Å), havendo inclusivamente curvas de calibração de volumes de retenção x log [peso molecular]. Note-se que, à partida, não ocorrem quaisquer fenómenos de interacção e por conseguinte de retenção química em colunas de GPC.

Os principais campos de aplicação da GPC são a análise de polímeros e resinas (solvente orgânico = GPC orgânica) e proteínas (solvente aquoso = GPC aquosa).

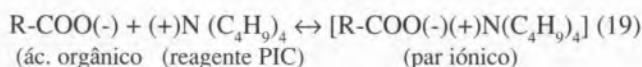
Cromatografia de Par Iónico (PIC)

A Cromatografia de Par Iónico não é mais que uma modificação engenhosa da Cromatografia de Fase Reversa, resumindo-se a utilizar-se no eluente uma solução de molaridade próxima a 0,005 M de fosfato de tetrabutilamónio (separação de ácidos orgânicos) ou de ácidos alquilssulfónicos de ca-

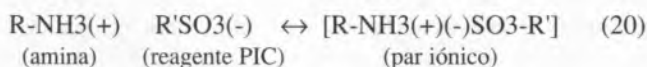
deias lineares de 5, 6, 7 ou 8 átomos de carbono (separação de bases orgânicas).

Como é fácil de concluir, ácidos e bases não interactivam facilmente com a superfície hidrofóbica das colunas de fase reversa (especialmente C_{18}), devido à carga associadas a estas espécies; com a adição à fase móvel dos sais referidos, de carga contrária à das moléculas da amostra, permite-se que as mesmas e o sal reagente formem um par electrónico neutro, podendo então interactivar com a fase estacionária por um mecanismo de partilha. O modelo químico das reacções de par iónico são:

– ácidos (meio básico):



– bases (meio ácido):



O comprimento da cadeia dos ácidos alquil-sulfónicos é um factor a considerar: quanto maior a cadeia, maior a retenção, ou seja, se utilizarmos como reagente PIC o ácido octa-sulfónico ($C_8H_{17}SOOH$), este originará uma maior retenção dos compostos básicos da amostra do que a que se originaria ao utilizar o ácido pentanossulfónico (C_5H_9SOOH), sendo desta forma um factor de controle da separação. Outros factores que podem ainda influenciar a separação serão a concentração do sal reagente, o pH da fase móvel e o tipo e a concentração do tampão a utilizar.

Cromatografia de Interação Hidrofóbica (HIC)

A Cromatografia de Interação Hidrofóbica (HIC) é um mecanismo utilizado quase exclusivamente na separação de proteínas, pois à partida não altera a sua actividade biológica. Os enchimentos para HIC são enchimentos hidrofóbicos, porém em menor grau que os de fase reversa convencional, permitindo a separação das proteínas de forma menos agressiva mediante gradientes de concentração salina, evitando-se assim o recurso a solventes orgânicos.

Os enchimentos são obtidos usualmente por meio de uma primeira derivatização da sílica com uma poliamida, seguida de uma segunda derivatização com um radical propil, hidroxipropil, metil ou pentil, conferindo a derivatização com a poliamida uma maior estabilidade dos enchimentos de HIC em termos de pH do que os enchimentos convencionais.

Cromatografia Iónica (IC)

O campo de aplicação da Cromatografia Iónica (IC), como o nome indica, dirige-se à separação de aniões e catiões inorgânicos, incluindo os metais de transição.

Os enchimentos para IC são resinas de poliestireno que dispõem de grupos funcionais com capacidade para intercâmbio iónico (por ex. Ca^{2+} ou SO_3^{2-}). Existem ainda colunas com base de sílica, menos vulgares e de menor vida útil, porém apresentando um custo consideravelmente mais baixo. Os eluentes em IC são tampões de pH fortemente ácido

(separação de catiões) ou básico (separação de aniões), suportando as resinas eluentes de pH 1 a 13, em geral.

Outros Mecanismos

Como as restantes técnicas analíticas, a HPLC não escapa ao engenho dos investigadores e outros mecanismos de separação encontram-se já em fase de crescente utilização. Apresentam-se alguns exemplos:

– Cromatografia de Mecanismo Misto:

Combina um ou mais mecanismos, sendo os mais usuais:

– fase reversa + troca iónica

– exclusão molecular + troca iónica

– Cromatografia por Afinidade:

Utiliza ligandos específicos para a separação de famílias específicas de enzimas, anticorpos ou complexos anticorpo-antígeno, glicoproteínas, etc.

– Cromatografia de Pirkle:

Utiliza fases estacionárias quirais (aceitadores e dadores de electrões π) para a separação de enantiómeros (isómeros ópticos).

O Invólucro

Por último, algumas considerações sobre o invólucro, ou seja, a parte exterior da coluna cromatográfica.

Quanto ao material que o constitui, surgem três tipos fundamentais:

– aço (convencional);

– polietileno (cartuchos);

– vidro (metal-free chromatography).

A escolha destes invólucros tanto tem a ver com razões de ordem química como de ordem económica. Os cartuchos possuem inferior durabilidade porém são mais inertes e de mais baixo custo que as colunas convencionais de aço. Já as colunas de vidro, devido ao seu carácter marcadamente inerte, dirigem o seu campo de aplicação à separação de moléculas biologicamente activas, pois não as desnatura; no entanto, devido à sua fragilidade, não se lhes pode aplicar pressões elevadas, limitando a sua aplicação.

Quanto às dimensões das colunas, estas respeitam uma classificação não muito rígida, mas conveniente para se compreender a nomenclatura vulgarmente utilizada em HPLC, conforme o tipo de utilização:

Classificação	Diâmetro Interno	Comprimento
MICROBORE	1 a 2 mm	10 a 30 cm
ANALÍTICA	3,9 a 4,6 mm	15 a 30 cm
SEMI-PREPARATIVA	6,5 a 10 mm	10 a 30 cm
PREPARATIVA	19 a 22,5 mm	25 a 30 cm

Esta classificação tem a ver com a capacidade média de carga das colunas e por conseguinte define o seu campo de utilização preponderante.

Como curiosidade refira-se que actualmente encontram-se disponíveis no mercado uma nova família de colunas, designadas por «Fast-LC». Estas colunas, com apenas 3 a 5 cm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, são destinadas

a rápidas separações (0,1 a 2 min em média), sendo de bastante utilidade para trabalhos de rotina em amostras pouco complexas.

O EQUIPAMENTO

Ao equipamento que permite a obtenção de uma separação cromatográfica dá-se vulgarmente o nome de Cromatógrafo. Um cromatógrafo de líquidos é constituído esquematicamente por quatro componentes (Figura 11):

- Sistema de Bombagem ou Bomba;
- Sistema de Injecção ou Injector;
- Sistema de Detecção ou Detector;
- Sistema de Tratamento de Dados.

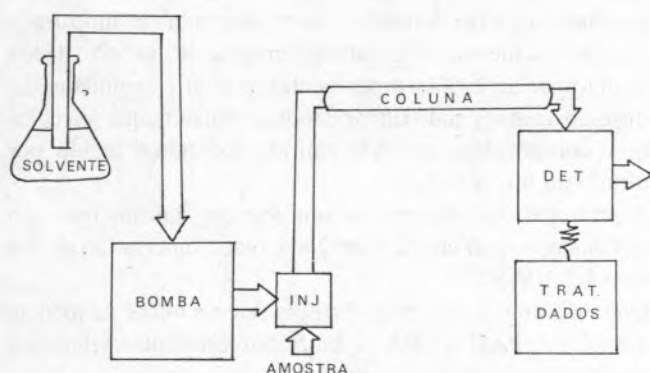


FIGURA 11

Sistema típico de Cromatografia de Líquidos (HPLC)

De seguida debruçar-nos-emos muito resumidamente sobre cada um destes componentes.

Sistema de Bombagem

O sistema de bombagem é o «coração» do cromatógrafo de líquidos, dele dependendo uma variedade de factores. As características que definem um bom sistema de bombagem são as seguintes:

- o fluxo deve ser estável e isento de pulsações, por forma a minimizar o «ruído de fundo» no detector;
- a gama de fluxos deve ser ajustável aos vários modos de operação de HPLC (microbore, analítica, semi-preparativa), mas sem ser muito ampla para permitir uma boa reprodutibilidade a fluxos baixos. A gama ideal situar-se-á entre 0,1 e 5,0 ml/min;
- o volume deslocado (= volume da cabeça da bomba) deve ser constante, por forma a facilitar análises quantitativas e qualitativas;
- a bomba deve suportar altas pressões, pela própria natureza do fim a que se destina. A pressão máxima ideal deverá rondar as 420 atm (aproximadamente 6000 psi);
- a bomba deve ser facilmente adaptável ao trabalho em gradientes, seja ele a alta como a baixa pressão.

Existem vários tipos de sistemas de bombagem, sendo o mais usual o de pistão recíproco (Figura 12). Para se conseguir um fluxo livre de pulsações, utilizam-se dois ou três pistões recíprocos em série, sendo a bomba de dois pistões a mais vulgarizada e de melhores resultados práticos.

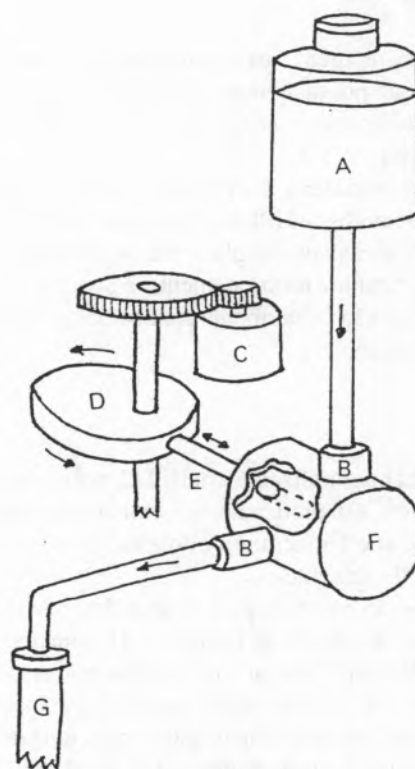


FIGURA 12

Modelo esquemático de bomba de pistão recíproco: A - reservatório de solvente; B - "check valve"; C - motor eléctrico; D - excêntrico; E - pistão; F - câmara hidráulica (cabeça da bomba); G - coluna

Sistema de Injecção

Os sistemas de injecção podem ser de três tipos:

- injecção directa por seringa;
- válvula de injecção;
- válvula de injecção automática (injector automático).

O sistema mais utilizado é o por válvula de injecção, pois origina uma maior reprodutibilidade no volume injectado e por conseguinte melhores resultados em análise quantitativa. Além do mais, podem facilmente ser automatizados e apresentam custos reduzidos. O esquema de funcionamento de uma válvula de injecção está patente na Figura 13.

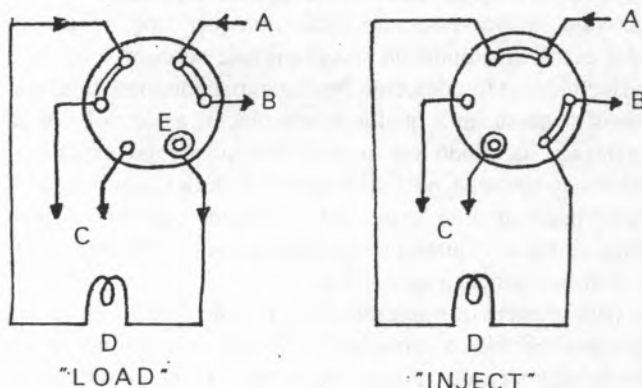


FIGURA 13

Modelo esquemático de válvula de injecção: A - entrada de solvente (bomba); B - saída (coluna); C - esgoto; D - "loop" de injecção; E - injecção de amostra (needle port)

Sistema de Detecção

Actualmente existe uma vasta gama de detectores para HPLC. Uma opção por qualquer um deles dependerá essencialmente das características químicas ou estruturais das espécies a detectar.

Não se pretende proceder a um estudo exaustivo das características dos detectores de HPLC, já que estes se baseiam em instrumentos e propriedades amplamente conhecidos. Vamos assim cingir muito resumidamente à sua enumeração pelo nome por que são vulgarmente conhecidos, geometria e campos de aplicação.

UV-VIS

São os detectores mais utilizados em HPLC, pois apresentam o mais baixo custo, são praticamente insensíveis a pequenas variações de fluxo e temperatura e totalmente compatíveis para gradientes de solventes.

Estes detectores são constituídos por uma lâmpada de excitação (de Hg para detectores de filtros e de D₂ para detectores espectrométricos), um filtro ou rede de difracção (monocromador) e um divisor do feixe de luz, que dirige cada um dos feixes resultantes e em igual intensidade a cada uma das duas células de detecção (amostra/referência), incidindo depois ambos num fotodetector. Este fotodetector mede então a diferença entre a intensidade de luz que passa pelas duas células, ou seja, que não é absorvida, gerando um sinal eléctrico que é amplificado e seguidamente convertido em unidades de absorção por meio de um comparador logarítmico. A única desvantagem de um detector UV-VIS é a sua selectividade, não podendo ser utilizado na detecção de lípidos, hidrocarbonetos lineares, carboidratos, ácidos gordos e a maior parte dos polímeros.

