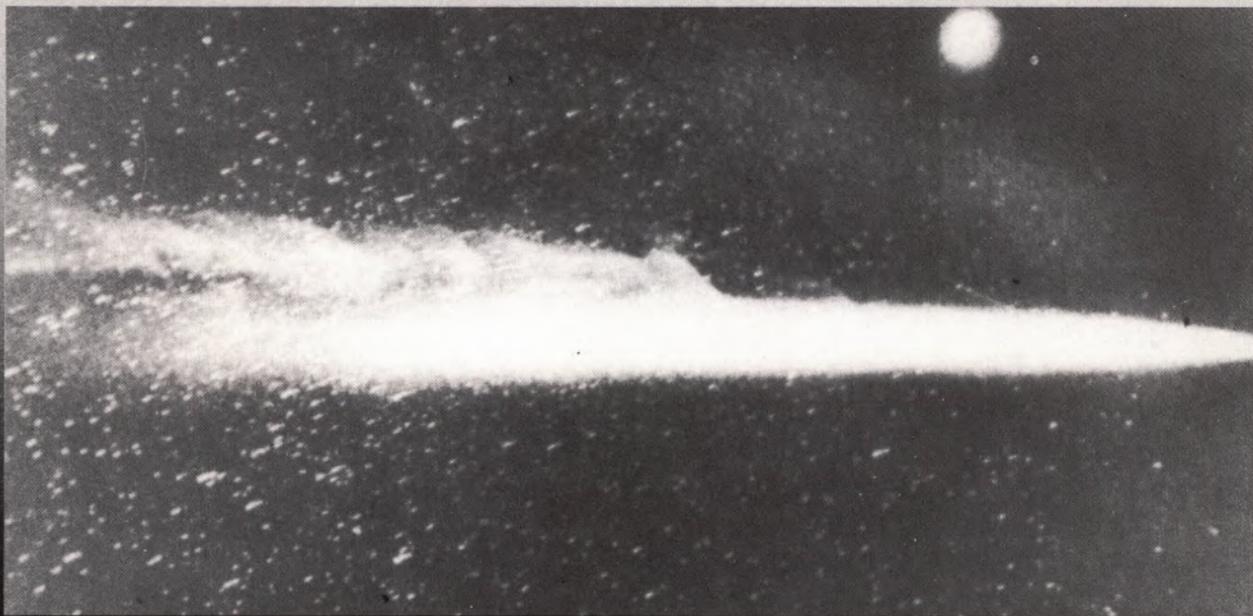


# boletim

SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 23 (Série II) • Março 1986



**EXPLORAÇÃO ESPACIAL DOS COMETAS**

# SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



## CORPOS GERENTES

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

## Conselho Fiscal

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

## Mesa da Assembleia Geral

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

## ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

### Assembleia Regional

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

### Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

### Assembleia Regional

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

### Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

### Assembleia Regional

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

### Direcção da Delegação Regional

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

EXECUÇÃO GRÁFICA — **PROENÇA, Artes Gráficas, CRL**  
 Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39  
 Telef. 68 77 28 - 69 09 54 - 69 09 69 — 1000 Lisboa

# boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

## Director interino

FERNANDO PINA

## Directores adjuntos

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

## Redacção e Administração

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

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

## SECÇÕES TEMÁTICAS:

### Educação em Química e Ensino da Química

Vitor D. Teodoro (IPED)

### Química e Indústria

José da Costa (CNP)

### Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)

### Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

### Química e Energia

Fernando Jorge Pina (UNL)

### Química de Materiais

Rui M. Almeida (IST)

### Química e Saúde

Eduarda Rosa (Fac. Farmácia Lisboa)

### Computadores em Química

Fernando M.S.S. Fernandes (FCL)

### História da Química em Portugal

A. Amorim Costa (Univ. Coimbra)

### Congressos e Conferências

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

## Publicidade

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

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

Capa: Fotografia do cometa de Halley, obtida no Observatório Lowell em 13 de Maio de 1910. Em 1986 as condições de visibilidade não serão tão favoráveis. Para além da cabeça do cometa, é visível uma cauda longa e brilhante, constituída por iões e poeiras que reflectem a luz solar. Uma segunda cauda, também visível, é constituída por iões (sobretudo CO<sup>+</sup>, segundo se julga), e a sua orientação é devida ao vento solar. Em 1910, três dias depois de periélio, a cauda tinha uma extensão angular de 45°, atingindo vários milhões de quilómetros de extensão. A mancha brilhante visível acima do cometa é o planeta Vénus.