Índice de Refracção Diferencial

Os detectores de índice de refracção diferencial são detectores universais e por conseguinte apresentam resposta para qualquer espécie de amostra.

A sua geometria limita-se a uma lâmpada de emissão, que incide o seu feixe luminoso sobre uma célula dupla (amostra/referência), um espelho e um fotodetector. Quando ambas as células estão equilibradas (cheias apenas com fase móvel), a luz que as atravessa não sofre qualquer tipo de desvio (deflexão), incidindo na sua totalidade sobre o espelho e reflectindo no fotodetector. No entanto, quando na célula da amostra passa uma qualquer substância, a luz sofre uma deflexão, incidindo em menor intensidade no espelho e consequentemente no fotodetector. A deflexão/refracção é tanto maior quanto maior for a diferença de composição entre ambas as células, ou seja, quanto maior for a concentração da substância a quantificar.

A desvantagem que apresenta este tipo de detectores é a sua alta sensibilidade a variações de fluxo e temperatura, sendo também, por razões óbvias, incompatível com gradientes de solventes. Devido à já referida sensibilidade às mudanças de temperatura, é usual a utilização de um pequeno forno para a célula de detecção, o que aumenta o seu custo e torna-o ligeiramente mais caro que um detector UV-VIS.

Os seus principais campos de aplicação são a análise de carboidratos, polissacáridos, lípidos, ácidos gordos livres e polímeros em geral (GPC).

Fluorescência

No universo dos detectores de HPLC, os detectores fluorimétricos são os de maior sensibilidade (na ordem dos ppb), possuindo todas as vantagens dos detectores UV-VIS e ainda a especificidade de permitir discriminar os constituintes de interesse numa matriz complexa de substâncias não fluorescentes.

A geometria de um detector de fluorescência consiste numa lâmpada de excitação (de espectro de bandas ou contínuo) seguida de um filtro de excitação ou uma rede de difracção, incidindo o feixe luminoso sobre a célula de amostra e excitando a mesma, originando a emissão de um feixe de luz ao retornar ao estado fundamental, o qual é seguidamente dirigido a um segundo filtro ou monocromador, que selecciona o comprimento de onda emitido, fazendo-o incidir por último no fotodetector.

A principal desvantagem de um detector fluorimétrico é o seu custo, o qual chega a ser 2 a 4 vezes superior ao de um detector UV-VIS.

Quanto a aplicações, estas dirigem-se com maior incidência à análise de PAH's, OPA-aminoácidos, esteróides, vitaminas e aditivos e corantes alimentares.

Conductividade

O detector de conductividade electrolítica encontra o seu campo de aplicação na Cromatografia Iónica, sendo um detector de alta sensibilidade e selectividade.

O seu princípio de funcionamento consiste na medida da conductividade total da solução (eluente + amostra) por meio de uma célula tubular com dois, quatro ou mesmo seis eléctrodos de Ag, Pt ou aço inoxidável, que por sua vez são parte integrante de uma ponte de Wheatstone, gerando desta forma um sinal que será posteriormente tratado e quantificado. A corrente alterna imposta possui uma frequência entre 1 a 10 kHz.

Os detectores conductivimétricos em geral possuem grande sensibilidade de detecção (até 10⁻⁸ M), sendo no entanto extremamente sensíveis a mudanças de temperatura. Devido a este factor e também à alta conductividade do eluente, é necessário recorrer frequentemente a processos de compensação e supressão electrónica ou química.

Os principais campos de aplicação são os da Cromatografia Iónica, ou seja, a análise de aniões, catiões e metais de transição.

Electroquímico

O detector electroquímico ou amperométrico tem conhecido uma larga expansão devido à sua grande sensibilidade na detecção de amins biogénicas.

O seu princípio de detecção consiste na oxidação ou redução da substância a analisar na superfície do eléctrodo de trabalho; o ganho ou perda de electrões resultante da redução ou

oxidação da substância produz uma corrente proporcional à concentração da mesma ao passar na célula de detecção.

A célula de detecção, que se encontra numa caixa de Faraday para evitar interferências eléctricas, é composta por três eléctrodos:

- referência (Ag/AgCl);
- auxiliar (Pt);
- trabalho (Ag, Au ou Pt para substâncias inorgânicas e carbono vítreo para substâncias orgânicas).

Os detectores electroquímicos possuem uma grande sensibilidade de detecção (até 10^{-7} M) e permitem uma grande especificidade na identificação das espécies, obtida através da possibilidade de selecção do potencial redox da reacção.

Os campos de aplicação deste tipo de detector são a análise de aminas biogénicas (catecolaminas) e alguns iões de difícil detecção por conductimetria, como sejam os cianetos, sulfuretos, sulfitos, halogenetos e arsenatos, entre outros.

Outros Detectores

Além dos detectores referidos, que são os de mais ampla utilização, outros há que por sua especificidade são também utilizados em HPLC. Alguns destes detectores são enumerados de seguida:

- detector de rede de díodos (PAD);
 - detector de infravermelhos (IR);
 - detector fototérmico;
 - detector de rotação óptica (detector polarimétrico);
 - detector de massas (MS);
 - detector de fotoionização (PID);
 - detector de ionização de chama (FID);
- entre outros.

Sistema de Tratamento de Dados

Em geral, os detectores de HPLC emitem um sinal de saída potenciométrico (mV). Para que se possa quantificar esse sinal é necessário a obtenção de um registo gráfico ou de um aparelho que possua capacidade para tratar o sinal por si mesmo, de forma automatizada.

Actualmente existem três distintos níveis de sistemas de tratamento de dados, como a seguir se refere.

Registadores Potenciométricos

Este tipo de aparelhos limita-se a receber o sinal de saída do detector e proceder ao traçado da variação do mesmo ao longo do tempo.

A quantificação dos picos resultantes é efectuada manualmente por planimetria, triangulação ou corte e pesagem.

Integradores Electrónicos Digitais

Designados simplesmente por integradores, este tipo de aparelhos recebe o sinal do detector e procede ao cálculo da área dos picos por meio de um software especializado, permitindo distintos métodos de quantificação, como sejam o de normalização de áreas, padrão interno, padrão externo, etc.

Devido ao seu custo moderado, os integradores têm substituído largamente os registadores potenciométricos.

Computadores Pessoais (PC)

Actualmente, devido ao baixo custo e popularidade dos PC, foram desenvolvidos conjuntos software + interfaces que permitem a utilização dos mesmos no tratamento de dados em cromatografia.

Estes sistemas permitem as potencialidades dos vulgares integradores e mais uma elevada capacidade de armazenamento de cromatogramas para um posterior tratamento por menorizado e comparação de resultados.

Permitem ainda a integração numa rede integrada de aquisição de dados LIMS (Laboratory Information Management System), para gestão integrada e total automatização no laboratório.

CONCLUSÕES

A Cromatografia de Líquidos (HPLC) é uma técnica de elevado potencial analítico, cobrindo um vasto campo de aplicações. No entanto a sua parca divulgação em Portugal e a inexistência de um meio eficaz de troca de informações sobre os seus avanços e potencialidades tem obstado a que tome um lugar de destaque, que lhe é certamente devido, no universo nacional da Química Analítica.

Aproveito esta oportunidade para lançar o repto à constituição de uma Associação Portuguesa de Cromatografia, que se dedicasse a promover e apoiar os vários ramos da Cromatografia e técnicas afins.

Se assim for, o objectivo deste trabalho foi atingido.

Referências

- L. R. Snyder, J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1979
- D. Chan Leach, M. A. Stadalius, J. S. Berus, L. R. Snyder, *Reversed Phase HPLC of Basic Samples*, LC*GC 6, 494 (1988)
- H. M. McNair, *Equipment for HPLC - VI*, J. Chromatography Sci. 22, 521 (1984)
- G. Horvai, F. Pál, Zs. Niegreis, K. Tóth, E. Pungor, *Electrochemical Detectors in Ion Chromatography*, LC*GC 6, 1058 (1988)
- E. S. Yeung, *Detectors for Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, New York, 1986
- L. I. Esteban, *Introducción a La Cromatografía de Gases*, Universidad Complutense de Madrid, 1979

Convite à Reflexão...

Entre a História e a Filosofia da Ciência

A esmagadora maioria do trabalho histórico preocupa-se com processos, com o desenvolvimento ao longo do tempo. Em princípio, o desenvolvimento e a mudança não precisam de desempenhar um papel semelhante em filosofia, mas na prática, quero agora insistir, se o fizessem, a visão do filósofo mesmo da ciência estática, e assim de questões como a estrutura da teoria e a confirmação da teoria, seria com fruto alterada.

Considerem, por exemplo, a relação entre as leis empíricas e as teorias, que explicarei de modo bastante geral em vista desta breve conclusão. Apesar das dificuldades reais, que eu algures talvez tenha realçado as leis empíricas acomodam-se relativamente bem à tradição da filosofia da ciência. Podem, naturalmente, ser directamente confrontadas com a observação ou a experimentação. Mais de acordo com o ponto que apresento, quando aparecem pela primeira vez, preenchem uma lacuna aparente, fornecendo informação que antes faltava. Na medida em que a ciência se desenvolve, elas podem refinar-se, mas as versões originais permanecem como aproximações às sucessoras, e a sua força é, por conseguinte, ou óbvia ou prontamente captada. Em suma, as leis, na medida em que são puramente empíricas, integram a ciência como adições líquidas ao conhecimento e, assim, nunca estão totalmente deslocadas. Podem deixar de ter interesse e, por conseguinte, não mais ser citadas, mas isso é outra questão. Dificuldades importantes, repito, apresentam-se à elaboração desta posição, dado que já não é claro saber o que deve ser uma lei puramente empírica. Não obstante, como idealização admitida, esta explicação padronizada das leis empíricas ajusta-se bastante bem à experiência do historiador.

No tocante às teorias, a situação é diferente. A tradição considera-as como colecções ou conjuntos de leis. Embora admita que os membros individuais de um conjunto possam ser confrontados com a experimentação apenas através das consequências dedutivas do conjunto no seu todo, ela assimila assim as teorias às leis tão estreitamente quanto possível. Tal assimilação não se ajusta de modo algum à experiência do historiador. Quando este olha para um dado período do passado, pode encontrar lacunas no conhecimento que serão mais tarde preenchidas por leis empíricas. Os antigos sabiam que o ar podia ser comprimido, mas ignoravam a regularidade que relaciona quantitativamente o seu volume e pressão; se lhes perguntassem, admitiriam presumivelmente a lacuna. Mas o historiador raramente ou nunca encontra lacunas semelhantes que venham a ser preenchidas mais tarde pela teoria. Na sua época, a física aristotélica abrangia o mundo acessível e imaginável tão completamente como mais tarde faria a física newtoniana. Para introduzir esta última, a primeira teve de ser literalmente deslocada. Depois de isto ter acontecido, os esforços

para recuperar a teoria aristotélica chocaram com dificuldades de natureza muito diferente das requeridas para recuperar uma lei empírica. As teorias, tal como o historiador as conhece, não podem decompor-se em elementos constituintes em vista de uma comparação directa tanto com a natureza como entre si. Não quer isto dizer que não possam ser analiticamente decompostas, mas antes que as partes legalóides produzidas pela análise não podem, ao contrário das leis empíricas, funcionar individualmente em tais comparações.

Um princípio central da física de Aristóteles era, por exemplo, a impossibilidade do vácuo. Suponham que um físico moderno lhe dissesse que uma aproximação estreita e arbitrária do vácuo se podia agora produzir no laboratório. Provavelmente, Aristóteles ter-lhe-ia respondido que um recipiente esvaziado de ar e outros gases não era o vácuo no sentido em que ele falava. Esta resposta sugeriria que a impossibilidade do vácuo não era, na sua física, uma questão meramente empírica. Suponham agora que Aristóteles admitia o ponto de vista do físico e anunciava que, afinal, podia existir o vácuo na natureza. Então ele teria exigido uma física completamente nova, porque o seu conceito de cosmos finito, dos lugares no seu interior e do movimento natural, se mantém ou caem com o seu conceito de vácuo. Também neste sentido, o enunciado legalóide «não existe vácuo na natureza» não funcionava como uma lei no interior da física aristotélica. Isto é, não poderia eliminar-se e substituir-se por uma versão melhorada, deixando de pé o resto da estrutura.

Por conseguinte, para o historiador ou, pelo menos, para este aqui presente, as teorias são holísticas em alguns aspectos essenciais. Na medida em que o pode afirmar, elas sempre existiram (embora nem sempre sob formas que se possam descrever confortavelmente como científicas) e, portanto, sempre cobrem o âmbito total dos fenómenos naturais concebíveis (embora a maioria das vezes sem grande precisão). Nestes aspectos elas são claramente diferentes das leis e existem diferenças correspondentes inevitáveis no modo como se desenvolvem e avaliam. Destes últimos processos sabemos muito pouco e não aprenderemos mais enquanto não aprendermos a reconstruir adequadamente teorias seleccionadas do passado. Como acontece hoje, as pessoas preparadas para fazer este trabalho são os historiadores, não os filósofos. Sem dúvida, estes poderiam aprender, mas durante o processo, como sugeri, provavelmente tornar-se-iam também historiadores. Naturalmente, dar-lhes-ia as boas-vindas, mas ficaria pesaroso se, durante a transição, perdessem a sua visão dos problemas, um risco que considero bem real. Para evitar isso, insisto em que a história e a filosofia da ciência continuem a ser disciplinas separadas. O que é preciso, é menos provavelmente produzido por casamento do que pela conversação activa.

Thomas Kuhn, «A Tensão Essencial»

Planear para Segurança na Aula de Química * – 1

Anselmo Martins Elias ^aMaria Elisabeth Elias ^a

Introdução

Nos últimos anos, a investigação sobre o Ensino da Química tem sido objecto do maior interesse em diversos países do mundo. Concretamente, tem-se revelado importante «aprender fazendo» e a atitude científica característica do método próprio ao desenvolvimento da Química. A aprendizagem de Química e sua relação com a tecnologia requerem uma «abertura» do ambiente da sala da aula dita normal para outros espaços de aprendizagem. No entanto, é habitual ter salas de aula, por um lado, e laboratórios, por outro, ou seja, áreas distintas de ensino-aprendizagem que traduzem metodologias basicamente diferentes.

Aos que são professores e, dum modo geral, aos responsáveis pela direcção de pessoas com menor formação em Química, compete a responsabilidade de reduzir ao mínimo as situações conducentes a danos (acidentes, doenças, etc), resultantes duma actividade deficientemente desenvolvida. Não é ignorando o assunto, ou advogando atitudes comodistas de nada fazer por anteriormente não ter havido essa preocupação, que se dá formação adequada aos que têm de trabalhar em situação de risco.

A ciência que é hoje a Segurança não é apenas resultado de experiências realizadas, após planeamento, pelos especialistas, mas provém basicamente de resultados desastrosos, acidentes por vezes fatais, da detecção de doenças profissionais, da correlação entre causas ambientais e a situação de saúde das populações ou de determinados grupos populacionais.

A situação tem um estreito paralelismo com a de oferecer a uma criança uma caixa de fósforos. Ninguém nega que os fósforos são úteis em inúmeras situações do dia-a-dia, fazendo quase parte da nossa sobrevivência. No entanto, são frequentemente usados numa actividade lesiva da saúde do homem — fumar — e podem ser ainda causa de séria destruição de vidas e de bens. A Química tem aplicações notáveis no desenvolvimento da sociedade e na melhoria da qualidade de vida, mas pode ser e é, frequentemente, causa de danos para o homem (poluição, armamento, etc.).

Iniciar estudantes em trabalhos laboratoriais de Química sem os orientar previamente em relação a problemas de segurança é como oferecer um carro potente a quem não sabe conduzir. O professor de Química deve ter sempre presente a responsa-

bilidade moral e legal que lhe cabe no minimizar de acidentes e de outros problemas de saúde associados com a prática da Ciência. A importância da utilização do trabalho laboratorial como iniciador do processo de aprendizagem significativa e factor de motivação, generalização e aplicação de conhecimentos está actualmente bem demonstrada por estudos no domínio da Educação em Química.

O professor deve, pois, ter presente dados reais, por exemplo, que cerca de 1/6 dos acidentes que ocorrem em escolas resultam da prática da ciência, segundo o National Safety Council, dos EUA.

Um outro estudo relacionado com a Segurança nas aulas de ciências a nível do Ensino Secundário identifica os seguintes factores como sendo conducentes a maior risco:

- grupos colocados em trabalhos mais avançados dão origem a maior número de acidentes;
 - o número de alunos por turma e o espaço disponível influenciam os acidentes no laboratório. Quanto maior o número de alunos por turma e menor o espaço, maior a frequência de acidentes;
 - ocorrem menos acidentes quando os trabalhos laboratoriais são realizados individualmente. Nas aulas laboratoriais de Química ocorrem mais acidentes que noutras aulas.
- Não se deve (antes pelo contrário) restringir no Ensino da Química o trabalho laboratorial, a utilização de aparelhagem diversa e de ferramentas; o professor deve antes seleccionar materiais e técnicas que apresentem o mínimo de riscos, estar atento a previsíveis problemas envolvidos no trabalho e permanecer numa atitude de atenção permanente relativamente à actividade de cada aluno. Os princípios de Segurança utilizados no laboratório transcendem a Escola e devem ser levados para a prática do dia-a-dia doméstico e profissional. A Segurança tem, deste modo, objectivos positivos, desenvolvendo atitudes de prevenção, responsabilidade e confiança relativamente à prática da Química.

Responsabilidade do professor

Se analisarmos globalmente a situação de realização de trabalhos experimentais numa Escola Secundária, vários tipos de responsabilidade recaem sobre o professor. Estes

* Este trabalho é baseado em parte de uma Comunicação apresentada no 8.º Encontro Anual da SPQ, Braga, Abril (1985)

^a Departamento de Química, FCUL, Campo Grande, Bloco C1 – 1700 Lisboa.

de forma resumida podem traduzir-se na listagem seguinte:

- anteriormente ao início dos trabalhos devem ser verificadas as condições gerais de segurança do local de trabalho, e delas informado o professor responsável pelo laboratório. *Esta informação deve ser prestada por escrito;*
- antes de realizar uma experiência na aula como demonstração ou dar aos estudantes para realizar o professor deve previamente ensaiá-la em condições semelhantes e anotar possíveis riscos. Os estudantes devem ser alertados para esses riscos potenciais, nomeadamente devem ser dadas instruções sobre a segurança cada vez que o trabalho é iniciado;
- todos os acidentes que ocorrem num laboratório devem ser relatados, mediante a utilização de fichas apropriadas;
- todas as condições e práticas que sejam consideradas como comportando riscos devem ser corrigidas;
- anualmente devem ser avaliadas as condições de segurança na escola e desenvolvido um programa adequado para o ano lectivo seguinte;
- nos laboratórios devem estar disponíveis manuais, textos, instruções, etc, que permitam esclarecer sobre potenciais riscos, ou informem sobre acções a desenvolver em caso de emergência;
- o professor, responsável pelo departamento ou laboratório de Química, deve ser o responsável pelo programa de segurança. Este deve ser coordenado a nível administrativo com o programa geral de segurança da escola;
- todos os professores de ciências devem, em sistema de formação contínua ou de actualização, receber informação relativa a primeiros socorros. A Cruz Vermelha está apta a desenvolver estes cursos;
- as atitudes a desenvolver relativamente à segurança são *imperativas*. Os estudantes não devem recuar realizar experiências, manusear ou utilizar equipamentos, mas devem obrigatoriamente respeitar as normas destinadas a reduzir ao mínimo os riscos potenciais dessas actividades;
- os professores devem dar bom exemplo cumprindo as regras de segurança sempre que realizem demonstrações ou experiências;
- o professor deve ter presente que os alunos do Ensino Secundário não têm, em geral, qualquer experiência de laboratório e de utilização de equipamento. Termos correntes como «gobelet», «erlenmeyer», «papel de filtro», «água» (destilada ou de torneira), «titular», etc, parecer-lhes-ão confusos. O conhecimento do material de laboratório constitui um passo fundamental na iniciação dos estudantes, assim como a identificação de técnicas correntes como pesar, lavar material de laboratório, separar um precipitado, etc;
- os alunos devem ser conduzidos de tal forma que não sejam tolerados quaisquer tipo de brincadeiras ou partidas no laboratório. O laboratório é um local de trabalho que envolve grande responsabilidade de todos os utentes;
- durante o trabalho laboratorial deve ser permanente a vigilância e supervisão das actividades dos estudantes;
- os estudantes não devem realizar experiências que não tenham sido autorizadas. Caso pretendam realizar experiências que não tenham sido sugeridas pelo professor, devem submetê-las a este, previamente à sua realização. Também para a realização de experiências em casa deve ser

solicitado o parecer de pessoa competente no domínio da Química para evitar riscos desnecessários;

- o professor não deve admitir que pelo facto de uma experiência ser descrita ou publicada num livro está isenta de riscos. Tal como sucede com receitas de cozinha, há quem as descreva sem as ter experimentado. No caso de trabalhos laboratoriais em Química, o processo e os materiais devem ser avaliados quanto a potenciais riscos, mesmo antes de o professor «ensaiar» o trabalho;
- no início de cada ano lectivo compete ao professor informar os alunos sobre o papel da Segurança e fornecer-lhes uma listagem das regras gerais de Segurança. Antes da realização de cada trabalho devem ser dadas indicações específicas;
- na realização de qualquer trabalho deve ser prevista a presença de meios de intervenção a utilizar em situação de acidente. Por exemplo, no caso da realização de experiências com metais alcalinos o professor deverá ter acessível um frasco adicional com parafina prevendo a situação de quebra do contentor;
- os alunos não devem ser autorizados a aproximar-se mais de que 2 metros do local onde o professor realiza uma demonstração. Sempre que possível devem usar-se óculos de protecção;
- o professor deve ter claro que a não inclusão de uma unidade relativa ao reconhecimento do material e suas funções no início do Ensino da Química a nível laboratorial origina um aumento drástico de pequenos acidentes e problemas na realização do trabalho;
- no caso de ocorrer algum acidente no decurso de uma aula, a *primeira acção* do professor deve ser socorrer o(s) aluno(s) afectado(s) actuando directamente na sala ou solicitando auxílio exterior por meio de outro aluno ou pessoal auxiliar disponível e, eventualmente, evacuar a sala. Os trabalhos deverão ser suspensos até à avaliação dos riscos potenciais associados ao trabalho em curso.

Numa segunda parte deste trabalho enumeram-se vários riscos associados a técnicas bem como a respectiva prevenção e hábitos a desenvolver na realização de trabalho laboratorial.

Referências

- W. F. Archenhold, E. W. Jenkins e C. Wood-Robinson, «*School Science Laboratories*», ed. John Murray, London (1978)
- «*Unesco Handbook for Science Teachers*», Heinemann Educational Books, London (1980)
- «*New Unesco Handbook for Science Teaching*» Unesco, Paris (1979)
- G. D. Muir, «*Hazard in the Chemical Laboratory*», 2ª ed., Londres, Chemical Soc. (1977)
- J. R. Irving, J. Chem. Ed., **44**, A215 (1967)
- Lab., Committee of Science Department Heads, Vancouver School Board (1971)
- «*Project Teach - Safety Module*», Universidade de Nebraska (1980)
- «*How to Provide for Safety in Science Laboratory*», Washington, DC, National Science Teachers Association (1988)
- J. W. Brennam, «*An Investigation of Factors Related to Safety in the High School Science Program*», ed. D. Dissertation, University of Denver (1970)
- M. J. Baptista, «*Segurança de Laboratórios*», ed. Soc. Port. Química, Lisboa (1982)
- A. Pombeiro, «*Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*», ed. Fund. Gulbenkian, Lisboa (1984)
- «*Princípios de Segurança*», A. M. Elias e M. E. Elias em preparação para publicação.

Ensino da Química e Segurança

Maria João Marcelo Curto ^a

Na sequência da realização de um ciclo de acções de formação de Professores do Ensino Secundário, organizado pelo Sector de Formação de Professores da Direcção Regional da Educação de Lisboa e que teve lugar em 11-12 e 14-15/9/89, incidindo sobre a temática da Segurança no Ensino da Química, os 19 participantes concordaram nos pontos a seguir e propuseram que fossem tomadas imediatamente as medidas indicadas, que têm o apoio da Sociedade Portuguesa de Química.*

Formação e Informação

- Os Directores de Instalações dos vários grupos ou disciplinas, de todas as escolas, devem obrigatoriamente frequentar acções de formação estruturadas de acordo com os problemas específicos de segurança da sua área.
- Em particular os professores de química deverão frequentar pelo menos uma acção de formação específica sobre segurança e actualização em química no mínimo de 3 em 3 anos, incluindo uma parte experimental para contactarem com novos métodos, novos equipamentos e novos materiais.
- Deve ser distribuída por todas as escolas, uma folha/folheto informativo (1 por cada período escolar) sobre aspectos relativos a segurança em química, que a Secção de Segurança da Sociedade Portuguesa de Química se propõe elaborar gratuitamente, desde que o Ministério da Educação assegure a sua reprodução e distribuição.
- Deve ser equipada, actualizada e estar em funcionamento a biblioteca de todas as escolas.
- Deve ser divulgado o Centro de Informação Bibliográfica do Ministério da Educação, e activada a sua interacção com as bibliotecas escolares a nível nacional, de molde a que os professores possam obter documentação relevante para a sua actualização no exercício da actividade docente.

Instalações e Medidas de Segurança

- Em todas as escolas deve ser organizado um plano de evacuação das instalações em caso de acidente grave, com a colaboração da corporação de bombeiros local, que será testado duas vezes por ano através de exercícios de simulação.
- Deve proceder-se à imediata eliminação do gás de todos os laboratórios de química, com substituição dos bicos de Bunsen por sistemas de aquecimento eléctricos de maior segurança.
- Todos os laboratórios devem obrigatória e efectivamente ter um técnico auxiliar de laboratório.
- A execução de experiências laboratoriais em cada escola deve sempre pressupor a existência de instalações laboratoriais adequadas a essas mesmas experiências.
- O novo curriculum em preparação/discussão para a área da

* Cópias enviadas ao Sr. Ministro da Educação; Sr. Secretário de Estado da Reforma Educativa; Sr.^a Directora Regional da Educação de Lisboa; Sr. Director-Geral dos Equipamentos Educativos; e Sociedade Portuguesa de Química para publicação no seu Boletim.