---

# Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 23 (II Série) • Março 1986

---

## SUMÁRIO

• Editorial.....	2
• Informações, actualidade.....	3
• Prémio Nobel da Química 1985, <i>A. Lopes Vieira</i> .....	7
• A exploração espacial dos cometas, <i>M. Festou</i> .....	9
• ad hoc.....	12
• Linguagem em Química: estudo de um caso, <i>Mariana P.B.A. Pereira</i> .....	13
• Identificação de versões privadas de conceitos de Química no ensino secundário, <i>António F.C. Cachapuz e M.ª Gabriela Ribeiro</i> .....	21
• A Química no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal — III Alcalóides e Polímeros, <i>A.M. Amorim da Costa</i> .....	37
• A Análise Química no contexto sócio-político português: controlo de Qualidade de vinhos (1900), <i>M.ª Filomena G.F.C. Camões e Ana Luísa Janeira</i> .....	41
• Os tóxicos dos alimentos, <i>Margarida Alice Ferreira</i> .....	45
• Digestão metalogénica — Parametrização: algumas observações, <i>H. Bilou Chaveiro, A. Romão, J.M. Santos Arteiro e C. Ferreira de Miranda</i> .....	49
• Simulação de microagregados moleculares — I. O método de Dinâmica Molecular, <i>Fernando M.S. Silva Fernandes</i> .....	59
• Conferências e Congressos.....	63

## Editorial

---

**O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química tem vindo a encontrar uma resposta entusiástica nalguns quadrantes, o que nos apraz registar.**

**Um reflexo imediato é a acumulação de material para publicação pois, como é sabido, o Boletim tem uma periodicidade trimestral, para além de um número limite de páginas que não pode ser ultrapassado, nomeadamente por razões económicas.**

**Em consequência o crivo de selecção de manuscritos será a partir de agora mais apertado, e isto não só pelo volume de contribuições mas até pela sua natureza: os manuscritos adequados ao Boletim, quer em forma, quer em conteúdo, continuam a não abundar.**

**Os potenciais autores devem respeitar integralmente as normas de publicação (p. 3 da Capa) e esforçar-se por apresentar manuscritos de pequena extensão mas grande clareza.**

**Um domínio onde a participação não atingiu ainda níveis desejáveis é o do ensino secundário. Devem os colegas a ele ligados fazer uso do Boletim para exprimir as suas ideias e opiniões. Artigos de teor pedagógico são apropriados. O mesmo se pode dizer de todas as notícias da vida escolar que se relacionem com a Química (Encontros, Cursos, Campeonatos, etc.).**

**Estamos confiantes numa melhoria progressiva de qualidade do Boletim, só possível com o empenhamento de todos.**

A DIRECÇÃO

## Informações, actualidade \*

### Aumento das quotas

Recebemos do Tesoureiro da SPQ a seguinte carta:

Caros Sócios,

Exercer funções de Tesoureiro em Sociedades financeiramente débeis é sempre uma tarefa muito ingrata! No entanto, torna mais fácil a delicada tarefa do anúncio das actualizações das quotas que os sócios pagam. As justificações deste aumento são aquelas a que já nos habituámos: insignificância da quota actual (600\$00 desde 1983), aumento constante dos materiais de Secretaria e dos portes de correio (só no envio de cada Boletim gasta a SPQ cerca de 100 contos!), aumento dos custos de produção (da Revista e do Boletim), etc.

Como todos certamente compreenderão, não actualizar a principal fonte de receitas da SPQ era condená-la a uma morte certa e mais ou menos rápida.

Ciente destes factos, a Assembleia Geral da SPQ, reunida na sua Sede em 18 de Fevereiro de 1986, aprovou as seguintes actualizações das quotas anuais (a vigorar a partir do corrente ano):

Estudantes .....	500\$00
Sócios Efectivos .....	1 500\$00
Sócios Colectivos .....	15 000\$00

Foi também decidido que a partir de 1987 as quotas que não forem pagas até 31 do mês de Março sofrerão um acréscimo de 20 %.