Na sede da Sociedade Portuguesa de Química encontra-se à disposição dos interessados a documentação distribuída aos participantes do Curso, que aí pode ser consultada. A documentação inclui tópicos sobre os seguintes temas: Princípios Gerais sobre Segurança em Laboratórios Químicos Equipamento Protector e Situações de Emergência Segurança e Técnicas Laboratoriais Fontes de Informação sobre Química e Segurança Armazenagem Segura de Produtos Químicos Recuperação e Eliminação de Resíduos de Produtos Químicos Segue-se ainda uma parte experimental, com algumas experiências laboratoriais seleccionadas para ilustrar as técnicas utilizadas num laboratório de química moderno.

Este Curso foi realizado com a colaboração de Eng.^a Lucélia Pombeiro (LNETI), Dr.^a Maria do Céu Costa (LNETI), Dr.^a Teresa Maria Pinto Basto (Faculdade de Ciências de Lisboa), Dr.^a Lucinda Vaz dos Reis (LNETI), e da auxiliar Gracinda Rodrigues (LNETI).

^a Departamento de Tecnologia de Indústria Química (LNETI), Estrada das Palmeiras, 2745 Queluz.

química deverá ter em consideração a insuficiência de meios dos laboratórios escolares.

– A disciplina de Quimicotecnia só deve ser ministrada em escolas que disponham de um laboratório de química devidamente apetrechado (como exemplo de uma situação de risco grave veja-se o caso da Escola Secundária do Seixal nº 1).

– Todos os laboratórios de química devem ser equipados com no mínimo uma hote (nicho) com ventilação eficiente que será efectuada por um motor de extracção (a ventilação natural é inadequada e a deslocação de ar por diferença de temperatura, envolvendo chamas nuas, extremamente perigosa).

– Os professores de química só devem fazer experiências envolvendo produtos químicos perigosos ou reacções químicas em que haja formação de gases ou produtos potencialmente perigosos no laboratório e nunca nas salas de aula.

– O laboratório deve ser exclusivamente reservado para a execução de trabalhos experimentais, não devendo ser utilizado para leccionar outras disciplinas.

– Todas as escolas que têm laboratório de química devem dispôr de um armazém para produtos químicos.

– Deve ser desde já fornecido aos laboratórios escolares material para pipetagem de líquidos, de modo a que os alunos não se vejam compelidos a efectuar pipetagens com a boca, com possibilidade de contacto/ingestão de líquidos tóxicos e/ou corrosivos.

– O equipamento protector a fornecer aos laboratórios escolares deve incluir obrigatoriamente óculos de segurança e luvas resistentes aos produtos químicos.

Produtos Químicos Perigosos nas Escolas

– Devem desde já ser banidas do curriculum escolar todas as experiências que envolvam reagentes cujo perigo potencial ou inadequação de instalações laboratoriais não justifique o risco da sua utilização. Entre estes reagentes contam-se os cianetos (altamente tóxicos), o benzeno e o amianto (cancerígenos) e o ácido pícrico (muito tóxico e explosivo quando seco, tendo sido outrora usado no tratamento de queimaduras).

– Deve ser solicitado de imediato a todas as escolas que efectuem um levantamento das existências de produtos químicos deteriorados, não rotulados, desnecessários, anti-

gos, que suscitem dúvidas quanto à sua segurança e/ou desnecessários em armazém, incluindo ainda os que devem ser banidos das escolas, numa acção alargada a todas as Direcções Regionais de Educação. Após a recolha das listas (com indicação de nome de cada produto, quantidade existente e data de aquisição), será estudado o modo a proceder à recolha e destruição desses produtos químicos, num local a designar já que a grande maioria das escolas não possui laboratórios devidamente equipados nem com condições de segurança mínimas.

– Deve ser feita a reavaliação das experiências laboratoriais recomendadas nos manuais escolares de química, por se verificar que algumas delas envolvem reagentes ou formação de produtos cujo risco não justifica a sua execução na escola, ou pelo menos naquelas cujo laboratório não reúne condições de segurança. Essa reavaliação poderá ser feita em colaboração com a Sociedade Portuguesa de Química.

– Futuros manuais escolares de química deverão obrigatoriamente incluir informação sobre segurança para cada experiência laboratorial recomendada.

Actualização de Matérias, Técnicas e Tipologias

– A química experimental ensinada nas escolas deve acompanhar o progresso desta ciência, ilustrando o trabalho do químico actual e não, como sucede presentemente, o trabalho do químico de há cinco décadas.

– O desacompanhamento dos progressos da química experimental que se verifica nas escolas traduz-se na total inadequação da tipologia para esta área, que deve ser urgentemente revista em termos programáticos, de equipamentos e materiais.

– Em particular, a nível da formação específica e técnica, a química do tubo de ensaio, do tubo de vidro dobrado à chama de um bico de gás e da rolha furada, por desactualizada, não contribui nem para a preparação dos alunos para inserção na vida activa nem para o prosseguimento dos seus estudos a nível universitário.

– A nova tipologia deverá estar em sintonia com o novo curriculum aprovado para a área da química e incluir equipamentos actuais e material de vidro normalizado em «kits», o que permitirá a sua utilização em operações diversificadas, traduzindo-se em apreciável economia de meios.

25
Mn
54,938

MANGANÊS, de **magnes**, ou magnete, por o seu minério ter sido inicialmente confundido com a magnetite; descoberto em 1774. Confere ao aço dureza e flexibilidade, assim como aos ossos dos animais; sem ele, os ossos seriam esponjosos e quebrar-se-iam com facilidade; é activador de muitas enzimas.

26
Fe
55,847

FERRO, de **ferrum**, antigo nome latino; foi o primeiro metal a ser utilizado pelo homem pré-histórico. É o quarto elemento mais abundante e o metal mais barato. É o ingrediente básico do aço. Faz parte da composição da hemoglobina, tendo como função transportar o oxigénio no fluxo sanguíneo.

27
Co
58,933

COBALTO, de **kobald**, ou mau espírito, devido ao seu minério ser venenoso; descoberto em 1735. Durante séculos, os sais azuis de cobalto têm vindo a colorir porcelanas e esmaltes. As suas ligas são usadas em propulsores a jacto e o seu isótopo radioactivo no tratamento do cancro.

O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

Raquel Gonçalves ^a

O papel do livro e da revista na divulgação científica

Conhecimento e linguagem entrecruzam-se estreitamente: apoiam-se um no outro, completam-se e criticam-se incessantemente; e a linguagem tem, por natureza primeira, o ser escrita [1]. Para isso, muito contribuíram duas invenções, a do fabrico do papel e a das máquinas impressoras.

A produção do papel a partir de fibras vegetais, utilizada desde o século I aC no Oriente, foi introduzida na Europa pelos árabes apenas no século XII. O papel assim confeccionado, embora não igualasse a excelência do papel fabricado tendo como matéria prima os trapos de linho, era de boa qualidade, económico e de fácil obtenção, excedendo a capacidade de consumo dos copistas da época (Figura 1).



FIGURA 1

A FABRICAÇÃO DO PAPEL – Os orientais foram pioneiros em muitos campos da invenção. No início da era cristã já dispunham de papel. Na figura ilustra-se uma fase do seu fabrico, na qual fibras de amoreira e de bambu são misturadas de modo a formarem uma pasta que posteriormente era prensada e seca

A invenção da imprensa em meados do século XIV (invenção independente da técnica de impressão chinesa), e a sua associação ao fabrico do papel, teve um efeito surpreendente na evolução ocidental pois permitiu a divulgação rápida do conhecimento por toda a comunidade europeia (Figura 2).



FIGURA 2

PIONEIROS DA IMPRENSA – Na Europa, Johann Guttenberg (na figura), juntamente com o seu colega Johann Fust, inventou o tipo metálico móvel entre 1446 e 1448, iniciando assim a difusão do livro impresso

É interessante notar, contudo, que a imprensa não teria tido, provavelmente, um tão grande desenvolvimento se servisse apenas fins literários e científicos. Bernal alude à necessidade da impressão de gravuras para cartas de jogar de cariz divinatório (Figura 3) como o motor principal de tal progresso, seguida de perto pela impressão de orações, indulgências papais e imagens sagradas [2].

Durante o século XV, para além dos livros de carácter religioso, entre os quais a Bíblia merece significativo destaque, foram os livros de poesia e de literatura propriamente dita que detiveram a atenção dos editores. Calculam-se em

^a Faculdade de Ciências de Lisboa – CECUL, Calçada Bento da Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa.



FIGURA 3
Cartas divinatórias de Tarot

40000 as edições de livros de todos os géneros feitas naquele século na Europa [3].

Entre as publicações contam-se alguns livros de divulgação científica. Dirigiam-se, sobretudo, aos mestres que por eles estudavam as ideias dos seus pares. Outros leitores assíduos eram os marinheiros letrados, uma vez que parte das obras continha descrições práticas com interesse para a navegação, em época áurea.

No século XVI assistiu-se a uma verdadeira reacção em cadeia: os livros eram suficientemente baratos para encorajarem a sua leitura, a procura intensificava-se suplantando, por vezes, a oferta, e, em consequência, produziam-se mais e mais livros. É neste século que se pode afirmar que a imprensa constituiu o grande veículo das transformações científicas e técnicas, em substituição da arcaica tradição oral, o que foi possível devido ao crescimento experimentado pela população letrada, principalmente a dos artífices, incentivando-se assim o estreitamento das relações entre ofícios, artes e ciências.

O dealbar do século XVII deparou, pois, com uma recém-formada classe social, uma burguesia relativamente culta e de poder económico em ascensão, pronta a absorver novas ideias transmitidas pelos livros. A revolução científica iniciada por Copérnico, alimentada por Brahe, Kepler e Galileu, e definitivamente concretizada por Newton forneceu a este grupo social o alimento desejado. Em contrapartida, afastou decisivamente os iletrados das áreas científicas.

Um acontecimento ocorrido no século XVII, interligado com o aparecimento galopante de dados revolucionários em ciência e com o confronto das metodologias filosófico-científicas de Bacon (método indutivo) e de Descartes (método dedutivo), cujo impacto na divulgação do conhecimento se estende

desde então até aos nossos dias, foi a fundação de sociedades científicas.

A *Accademia de Lincei*, fundada em Roma, e a *Accademia del Cimento*, em Florença, são as mais antigas sociedades científicas conhecidas. Foi escasso o seu tempo de duração: de 1600 a 1630, a primeira, e de 1651 a 1667, a segunda, não sendo claro as causas do seu insucesso. As duas sociedades seguintes, porém, tiveram superior destino. Trata-se da *Royal Society* de Londres, fundada em 1662, e da *Académie Royale des Sciences* de Paris, fundada em 1666.

O berço da *Royal Society* foi o *Gresham College*, a primeira escola a ministrar o ensino da nova ciência, instituída em 1579 por testamento de Sir Thomas Gresham (1519-1579), mercador, agente financeiro da Coroa e fundador da Bolsa de Londres. A sociedade francesa, por seu lado, teve origem nos encontros de cientistas na cela do frade franciscano Marino Mersenne (1588-1648), amigo e correspondente de Galileu, Descartes e de numerosos outros sábios. Após a sua morte, as reuniões passaram a ter lugar em casa do advogado Montmor, onde nasceu, finalmente, a *Accadémie* [2]. A sociedade inglesa era independente do Governo e a eleição dos seus membros fazia-se internamente; a sua congénere francesa, pelo contrário, dependia do financiamento do Estado, o qual não só pagava como nomeava os seus associados.

O propósito destas sociedades era provocar encontros - conversas informais, apresentação de experiências - entre cientistas profissionais e amadores de ciência. A comunicação oral foi, pois, a primeira palavra de ordem. Logo, porém, se mostrou útil o estabelecimento de elos científicos mais definidos: não só os encontros se tornaram mais regulares (os futuros congressos, colóquios, etc.), mas também a edição periódica de revistas de índole estritamente científica se tornou uma realidade. Assim, o livro era entendido como a comunicação da «ciência feita» e a revista, de publicação mais rápida e constituída por pequenos artigos independentes, a da «ciência a fazer-se».

A *Philosophical Transactions* da *Royal Society* e o *Journal des Sçavans*, cujas edições originais datam ambas de 1665, foram as primeiras publicações que pretenderam satisfazer aquele objectivo. O *Journal des Sçavans* era essencialmente uma ponte de ligação entre os cientistas e o público letrado em geral; a *Philosophical Transactions*, mais erudita, publicava correspondência de cientistas, artigos de membros da sociedade e informava sobre novos livros de ciência.

A revista francesa serviu de modelo às posteriores edições de periódicos científicos dirigidos ao vasto público, enquanto que a inglesa o foi para as publicações das sociedades científicas que se vieram a estabelecer um pouco por todo o Mundo.

Neste processo de renovação que caracterizou a era moderna, a ciência passou de informal a formal. As instituições - as sociedades científicas - solenizaram-se e investiram-se da qualidade de juizes com autoridade suficiente para distinguir o verdadeiro cientista (e para excluir do conhecimento científico muitas das ideias inovadoras no âmbito da própria ciência). A ciência contemporânea continua a usufruir dos veículos de divulgação científica implantados há cerca de três séculos. A progressiva especialização científica mais contribuiu para a hegemonia do seu poder, ramificando e proliferando as ideias originais.

A fundação da Sociedade Portuguesa de Química

Em Fevereiro de 1974, a Sociedade Portuguesa de Química e Física cindiu-se, dando lugar à Sociedade Portuguesa de Química e à Sociedade Portuguesa de Física. Só cerca de três anos mais tarde, contudo, se deu o verdadeiro arranque das novas sociedades com o aluguer do 4º andar do nº 37 da Avenida da República, em Lisboa, para aí se fundarem as respectivas sedes. Na inauguração, o que aconteceu em 24 de Fevereiro de 1977, com a presença do Secretário de Estado da Investigação Científica, os Reitores das Universidades de Lisboa e os Presidentes do Instituto Nacional de Investigação Científica, da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e da Fundação Calouste Gulbenkian, César Viana, membro da Comissão Instaladora*, discursou em nome da Química. Referiu-se a Ferreira da Silva e à actualidade dos objectivos que este formulara, em relação à nova sociedade: «um centro de progresso e de luz, um centro de cordialidade, um centro de defesa»; e salientou o papel que as sociedades científicas deviam desempenhar no estímulo ao diálogo entre cientistas, no sentido de um correcto desenvolvimento da investigação e do ensino da Química [4].

É, sem dúvida, interessante comparar a similaridade dos fins (e das próprias palavras utilizadas no discurso) que presidiram à instituição da Sociedade Portuguesa de Química e às velhas sociedades do século XVII: «melhorar o conhecimento das coisas naturais e de todas as artes úteis» (Robert Hooke, preâmbulo dos Estatutos da *Royal Society*, 1663); «respirar um ar mais livre», «conversar entre nós em paz», «diferir sem animosidade», «comunicar uns aos outros as nossas descobertas» (Thomas Spat, historiador e membro da *Royal Society*) [2].

Dois periódicos adstritos à Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) ficaram, então, consignados: a Revista Portuguesa de Química e o Boletim Informativo. O primeiro teria como função primordial a publicação de artigos científicos originais, e o segundo dedicar-se-ia à divulgação de grandes problemas de actualidade química, indústria e ensino, de uma forma dinâmica e dialogante. Quer um quer outro, seriam distribuídos a título gratuito pelos membros da Sociedade, regra que continua em vigor.

A história do Boletim SPQ

O primeiro número do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química foi publicado em Junho de 1977, sob a direcção de Ana M. Lobo. No editorial são explicitadas, com clareza, a razão e as perspectivas da sua edição: «A necessidade de uma informação mais actualizada e de um diálogo frequente entre os membros da Sociedade sobre os mais variados aspectos da Química [...] pretende-se que (o Boletim) contenha uma informação mais imediata sobre acontecimentos do mundo da Química, quer nacional quer internacional (congressos, conferências, inovações, etc.), e pequenos artigos de informação sobre aspectos de ensino, desenvolvimento tecnológico,

divulgação de trabalhos de investigação que está a ser realizada no país, etc.» [5].

Cerca de um ano e meio após o início da publicação do Boletim, Ana Lobo escrevia: «[...] o aspecto gráfico (do Boletim) está longe de satisfazer. [...] o Boletim não se implantou ainda como veículo normal de diálogo frequente (pelo menos trimestral) entre os membros da SPQ» [6].

Seis meses volvidos, porém, o Boletim apresentava já um aspecto bem mais atraente, em formato A4 e capa de cabeçalho vermelho (Figura 4). Salvo casos particulares, o seu semblante nunca mais foi profundamente alterado. Digno de realce é, contudo, a qualidade estética do Boletim temático «A Química e a Arte», editado em Junho de 1987, sob a direcção de J. J. Moura Ramos (Figura 5).



Ano 2 - Série II Nº 1 • JULHO 1979 • Director: A. M. LOBO



UNIVERSIDADE DO PORTO
JANEIRO 1979

FIGURA 4

No que respeita à periodicidade de publicação do Boletim, são ainda de Ana Lobo as seguintes palavras: «[...] completaram-se quatro anos de publicação ininterrupta, tendo-se finalmente atingido em 1981 a desejada frequência trimestral» [7].

Essa «desejada frequência», todavia, nem sempre foi cumprida nos anos que se seguiram. Em Março de 1985, a direcção do Boletim, escreve que «o objectivo que neste momento se nos afigura primordial é tornar realmente periódica a publicação do Boletim» [8]. A razão invocada não é, contudo, a ausência de contribuições de artigos para publicação mas sim de ordem financeira. O apoio de instituições competentes, nomeadamente o Instituto Nacional de Investigação Científica, a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e a Secretaria de Estado do Ensino

* A Comissão Instaladora da Sociedade Portuguesa de Química, eleita em Assembleia Geral em Julho de 1975, era constituída por Jorge Calado e Romão Dias, do Instituto Superior Técnico, e Cardoso Pereira, Silveira Ramos, J. C. R. Reis e César A. N. Viana, da Faculdade de Ciências de Lisboa.



FIGURA 5
Capa de Rui Perdigão

Superior, associado à colaboração dos sócios através do pagamento atempado das suas quotas, e de alguma publicidade (em número muito reduzido), tem permitido que, desde então, a menos de um número, se tenha efectivamente cumprido a periodicidade trimestral.

O problema de falta de implantação do Boletim, em termos da parca afluência de manuscritos, invocada nos primeiros anos da sua existência, foi ultrapassado, como se depreende do texto do editorial do número de Março de 1986: «O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química tem vindo a encontrar uma resposta entusiástica» [9].

O balanço ilustrado na tabela seguinte mostra, de facto, um número de páginas recorde alcançado pelo Boletim em 1985 e 1986:

ANO	nº de páginas/nº de Boletim
1979	20+32
1980	52+32
1981	32+28+24+28
1982	20+68+64+20
1983	48+40
1984	40
1985	48+64+78+74
1986	64+82+38+48
1987	48+68+32+48
1988	44+44+46
1989	44+48+44+72

Assimetrias de informação, contudo, já denunciadas em 1981, «está longe de se ter atingido o equilíbrio na gama de assuntos que os leitores gostariam de ver tratados» [7], e

tentativamente colmatadas por «chicotadas psicológicas» na mensagem de Ano Novo (1981) do Secretário-Geral da Sociedade, Romão Dias: «Os nossos cientistas são tão superiores que não podem escrever artigos de divulgação e de actualização para o Boletim? Os químicos industriais não têm nada de interessante a dizer sobre a sua indústria? Os nossos químicos (industriais, universitários, professores do secundário) não têm questões, opiniões, dúvidas, críticas a que queiram dar expressão numa secção de correspondência? Será que somos todos muito envergonhados...?» [10], têm vindo a permanecer ao longo dos anos. Em 1986, a direcção do Boletim, embora aluda, por um lado, à «acumulação de material para publicação», com o consequente aperto do «crivo de selecção de manuscritos», indica, por outro lado, que «um domínio onde a participação não atingiu ainda níveis desejáveis é o ensino secundário», notando a escassez de artigos de teor pedagógico e «notícias da vida escolar que se relacionem com a Química» [9]. Este acontecimento é significativo, tanto mais que, em anos anteriores, sob a direcção de V. Meira Soares, tinham sido dispendidos esforços para fomentar tal participação, os quais culminaram com a publicação de comunicações apresentadas no «Bloco Ensino» do 4º Encontro Anual da SPQ no Boletim de Abril de 1982 (Figura 6).



FIGURA 6

Outro tema onde o alheamento dos mais directamente interessados também é notório é o da Química na sua vertente industrial.

Um caminho escolhido para obviar aos inconvenientes das assimetrias de informação foi a introdução no Boletim de secções temáticas e a edição de números centrados sobre temas específicos.

As secções temáticas, encabeçadas por dinamizadores, surgiram em Março de 1985: «Educação em Química e Ensino da Química», «Química e Indústria», «Evolução Química», «Segurança nos Laboratórios», «Química e Saúde» e «Congressos e Conferências» [8]. Posteriormente, mais três vieram a ter lugar: «História da Química em Portugal» [11] e «Computadores em Química» [12], ambas ainda em 1985, e «Informações, actualidade» [13], em 1987*.

Os Boletins temáticos, por seu lado, foram possíveis pela adesão aos convites dirigidos a especialistas na matéria em análise de participação activa no periódico, o que aliás também aconteceu em relação a alguns artigos da programação normal. De entre os Boletins temáticos salientamos os números «Química e Indústria» [8], «A Química e a Arte» [14], «Polímeros» [15] e «A Química e o Ambiente» [16]. No artigo 1º dos Estatutos da Sociedade Portuguesa de Química lê-se que «A SPQ tem por objectivo promover, cultivar e desenvolver, em Portugal, o ensino, a investigação e a aplicação da Química e das Ciências com esta mais directamente relacionadas». Uma leitura apressada poderia

* Algumas secções temáticas vieram a ser eliminadas, «Química de Materiais», em 1986 (n.º 26), e «Química e Energia», em 1988 (n.º 34), enquanto que outras sofreram remodelação (ver n.º 34).

levar-nos a concluir que a SPQ pretendia criar a cultura Química em «circuito fechado», isto é, em Portugal e entre os portugueses. Não é essa a intenção. A cultura é universal e, quanto mais a informação se generalizar e esbater fronteiras, mais se actualizará e consolidará a ciência química em Portugal.

Em 1978, ser o Boletim um veículo de diálogo entre os membros da SPQ era ainda uma meta a atingir. Em finais de 1979, porém, o Boletim levava já a sua palavra para além fronteiras, era divulgado sistematicamente por 12 sociedades de Química congéneres da SPQ [17].

Tratavam-se, predominantemente, de sociedades de países de língua portuguesa e espanhola, o que não admira se tivermos presente que o Boletim se publicava (e publica) integralmente em português. Hoje, as esperanças iniciais foram em muito ultrapassadas. O Boletim da SPQ leva a presença actualizada das actividades dos químicos portugueses até 28 países (Alemanha, Argentina, Áustria, Brasil, Canadá, Checoslováquia, Chile, China, Cuba, Espanha, Estados Unidos da América, Filipinas, Finlândia, França, Grã-Bretanha, Grécia, Holanda, Itália, Japão, Jugoslávia, México, Noruega, Perú, Polónia, Roménia, Rússia, Suécia e Venezuela), trocando as suas informações com 69 revistas de ciência, entre as quais 53 são estrangeiras (Tabela 1).

TABELA 1

Lista de publicações que permutam com os periódicos da SPQ, existentes na sede a partir do ano indicado

- Afinidad	1972	- ICSU Bulletin	1964
- Agronomia Lusitana	1924	- IUPAC Information Bulletin	1978
- Anais da Associação Brasileira de Química	1979	- Kjemí	1972
- Analele Stiintifice ale Universitatii 'Ali Cu a 'dini Iasi	1965	- L' Actualité Chimique	1978
- Anales Academiae Scientiarum Fennicae Ser. All. Chemica	1987	- Memories of the Institute for Protein Research Osaka Universty	1974
- Anales de la Academia Nacional de Ciências Exatas Físicas e Naturales	1981	- National Agricultural Library	1980
- Arquivos do Instituto Gulbenkian da Ciência	1965	- Osterreichische Chemiker Zettung	1965
- Arquivos do Instituto Nacional de Saúde	1972	- Paahoxnmnr	1973
- Annali dell' Instituto Superiore di Sanita	1986	- Penariiohiiae	
- Boletim da Academia das Ciências de Lisboa	1929	- Physica Fennica	1966
- Boletim da Direcção Geral de Qualidade	1970	- Polish Journal of Chemistry	1965
- Boletim da Faculdade de Farmácia de Coimbra	1968	- Portugaliae Physica	1943
- Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa	1928	- Proceedings	1970
- Boletim de la Academia de Ciencias Físicas, Matematicas y Naturales	1965	- Productos Químicos	1971
- Boletim de la Sociedad Chilena de Química	1981	- Publicações do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares	1985
- Boletim de la Sociedad Química del Peru	1935	- Pure and Applied Chemistry	1974
- Buletinul Institutului Politehnic Dic Iasi	1958	- Rendiconti del Seminario della Facolta di Scienze dell' Universita di Cagliari	1980
- Bulletin de la Societé de Pharmacie de Bordeaux	1928	- Revista Brasileira de Química	1979
- Cadernos Mensais de Estatística e Informação (Instituto do Vinho do Porto)	1972	- Revista Cubana de Química	1986
- Canadian Journal of Biochemistry	1975	- Revista da Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade de S. Paulo	1963
- Chemical Communications	1971	- Revista da Sociedade Brasileira de Química	1937
- Chemical and Enginnering News	1980	- Revista da Sociedade Portuguesa de Cerâmica e do Vidro	1983
- Chemistry in Britain	1965	- Revista da Sociedad Química do Mexico	1969
- Chemistry International	1979	- Revista dela Facultad de Química	1969
- Chimika Chronika, New Series	1972	- Revista do Instituto Adolfo Luiz	1959
- Ciência	1959	- Revista Portuguesa de Farmácia	1937
- Comptes Rendus IUPAC	1963	- Revue Romaine de Chimie	1964
- Croatica Chemica Acta	1956	- Silikaty	1972
- Cronache di Chimica	1980	- Synthesis	1972
- Garcia de Orta	1964	- The Journal of Physical Chemistry	1972
- Darwiniana	1985	- The Philipine Journal of Science	1965
- Energia Nuclear	1971	- Transactions of the Institution of Chemical Engineers	1980
- Fizika	1968	- Xkypha Ctpyktyphon Xnmnn	1973
- Finnish Chemical Letters		- Zeitschrift fur Chemie	1972

O espírito humano é, por natureza, um eterno insatisfeito; e o circuito do Boletim SPQ é aberto e imprevisível.