Mais deliberou a A.G. que a Direcção pode proceder, durante três anos, a uma actualização anual das quotas, com um aumento máximo de 20 %.

Espera a Direcção a melhor compreensão para estas (inadiáveis) actualizações.

**Agradeço que os sócios que pagaram a quota de 1986 ainda sem a actualização, procedam ao pagamento da respectiva diferença.**

Lisboa, 20 de Fevereiro de 1986.

*Edmundo J.S. Gomes de Azevedo*  
Tesoureiro da SPQ

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

### Proibição do uso de diclorometano em aerossóis?

Existem indicações de que a respiração de diclorometano é nociva para a saúde. Um estudo completado em 1985 por toxicologistas da US Food and Drug Administration (FDA) mostra que ratos e ratazanas que respiraram esse produto químico em concentrações de 1000 a 4000 p.p.m. durante seis horas por dia ao longo de dois anos desenvolveram tumores nos pulmões e no fígado, havendo também suspeitas, no caso das fêmeas, de tumores nas glândulas mamárias. O diclorometano é abundantemente utilizado em aerossóis de laca para o cabelo.

A FDA calculou que uma aplicação de aerossol durante 5 segundos conduz a uma concentração deste produto químico de 50 p.p.m. em torno da cabeça do utilizador durante 5 minutos. O risco é considerado elevado, o que deverá conduzir em breve à proibição do uso do composto.

O diclorometano é também utilizado pelos produtores de café para extrair a cafeína.

Nas embalagens de café descafeinado indica-se 0.1 p.p.m. como sendo a concentração máxima de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  no produto, se bem que um estudo recente tenha chegado a uma concentração média de 2 p.p.m. Este valor é no entanto inferior ao limite de 10 p.p.m. exigido pela FDA pelo que neste sector não se prevêem medidas novas.

### Elevação da temperatura atmosférica

O mundo aquecerá pelo menos 1 °C e talvez 5 °C até ao ano 2050 devido ao efeito de estufa combinado de vários constituintes menores da atmosfera. É esta a conclusão a que chegaram investigadores do US National Center for Atmospheric Research (Nature, vol. 319, p. 109).

O dióxido de carbono é o principal responsável. A sua concentração actual aumentou 25 % em relação ao século XVIII, antes da destruição extensiva das florestas e da industrialização. Mas o metano, o azoto da troposfera (a altitudes abaixo de nove quilómetros), o óxido nitroso e os clorofluorocarbonetos usados nos aerossóis e como agentes de arrefecimento também desempenham um papel importante. Alguns destes gases têm uma influência climática significativa mesmo.

em muito baixas concentrações porque absorvem a radiação infravermelha que doutro modo escaparia para o espaço.

Se a libertação destes gases para a atmosfera continuar as temperaturas globais continuarão a subir o que poderá criar condições climáticas que a Terra não conheceu nos últimos 10 milhões de anos.

## Julgamento do caso Bhopal

O julgamento de caso Bhopal começou recentemente num tribunal de Nova Iorque. Um advogado da Union Carbide requereu que o caso fosse julgado na Índia alegando que as testemunhas, as vítimas e os registos da fábrica se encontram aí. Os advogados que representam o governo da Índia respondem que os mortos de Bhopal resultaram de erros de projecto da fábrica e que esta foi projectada nos Estados Unidos.

Se o caso for julgado nos Estados Unidos as indemnizações que a Union Carbide terá que pagar serão muito mais elevadas, e essa é a razão principal da disputa.

## Cachimbo: o fim de um mito

A ideia de o fumador de cachimbo estar mais defendido do cancro do pulmão do que o fumador de cigarros é posta em causa por um estudo realizado por investigadores da Universidade de Minnesota (J. Am. Medical Association, vol. 254, p. 3330). Como de todas as associações científicas, filosóficas, artísticas e secretas, a SPQ deverá ser aquela que conta entre os seus membros com uma maior percentagem de fumadores de cachimbo (excepção feita ao Clube dos Fumadores de Cachimbo), aqui fica o aviso.