Referências

- [1] M. Foucault, «Les Mots et les Paroles», ed. Gallimard, Paris 1966 [ed. port. «As Palavras e as Coisas», ed. 70, Lisboa 1988].
 [2] J. D. Bernal, «Science in History», ed. J. D. Bernal, 1965 [ed. port. «Ciência na História», ed. Livros Horizontes, Vol. II, Lisboa, 1976].
 [3] A. G. R. Smith, «Science and Society in the Sixteenth and Seventeenth Centuries», ed. Thames and Hudson Ltd., London, 1972 [ed. port. «A Revolução Científica nos Séculos XVI e XVII», ed. Verbo, 1973].

- [4] Boletim SPQ, 1977, 1, 15.
 [5] Boletim SPQ, 1977, 1, 1.
 [6] A. M. Lobo, Boletim SPQ, 1978, 6, 1.
 [7] A. M. Lobo, Boletim SPQ, 1981, 8 (Série II), 2.
 [8] Boletim SPQ, 1985, 19 (Série II), 2.
 [9] Boletim SPQ, 1986, 23 (Série II), 2.
 [10] Boletim SPQ, 1981, 5 (Série II), 2.
 [11] Boletim SPQ, 1985, 20 (Série II).
 [12] Boletim SPQ, 1985, 21 (Série II).
 [13] Boletim SPQ, 1987, 29 (Série II).
 [14] Boletim SPQ, 1987, 28 (Série II).
 [15] Boletim SPQ, 1986, 24 (Série II).
 [16] Boletim SPQ, 1989, 37 (Série II).
 [17] A. M. Lobo, Boletim SPQ, 1979, 1 (Série II), 1.

Convite à Reflexão...

Da Natureza à História

A ciência natural (por agora, parto do princípio de que a análise positiva dela é correcta, pelo menos até certo ponto) consiste em factos e teorias. Um facto científico é um acontecimento no mundo da natureza. Uma teoria científica é uma hipótese sobre esse acontecimento, hipótese que acontecimentos posteriores confirmam ou desmentem. Um acontecimento do mundo da natureza torna-se importante para o cientista da natureza apenas na condição de ser observado. «O facto de o acontecimento ter sucedido» é uma frase do vocabulário da ciência natural que significa «o facto de o acontecimento ter sido observado». Quer dizer, ter sido observado por alguém, numa certa altura e em certas condições; o observador tem de ser um observador fidedigno, exacto, e as condições têm de ser de molde a permitir que sejam feitas observações fidedignas, exactas. E, factor último mas não o menos importante, o observador tem de relatar a sua observação de uma tal maneira que o conhecimento daquilo que foi observado se torne propriedade pública. O cientista que queira saber que determinado acontecimento sucedeu no mundo da natureza, só pode sabê-lo ao consultar o relatório deixado pelo observador e ao interpretá-lo, segundo determinadas regras, de tal maneira que possa estar certo de que o autor desse relatório observou realmente aquilo que diz ter observado. Esta consulta e interpretação de relatórios é a função característica do trabalho histórico.

Todo o cientista que diz que Newton observou o efeito de um prisma à luz do sol ou que Adams viu Neptuno ou que Pasteur observou que o sumo das uvas submetido a determinada temperatura elevada não fermentava, esse

cientista está a falar em termos históricos. Os factos observados primeiro por Newton, por Adams e por Pasteur foram depois observados por outros. Todavia, todo o cientista que diz que a luz é fraccionada pelo prisma ou que Neptuno existe ou que a fermentação é evitada por um certo grau de calor, está ainda a falar em termos de história: está a falar na ordem total dos factos históricos que são os momentos em que alguém fez essas observações.

Assim, um «facto científico» é uma ordem de factos históricos; e ninguém pode compreender aquilo que um facto científico é sem saber bastante sobre a teoria da história que permita compreender aquilo que é um facto histórico.

O mesmo é verdade quanto às teorias. Uma teoria científica não se limita a basear-se em certos factos históricos e a ser confirmada ou desmentida por certos outros factores históricos; ela própria é um facto histórico – o facto de alguém ter proposto ou aceitado, confirmado ou desmentido essa teoria. Se quisermos saber, por exemplo, o que é a teoria clássica da gravitação, temos de analisar os testemunhos do pensamento de Newton e de os interpretar - e isto é pesquisa histórica.

Concluo afirmando que a ciência natural como forma de pensamento existe e sempre existiu num contexto de história, e para existir depende do pensamento histórico. Daqui, aventuro-me a deduzir que ninguém poderá compreender a ciência natural a não ser que compreenda a história: e também me aventuro a concluir que ninguém poderá responder à interrogação sobre aquilo que a natureza é a não ser que saiba aquilo que é história.

R. G. Collingwood, «Ciência e Filosofia - A ideia de Natureza»

Novos Materiais

PLÁSTICOS

A indústria dos plásticos tem sofrido nos últimos anos um desenvolvimento espectacular e a prová-lo parece estar a apresentação pública de novos materiais por diversas empresas de renome.

No passado mês de Novembro, por exemplo, a Bayer AG participou em Dusseldorf na Feira dos Plásticos (K'89) onde introduziu uma série de novos produtos e aplicações para os seus polímeros técnicos em seis áreas distintas:

– novos plásticos:

- (i) ^RApec – material da família dos policarbonatos com resistência dimensional ao calor até 238 °C;
- (ii) ^RTedur – termoplástico de alto rendimento à base de PPS, para as indústrias automobilísticas e electrónica;
- (iii) ^RPolystal – produto semi-acabado de alto rendimento com ligante termoplástico;
- (iv) ^RMakrolon – produto para fibras ópticas.

– aplicações dos poliuretanos:

- (i) ^RBaytec – elastómero de poliuretano usado para revestir rolos e cilindros que sejam sujeitos a cargas máximas;
 - (ii) ^RBayflex 150 – poliureia, que por oferecer vantagens de transformação em relação aos poliuretanos RIM tradicionais e ser mais resistente à temperatura e mais rígido, tem como principal campo de aplicação a indústria automóvel;
- Na perspectiva dos produtos compatíveis com o meio ambiente foram ainda apresentadas novas dispersões de poliuretano para a fabricação de adesivos (produto que será conhecido comercialmente como ^RDispercoll U), com excelente aderência aos mais diversos substratos, nomeadamente ao PVC com elevada percentagem de plastificante e a couros. As colagens têm também boa resistência ao calor e graças a estas propriedades são já empregues no sector automóvel para o fabrico de forros, prevendo-se no futuro aplicações na indústria de móveis para o tratamento da superfície de placas prensadas, na indústria de curtumes para a laminação de couros divididos com PVC e na indústria do calçado para a colagem de solas.

– borrachas:

- (i) ^RTerban – elastómero nitrílico hidrogenado muito resistente à abrasão e de alto rendimento, capaz de suportar grandes cargas dinâmicas e mecânicas e que, além disso,

apresenta uma margem de aplicação entre -40°C e mais +150°C e não intumescce em contacto com os mais variados fluídos operacionais;

- (ii) polibutadieno de neodímio - elastómero a utilizar na indústria de pneus;

(iii) ^RDesmopan - elastómero de poliuretano, reticulável por radiação;

(iv) KA 9124 e KA 9131 - aceleradores isentos de nitrosaminas, usados para a vulcanização da borracha. A importância destes aceleradores reside no facto das nitrosaminas se terem revelado cancerígenas em ensaios com animais e os aceleradores de vulcanização libertarem amins secundárias susceptíveis de formar compostos nitrosos estáveis que à semelhança de outros produtos amínicos podem dar origem àquelas substâncias indesejáveis. Muito embora não tenham sido ainda encontrados produtos de substituição para todos os casos, existem já soluções adequadas para os aceleradores de sulfenamidas - frequentemente utilizados na indústria de pneus - através do uso do produto ^RVulkacit AMZ que apresenta praticamente o mesmo comportamento na vulcanização que o ^RVulkacit MOZ, que é perigoso do ponto de vista toxicológico; e para os aceleradores de tiuramas - utilizados no fabrico de artigos técnicos de borracha de grande resistência ao calor como anéis de vedação, mangueiras e elementos de amortecimento - através do uso do produto KA 9131 que não forma nitrosaminas e satisfaz as exigências impostas para diversos polímeros como dador de enxofre.

– produtos químicos inorgânicos:

Nesta divisão foi demonstrada a grande versatilidade do ^RSilopren, borracha de silicone, e apresentados sistemas de borracha de silicone líquida para os quais se antevêm interessantes aplicações, como por exemplo, as borrachas auto-lubrificantes e resistentes às chamas.

– pigmentos e cerâmicas:

Foram apresentados pigmentos inorgânicos brancos e de cor para a coloração de plásticos e fibras de vidro para reforçar materiais termoestáveis e termoplásticos.

– tintas e vernizes e campos especiais:

O tema base desta área foi «novos sistemas para a construção civil» e a informação incidiu sobre apoios amortecedores de vibrações, revestimentos para a vedação de edifícios e fixação química de buchas, sendo os novos sistemas químicos para a construção civil todos eles isentos de solventes.

Ainda no domínio dos novos materiais, a Bayer AG desenvolveu recentemente um novo aditivo à base de um composto de boro para incorporar em sistemas de aderência contendo compostos de cobalto, por exemplo, naftenato, estearato ou neodecanoato de cobalto, destinados ao fabrico de revestimentos de cabo de aço. Este novo aditivo proporciona uma maior aderência e graus mais elevados de cobertura dos cabos de aço, em particular após sobrevulcanização e envelhecimento por vapor, o que o torna especialmente indicado dado que os revestimentos devem apresentar uma longa durabilidade e uma boa capacidade de recuperação.

Para complementar toda esta dinâmica de inovação e no seguimento do estabelecimento de um banco de dados sobre materiais, conhecido por Campus, a Bayer oferece agora aos seus clientes um novo sistema de informação em diskettes sobre plásticos, que contém dados de materiais, instruções técnicas e programas de cálculo para o desenvolvimento e desenho de peças de plástico e que se chamará Baydisk. Tal como no caso de Campus, também os programas Baydisk são lidos por computadores pessoais IBM ou compatíveis e estão disponíveis em quatro versões:

- RALPH - programa destinado a determinar os limites de carga dos termoplásticos da Bayer sob esforços mecânicos, tendo em conta o tipo de carga (estática de curta duração, estática de longa duração, dinâmica ou de impacto), as condições exteriores (temperatura, humidade, agentes agressivos) e as características estruturais internas ou externas (costuras, entalhes, orientação das fibras de vidro, etc);

- FLAEMO - programa orientado para a determinação de momentos de inércia superficiais, pontos de gravidade, distâncias das fibras periféricas e áreas correspondentes a quaisquer secções;

- FINEL - programa vocacionado para o cálculo de tensões, alongamentos e deformações de suportes de geometria, secção e condições marginais variáveis, podendo ter em conta relações não lineares no caso de grandes deformações;

- BAYMAT - programa que compreende dados térmicos e reológicos para o dimensionamento das peças de moldagem e dos moldes.

Por seu turno a EVC (European Vinyls Corporation), considerada o maior fabricante europeu de vinilos, entrou no negócio da reciclagem de plásticos juntamente com a PVC Reclamation Lda.. A operação de reciclagem compreende o tratamento dos desperdícios plásticos quer industriais quer pós-consumíveis.

A EVC estabeleceu também um acordo de cooperação com a firma japonesa Kaneka, produtora de materiais brutos de plásticos, no campo da engenharia de alta «performance» de produtos poliméricos, para ser usada no mercado europeu de equipamento automático para escritórios como fax, impressoras (incluindo as de raios laser), monitores, teclados, fotocopiadoras, máquinas de escrever e periféricos. A superioridade das ligas de PVC desenvolvidas relativamente aos compostos tradicionais e aos polímeros alternativos resulta da nova tecnologia que alia as forças inerentes à base do polímero com propriedades de fluxo melhoradas para facilitar a moldagem, e avanços significativos na estabilidade da luz UV, na força de impacto e no comportamento de amolecimento a altas temperaturas.

FILOMENA MARTINS
Departamento de Química
Faculdade de Ciências de Lisboa

SPQ — QUOTAS

Sócio Efectivo	2 000\$00
Estudante	650\$00

BOLETIM

Assinatura (4 números)	1 500\$00 (no país) US\$35 (no estrangeiro)
Número avulso.....	330\$00 (+ 150\$00 de porte de correio)

Crítica de Livros

Química fascinante, central e utilitária

«Química e Sociedade. A presença da Química na actividade humana», *Escolar Editora e Sociedade Portuguesa de Química, 1990.*

«A presença da Química na actividade humana» é o subtítulo do livro «Química e Sociedade» (uma colecção?), lançado recentemente pelos editores Alberto Romão Dias e Joaquim J. Moura Ramos e pelas editoras Escolar Editora e Sociedade Portuguesa de Química. A todos: parabéns.

O livro de Ciência português é raro. O livro de Química português é raríssimo. Motivos para saudarmos, desde logo, esta nova publicação. Seríamos, porém, muito injustos se atribuíssemos o seu mérito apenas a contingências linguísticas. Em 1983, a Sociedade Portuguesa de Química promoveu um ciclo de conferências subordinadas ao tema «Química e Sociedade».

Foi um êxito. O livro que agora se apresenta ao público tem as suas raízes nessa iniciativa. Composto de onze artigos, de temas diversificados mas sempre na perspectiva da influência da Química no homem como ser eminentemente social, esta publicação apresenta um conteúdo em geral bem organizado, focando por vezes aspectos surpreendentes de intervenção da Ciência, a par de uma cuidada imagem gráfica.

Os dois primeiros temas abordados apresentam alguma complementariedade, partindo do geral – Evolução Química no Espaço e no Sistema Solar (Joaquim J. Moura Ramos) – para o particular – Evolução Química na Terra (Hernani Maia); são, por um lado, informativos e, por outro, interrogativos, debatendo entre observações concretas e indícios criteriosos o Problema da Origem da Vida.

O sinal da Química na permuta informativa, como elemento distintivo entre vida e não-vida, matéria orgânica e inorgânica, é a tese argumentada de uma forma simples mas convincente em Moléculas da Vida (Ana Lobo).

Os efeitos na saúde – bem-estar físico, mental e social – do desenvolvimento químico dos medicamentos, antibióticos e analgésicos em particular, desenvolve-se em Química e Saúde (Eduarda Rosa e Fátima Norberto).

Na relação da Química com a Pré-História (J. M. Peixoto Cabral) desenrola-se aos nossos olhos a evolução da Arqueo-

logia ao longo dos tempos, a descoberta das potencialidades do isótopo ^{14}C e o seu impacto fundamental no estudo da cronologia da Pré-História.

Sobre a Fotografia (Eurico C. Melo) ficamos a conhecer os variados processos da Química-Física subjacentes à sua produção, desde a constituição de uma superfície sensível à luz até à sua lavagem final, passando pelos mecanismos "mágicos" da formação da imagem, sua revelação e fixação. Em Química na Arte (Maria Alzira A. Ferreira) discorre-se sobre os fenómenos químicos inerentes à realização de obras de arte; e, também, daqueles que as deteoram, limpam e conservam. São abordados, ainda, os métodos mais comuns de análise química de obras, realçando-se, em especial, os relativos à pintura.

O contributo da Química – adubos e pesticidas – no Aumento da Produção Agrícola (Joaquim Quelhas dos Santos) é apresentado numa versão positiva, tendo como exemplo dominante o caso português.

A Química em comuns preparados culinários – onde não faltam conselhos úteis – é iniciada em a Química e a Alimentação (Vera Sá da Costa).

A colaboração da Análise Química com a justiça (António Silva Santos), na detecção de crimes químicos e, principalmente, no "mundo da droga" é outro dos temas expostos neste livro.

Por fim, descreve-se a ligação entre a Química e a Guerra (António Pinho de Aguiar), com relevo para a "guerra dos gases químicos", introduzida em 1915 nas fronteiras da Bélgica.

Por entre a profusão dos temas tratados, o leitor – químico ou não – encontrará, decerto, numerosos motivos de interesse. Como é facto corrente em publicações desta natureza, a uniformidade não é uma constante ao longo das 220 páginas da «Química e Sociedade». O fiel, porém, inclina-se decisivamente para a região de bons ventos.

Uma palavra, indispensável, pela capa, de Rui Perdígão. Um espaço interestelar? Células entre células? Explosões químicas ao desvario? De bom efeito.

RAQUEL GONÇALVES
Faculdade de Ciências de Lisboa

Auto-Retrato de um Químico Apaixonado

«O Sistema Periódico» de Primo Levi (1919-1987), *tradução portuguesa, Grádiva 1988.*

Se não me engano, todos escrevíamos poesias, excepto Ettore, que dizia que isso não ficava muito bem a um engenheiro.

Capítulo «Ouro», p. 101

O que era aquela química que me enfurecia a mim e ao Tenente? Água e lume, mais nada, tal como na cozinha. Uma cozinha é certo, menos apetitosa, com odores penetrantes ou desagradáveis em vez dos aromas domésticos.

Capítulo «Níquel», p. 63

Sentia certa altivez parva por ter confirmado uma hipótese e por ter desencadeado uma força da natureza.

Capítulo «Hidrogénio», p. 26

Para o incauto que apenas leia o título do livro sem o folhear, decerto se lembrará do arranjo químico de Mendeleev onde na célebre tabela os elementos foram escritos em linhas horizontais e verticais, elementos que repetem certas propriedades periodicamente tal como os sons harmónicos das notas de um piano se repetem em intervalos de oitavas. E foi pegando em 21 desses elementos químicos – «Cada um dos elementos químicos diz alguma coisa a alguém» (p. 187) – que Primo Levi, judeu, químico, um dos «partagiani», sobrevivente nº 174517 do campo de Buna - Monowitz, uma filial de Auschwitz, poeta e escritor, nos revela, em 1975, no *Il sistema periódico* uma biografia fascinante, memórias, tragédias, derrotas, triunfos, ficção, e «flashes» a que um químico e o leitor em geral não conseguirá ficar alheio. Como verdadeiro alquimista metafórico, este escritor nato transforma cada elemento químico numa aventura e experiência do seu passado. À parte os capítulos dedicados ao «Chumbo» e «Mercúrio» que são pura ficção, e os do «Enxofre» e «Titânio» em que Levi não intervém como personagem, todos os outros transportam-nos às suas reminiscências, às suas origens, aos tempos de jovem universitário, aos tempos de guerra, às vicissitudes de um homem de uma «raça diferente» numa prosa clara e poética. É o próprio Levi que nos recorda no capítulo «Prata», ao celebrar o 25º aniversário da sua licenciatura, numa partilha de uma história com Cerrato, seu condiscípulo, o objectivo da sua escrita:

«Disse-lhe [Cerrato] que andava à procura de histórias minhas e de outros, que queria inseri-las num livro para ver se conseguia canalizar os leigos para o sabor forte e amargo da nossa profissão que é, assim, um caso particular numa versão mais destemida da profissão de viver. Disse-lhe que não me parecia correcto que o mundo soubesse tudo sobre a vida do médico, da prostituta, do marinheiro, do

assassino, da condessa, do antigo romano, do conjurado e do polinesiano e nada de como vivemos nós transformadores da matéria» [«Prata», p. 16].

E é para esta transformação da matéria que a escrita de Levi adiciona ao sabor de cientista o de contador de histórias, histórias que vão desde as experiências de um adolescente, em que foca o encanto e a intimidação do laboratório, o «lugar sagrado» (capítulo «Hidrogénio» – por sinal o elemento mais leve) até ao humor com que descreve no capítulo «Azoto» a necessidade da extracção de um produto a partir do excremento de galinhas para a fabricação de um bân. «A matéria é matéria, nem nobre nem vil, infinitamente transformável e efectivamente não interessa saber qual seja a sua origem mais próxima» [«Azoto», p. 148], e é esta matéria o lema exposto de modo singular, verdadeiro retrato de várias experiências profissionais e pessoais.

Nascido em Turim em 1919, licenciado em Química com 110 e louvor, a nota máxima, em 1941, a Química foi-lhe fonte de vida: ocupou um lugar de destaque numa indústria química até 1977, ano em que se reforma (só a partir dessa data é que Levi se dedica completamente à escrita até 11 de Abril de 1987, data da sua morte); e acima de tudo, o facto de possuir um documento de licenciado em Química permitiu-lhe sobreviver num campo de concentração que foi libertado pelos Russos em Janeiro de 1945. Este último facto é tão marcante que faz dessa época tema para os seus dois livros mais conhecidos – «*Se questo é un uomo*» (Einaudi, 1958) (tradução portuguesa: «*Se isto é um homem*», Teorema, 1988) e *La tregua* (A tregua) (Einaudi, 1963) – e que aqui recorda nos capítulos «Cério» e «Vanádio». No primeiro capítulo do livro, servindo-se dos gases inertes e raros, Levi descreve as suas próprias raízes, leva-nos à cultura dos judeus Piemonteses, através de inúmeras inserções de uma língua curiosa - o iídiche - um dialecto hebraico, aliás, que aparece logo no início do livro como epígrafe em forma de provérbio (No texto original Levi atribui equivocadamente o Prémio Nobel ao investigador que conseguiu «obrigar» o xénon a reagir com o flúor. Na realidade, embora Neil Bartlett, o investigador em causa, tenha recebido mais de uma dezena de Prémios e Medalhas Científicas ainda não foi galardoado com o Prémio Nobel). Em seguida revisita o laboratório, «o lugar para jovens» (p. 162), fonte de alegria e de fascínio intenso da descoberta, da aventura, do imprevisto, da explosão e do medo e termina com o ciclo do carbono, esse elemento-chave da vida, elemento singular que forma cadeias estáveis, longas cadeias que se inserem no mundo vegetal e animal. Em muitos dos capítulos sentimos o relembrar da nossa própria vivência: a memória da primeira experiência realizada, a electrólise da água, ou a tentativa de preparar óxido nítrico, o gás hilariante que fez furor na época de Humphry Davy (Capítulo «Hidrogénio»), as aulas de Química Geral e Inorgânica, os episódios dos exames e os vários Caselli que fomos conhecendo, esses fidelíssimos ratos de laboratório tão umbilicalmente ligados ao Mestre (Capítulo «Zinco») ou ainda os acidentes como o narrado no Capítulo «Potássio». Recordações que nos dão a consciência de que a química é também repetição de ritmos de tarefas semelhantes, silenciosas, em que a metamorfose é centro e coisa sagrada.

Falemos agora da tradução portuguesa vinda a público em 1988 pela mão da Gradiva. É evidente e de forma notória que a tradução não foi suficientemente cuidada do ponto de vista técnico - os erros são demasiado abundantes e graves, pelo que se recomenda a inserção de uma errata - e apresenta ainda alguns erros de palmatória, no geral. Logo em relação ao título do livro seria mais sugestivo e justificativo o nome de «A Tabela Periódica» em vez de «O Sistema Periódico». Em relação aos erros não-técnicos, os mais graves aparecem-nos na interpretação de «i suoi di lei» (p. 61) traduzido como «os seus de lei», quando se pretende «parentes», na má tradução referente a «obra» (p. 64) quando se pretendia OVRA (agente da polícia secreta de Mussolini), Hermes Trimegisto em vez de Hermete (p. 82), Ceres (o asteróide) em vez de Cerere (p. 115). Quanto aos erros de natureza técnica a gravidade é maior e indicam-se aqui alguns na versão correcta: *tornesol* em vez de *tornassol* (p. 25), *secar* em vez de *enxugar* (p. 30, p. 154), *radicais alquílicos: metilo, butilo* em vez de *radicais alcofílos: metileno, butileno* (p. 30), *bromo* em vez de *brómio* (p. 35), *Hottes* em vez de *trombas de aspiração* (p. 36), *anião* em vez de *anion* (p. 38), *poder rotatório* em vez de *poder giratório* (p. 47), *trompa* em vez de *tromba* (p. 73), *moagem, peneiração* em vez de *polimento e peneiradas* (p. 65), *cromato* em vez de *cromados* (pp. 121, 124 e 127), *arsénio* em vez de *arsénico* (p. 137, título de capítulo), *anidrido arserniosso* em vez de *anidrido de arsénico*, *aque-ceu-se* em vez de *escaldávamos* (p. 138), *gasolina* em vez de *benzina* (p. 139), *serpentina* de *arrefecimento* em vez de *refrigerador* (p. 139), *reações com dois sentidos* em vez de *reação bífida* (p. 166). No total foram detectadas mais de sessenta incorrecções. É de lamentar ainda a não-introdução de uma nota biográfica que viria muito a propósito já que a primeira tradução em língua portuguesa de um livro do autor de *Ad Ora Incerta* aparece cerca de trinta anos após a sua iniciação literária.

A falta de livros de temática que aproximam os vários tipos de saber, a qualidade literária, o sabor de uma inteligência aguda e muitas vezes o paladar aforístico leva-nos a aconselhar vivamente a leitura atenta de «O Sistema Periódico», mesmo a tradução portuguesa apesar dos erros nela existentes.