## Poluição: óxidos de azoto vs. azono

Os óxidos de azoto são gases poluentes cada vez mais nefastos nas zonas urbanas. Libertados pelos escapes dos automóveis e pelas centrais eléctricas irritam os pulmões, contribuem para as chuvas ácidas e combinam-se com os hidrocarbonetos atmosféricos sob a acção da luz do sol para produzir ozono.

O ozono é considerado como a causa da destruição "epidémica" de árvores na Alemanha Ocidental e noutras regiões da Europa.

Cientistas da Central Electricity Generating Board chamaram recentemente a atenção para a complexidade da química da atmosfera e sublinharam os perigos da aplicação de soluções simples para o controlo da poluição em óxidos de azoto. Existem essencialmente dois óxidos de azoto: o óxido nítrico, que é o gás emitido pelos escapes dos automóveis e pelas centrais eléctricas, e o dióxido de azoto no qual o óxido nítrico se transforma rapidamente.

É o dióxido de azoto que reage com os hidrocarbonetos da atmosfera para produzir ozono, mas este pode ser destruído por reacção com o óxido nítrico. O óxido nítrico é pois necessário para manter baixa a concentração de ozono.

No relatório dos cientistas referidos considera-se que uma diminuição para metade das emissões de óxido nítrico poderia provocar um aumento de 27 % na concentração de ozono. A conclusão é que a redução das emissões de óxido nítrico não acompanhada da redução equivalente das emissões de hidrocarbonetos (escapes de automóveis, refinarias de petróleo, etc.) poderia ter efeitos contrários aos desejados.

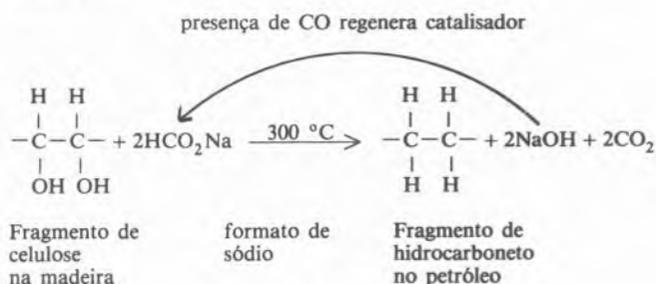
## A quimioterapia do cancro e os relógios biológicos

Os animais e as plantas apresentam ciclos de actividade ritmados, relacionados com o ciclo diário do dia e da noite, com as fases da lua e com as mudanças de estação. Há muito tempo que se reconhece que a perda ou dessincronização destes ritmos biológicos pode ter consequências médicas importantes, por exemplo no que se refere à etiologia da depressão e da psicose. Mais recente é o reconhecimento de que o efeito terapêutico dos medicamentos varia em função do período do dia em que são administrados, o que levou a introduzir a ideia de "cronofarmacologia". Um estudo recente (Science, vol. 228, p. 73) realizado sobre um conjunto de mulheres sofrendo de cancro dos ovários revela que os resultados da quimioterapia, assim como os efeitos secundários dos medicamentos ministrados, dependem fortemente de factores temporais.

## Petróleo a partir da madeira

Já nos anos 60, antes da crise petrolífera, o US Bureau of Mines provou ser possível produzir petróleo a partir da madeira. O processo então sugerido envolvia o aquecimento de serradura a pressões elevadas na presença de gás de síntese (uma mistura de hidrogénio e monóxido de carbono). O produto da reacção era um líquido viscoso com a aparência do petróleo bruto. A reacção consiste na redução dos dois componentes orgânicos essenciais da madeira (celulose e lenhina) pelo gás de síntese.

Recentemente, investigadores japoneses do National Research Institute for Pollution and Resources mostraram que a presença do agente redutor era desnecessária (Liquid Fuels Technology 2, 155 (1984)) e mais recentemente ainda (Chemistry Letters, 1199 (1985)) os mesmos investigadores mostraram que a adição de catalisadores inorgânicos simples permitia duplicar o rendimento da reacção. Os catalisadores que proporcionam melhores rendimentos (mais de 50 %) são o carbonato de sódio, o formato de sódio e o hidróxido de sódio, que se encontram entre os produtos químicos mais baratos.