Lista das principais publicações de Primo Levi:

- Se questo é un uomo*, Einaudi, 1958;
La tregua, Einaudi, 1963;
Storia naturalli (pseudonimo Damiano Malabaila), 1966;
Vizio di forma, Einaudi, 1971;
Il sistema periódico, Einaudi, 1975 (tradução portuguesa: «O Sistema Periódico», Gradiva, 1988);
Lilít e altri raconti, Einaudi, 1981;
Se non ora, quando, Einaudi, 1982 (tradução portuguesa: «Se não agora, quando?», D. Quixote, 1988);
Ad ora incerta (Colectânea de poemas), Garzanti, 1984;
L'autri mestiere, Einaudi, 1985;
I sommersi e i salvati, Einaudi, 1986.

A. M. NUNES DOS SANTOS
 Faculdade de Ciências e Tecnologia
 da Universidade Nova de Lisboa

Nem só Jogadores de Futebol, Novelas e Dentistas vêm do Brasil

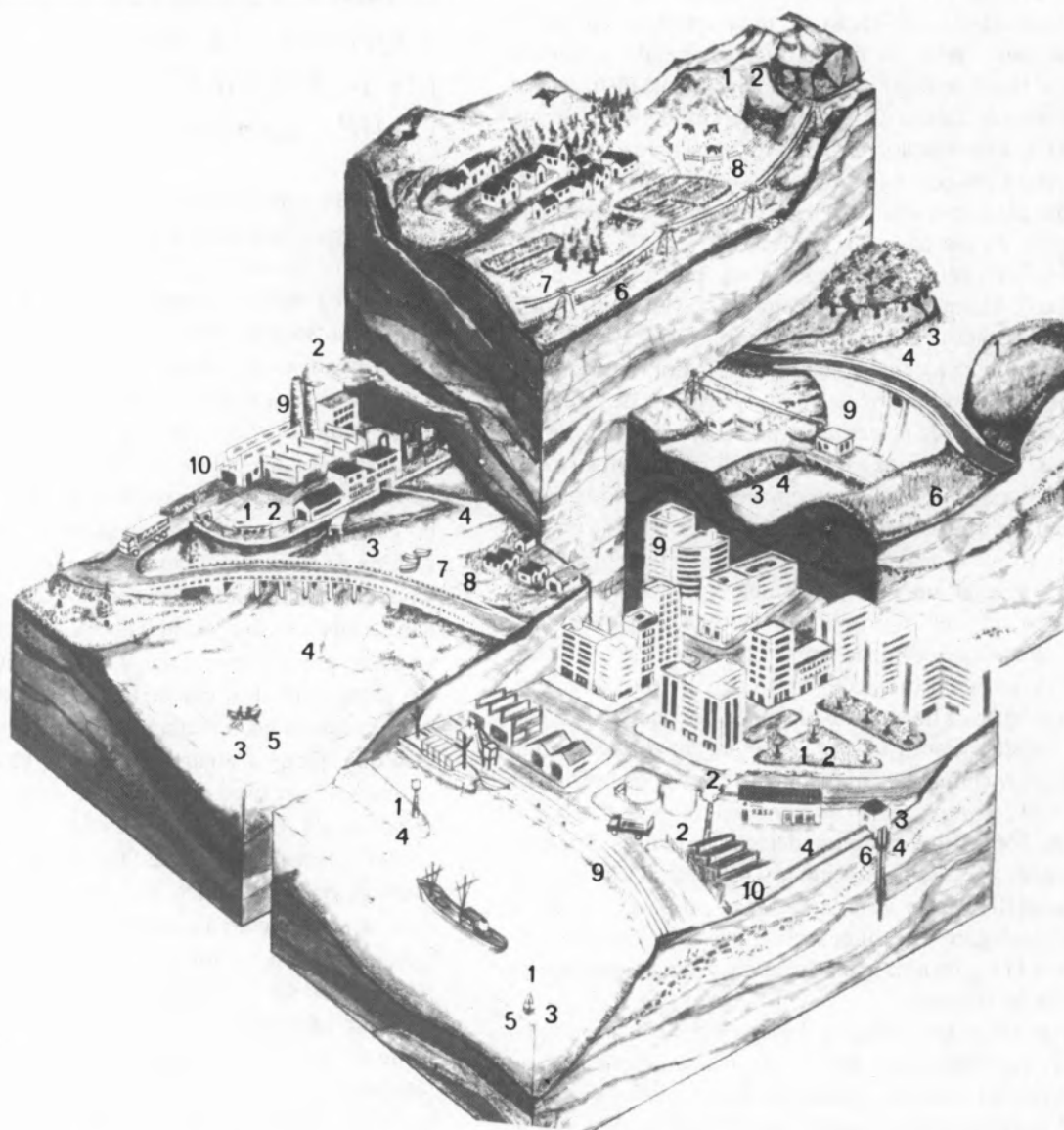
«Como se faz Química. Uma reflexão sobre a Química e a Actividade do Químico», (Aécio Pereira Chagas, Editora da UNICAMP, Campinas, S. Paulo, Brasil)

A Ciência é um assunto absorvente e são muito poucos os cientistas activos que encontram tempo para ensinar (e cativar) os não iniciados. É um facto da vida, mas é pena. Até porque muitos daqueles que nos financiam os brinquedos não se apercebem da importância cultural (e eventualmente prática) dos nossos jogos. Em Portugal, onde até a investigação científica se confunde com desenvolvimento tecnológico, talvez estejamos a pagar o preço da nossa «arrogância intelectual». A obsessão pela Ciência faz-nos esquecer que o nosso produto também está sujeito às regras do «marketing». Um público profundamente ignorante em matéria de Ciência, é também um público totalmente desinteressado das questões científicas. Do que não se entende não se fala e se não se entende não é importante.

Como é que se põe um leigo a falar de Ciência, de Química em particular? Há, por certo, várias receitas, mas infelizmente não conheço nenhuma ensaiada em Portugal. É por isso que quero chamar a atenção para um pequeno e desprezioso livro escrito por Aécio Pereira Chagas, professor da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil. Em apenas 90 páginas o autor tenta dar uma visão global da Química, dos seus métodos, da sua relação com a vida e com a sociedade. O texto é duma simplicidade extrema, aflorando questões como a estrutura e reactividade das moléculas, a síntese, purificação e identificação de substâncias. O esforço do autor para evitar termos técnicos foi, em grande parte, conseguido. O último capítulo do livro, onde se explica o papel das sociedades de química, é dedicado à profissão de químico e inclui também informações úteis para os estudantes brasileiros que ponderem exercer uma actividade neste domínio.

Embora o livro seja de leitura muito agradável, e por isso o recomendo vivamente aos alunos do secundário e a pessoas sem qualquer formação na área da Química, julgo que para nós, Químicos, mais importante é a demonstração de que é possível ser-se um excelente cientista, como acontece com o autor, um dos melhores químicos brasileiros, e gastar algum tempo numa actividade cada vez mais essencial nos nossos dias.

J. A. MARTINHO SIMÕES
 Instituto Superior Técnico



- 1 Meteorologia** - Medição da temperatura, humidade, pressão, vento, precipitação, evaporação, etc.
- 2 Poluição do ar** - Ambiente e emissão — Medição da concentração de poeiras e gases (dióxido de enxofre, óxidos de azoto, monóxido de carbono, hidrocarbonetos, ozono, etc.).
- 3 Poluição da água** - Medição de pH, temperatura, oxigénio dissolvido, condutividade, potencial redox, turbidez, caudal, obtenção de amostras, etc.
- 4 Hidrometria** - Medição de níveis, velocidades e caudais.
- 5 Oceanografia** - Medição de correntes, pressões, temperaturas, condutividades, salinidades, níveis de marés, amplitude de ondas, etc.
- 6 Geofísica** - Medição de parâmetros utilizados em prospecção sísmica, geoelectrica, obtenção de diagrfias eléctricas, etc.
- 7 Fisiologia Vegetal** - Equipamentos para medição da porosidade das folhas, medição da área foliar, etc.
- 8 Teste de solos** - Amostradores de solos, penetrómetros, permeâmetros, etc.
- 9 Comportamento estrutural** - Medição de extensões, deslocamentos, vibrações, assentamentos, temperaturas, etc.
- 10 Controlo de Processo Industrial** - Medição de temperatura, humidade, pressão, pH, oxigénio dissolvido, condutividade, potencial redox, turbidez, nível, caudal, etc.

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares ^a

ABRIL 1990

- 9-11 Southampton (GB) Analytical Methods of Sea Water Analysis
- 16-20 Wiesbaden (RFA) 2nd European Inorganic Chemistry Seminar

MAIO 1990

- 6-9 Alicante (E) 2nd International Symposium on Characterization of Porous Solids
- 15-18 Ghent (B) International Symposium on the Analysis of Anabolizing and Doping Agents in Biosamples
- ? Gregynog (GB) Inhibitors of Enzymes of Plants
- 20-25 Kyoto (J) 9th International Symposium on Carotenoids
- 20-25 Jerusalém (Israel) 19th International Symposium on Polymer Networks
- 22-24 Lisbon (P) 6th European Symposium on Organic Micropollutants in the Aquatic Environment

JUNHO 1990

- 5-8 Espoo (Finlândia) International Symposium on Trace Elements in Health and Disease
- 5-9 Strasbourg (F) 1st International Congress on Ethnopharmacology
- 10-14 Visby (Suécia) Chemical and Biological Aspects of Nicotine and Related Alkaloids
- 25-30 Umea (Suécia) Statistical Design of Chemical Experiments

JULHO 1990

- 1-1 Tubingen (RFA) International Conference on Synthetic Metals'90
- 3-5 Galway (Irlanda) 1,3-Dipoles in Organic Synthesis
- 8-13 Montreal (Canadá) 33rd IUPAC International Symposium on Macromolecules
- 8-14 Copenhagen (D) 5th European Congress of Biotechnology
- 22-28 Warwick (GB) 13th IUPAC Symposium on Photochemistry

- 23-25 Brno (Checosl.) 3rd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization
- 23-27 Helsínquia (Finlândia) 8th International Conference on Organic Synthesis
- 30-3 Torun (P) 7th International Meeting on Boron Chemistry

AGOSTO 1990

- ? Stockolm (Suécia) Neurochemical and Molecular Aspects of Degeneration and Repair in the Nervous Systems
- 1-3 Troy (USA) 4th International Symposium on Solubility Phenomena
- 5-11 Hamburgo (RFA) 7th IUPAC Congress on Pesticide Chemistry
- 6-10 Haifa (Israel) 19th International Conference on Physical Organic Chemistry
- 12-17 Yokohama (J) 15th International Carbohydrate Symposium
- 13-18 Gera (RDA) 28th International Conference on Coordination Chemistry
- 13-17 Columbia (USA) 12th International Conference on Ramon Spectroscopy
- 19-24 Detroit (USA) 14th International Conference on Organometallic
- 20-24 Uppsala (Suécia) Palladium in Organic Synthesis
- 26-31 Viena (A) EUROANALYSIS VII
7th European Conference on Analytical Chemistry
- 27-31 Como (I) 11th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics

SETEMBRO 1990

- 2-4 Rio Janeiro (B) IV Encontro Brasileiro de Síntese Orgânica
- 3-7 Leuven (B) 1st International Conference on F-Elements

^a LNETI – Departamento de Tecnologia de Indústria Química, Estrada das Palmeiras, 2745 Queluz

- | | | | | | |
|-----------------------|--------------------------|--|--------------------|----------------------|--|
| 9-13 | Paris
(F) | International Symposium on Mechanisms and Kinetics of Polymerization Reactions: Their Use in Polymer Synthesis | ABRIL 1991 | | |
| 10-13 | Basel
(S) | 1st IUPAC Workshop on Safety in Chemical Production | 15-19 | Baden-Baden
(RFA) | 2nd International Symposium "Organic Chemistry": Technological Perspectives |
| 11-14 | Kode
(J) | 12th International Symposium on Capillary Chromatography | JUNHO 1991 | | |
| | | | 16-21 | Karlsruhe
(RFA) | World Congress IV on Chemical Engineering |
| OUTUBRO 1990 | | | AGOSTO 1991 | | |
| 1-4 | Avignon
(F) | Chimie Théorique et Synthèse Organique | 1-1 | Bochum
(RFA) | 13th International Fluor-Symposium |
| 2-5 | Poitiers
(F) | 2nd International Symposium CNRS on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals | 17-22 | Budapest
(H) | 33rd IUPAC Congress |
| FEVEREIRO 1991 | | | 25-29 | Netherlands
(H) | 6th International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis |
| 10-15 | Melbourne
(Austrália) | International Conference Polymer 91 | 26-30 | Amsterdam
(H) | 12th International Mass Spectrometry Conference |

**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE
O
PAGAMENTO
DAS
SUAS QUOTAS**

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



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 73 46 37 (Cristina Silva Macário)

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

Todos os Géneros de Afinidades	9
Objectivos do Ensino da Física/Química	11
A Constante de Rydberg	17
Constantes Físicas Fundamentais	23
Potenciais de Junção Líquida	25
Distribuição Aleatória da Energia	31
Taxonomia	37
Cromatografia de Líquidos	43
Planear para Segurança	55
Ensino da Química e Segurança	57
O Boletim SPQ	59