### 3rd Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography

Na sequência do Primeiro (Lausana, 1983) e Segundo (Friburgo, 1985) Simpósio com o mesmo título, vai realizar-se o **3rd Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography**, organizado pela Associação Internacional da Química Analítica Ambiental em Palma de Maiorca, de 8 a 10 de Outubro de 1986.

Quaisquer informações sobre o Simpósio, podem ser obtidas do Prof. Dr. V. Cerdá, Departamento de Química Analítica, Palma de Maiorca, Espanha.

### Influência do solvente nas forças de Van der Waals

Determinou-se que existem forças hidrofóbicas cerca de 10 a 100 vezes mais fortes que o previsto pela teoria clássica das forças de Van der Waals.

Quando se colocam acetatos de cadeias duplas compridas em água que se adsorvem sobre uma folha de mica forma-se uma superfície hidrofóbica electricamente neutra.

Pashey *et al.* Science, **229**, 1021 (1985) verificaram que a força hidrofóbica entre duas destas superfícies se faz sentir até uma distância de vários nanómetros e se deve a efeitos de longo alcance provocados na estrutura da água.

Resultados como estes são muito importantes em processos envolvendo este tipo de forças tais como a coagulação, flutuação de minérios e acção de detergência.

### Novos dados sobre as chuvas ácidas

Até há pouco tempo considerava-se que as chuvas ácidas eram principalmente devidas à libertação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e não à libertação de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ). Isto porque o  $\text{SO}_2$  produz cerca do dobro de ácido que o  $\text{NO}_x$ , e daí que as limitações actualmente impostas sobre os escapes gasosos ainda sejam mais rigorosas no que respeita ao  $\text{SO}_2$ .

Porém, reconhece-se já a importância que os  $\text{NO}_x$  têm na formação de oxidantes fotoquímicos tóxicos. Além disto comprovou-se que a acção conjunta do ozono e do  $\text{NO}_x$  é mais prejudicial do que a do  $\text{SO}_2$ .

Verificou-se que a formação destas espécies oxidantes ocorre especialmente entre as 9 e as 16 horas, isto é, quando existe incidência da luz solar na troposfera, formando-se entre outros peróxidos de hidrogénio, hidroperóxido de metilo, ácido peroxiacético e radicais livres muito reactivos como  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  e HO. Este último é especialmente perigoso pois favorece a oxidação de  $\text{SO}_2$  a ácido sulfúrico, pelo que é usualmente detectada maior deposição deste ácido no Verão do que no Inverno (três ou mais vezes superior). Em contrapartida a deposição dos ácidos derivados de  $\text{NO}_x$  não apresenta este efeito sazonal, sendo a quantidade destes aproximadamente equivalente à de ácido sulfúrico no fim da Primavera.

O problema está ainda longe da resolução pois se já existem alguns aparelhos para dessulfuração de gases o mesmo não sucede com o  $\text{NO}$ , por exemplo. Deve pois procurar-se avançar nos meios de eliminação dos  $\text{NO}_x$  e tentar controlar as suas principais fontes de produção, como os motores de veículos.

(Adaptado de Science, **230**, 617 (1985)).

### Aplicações da química à previsão de sismos e erupções vulcânicas

Cada vez se torna mais importante poder prever com uma certa antecedência as catástrofes naturais. Embora estas não sejam (ainda) controláveis pelo homem, a evacuação de populações e outras providências diminuí largamente os danos materiais e humanos. Em particular, muito há ainda a fazer no que diz respeito às actividades vulcânicas e sísmicas.

A variação das quantidades de mercúrio e rádon em amostras de solos de crateras de vulcões pode ser bastante elucidativa. verifica-se que em zonas onde medidas sísmicas e geotérmicas mostraram que o potencial eruptivo aumentava, o solo fica mais pobre em mercúrio e é enriquecido em rádon. Assim, o estudo da evolução da abundância no solo destas duas substâncias permite distinguir as zonas vulcânicas ainda activas das já extintas.

Também nas emissões gasosas duma fumarola e duma mina situadas perto do epicentro dum tremor de terra ocorrido no Japão em 1984 se detectaram aumentos acentuados das concentrações de certos gases (hidrogénio, hélio, metano, cloreto e fluoreto de hidrogénio e dióxido de enxofre) uma semana antes do sismo se dar, diminuindo após este. Pensa-se que (principalmente) o aumento na emissão de hidrogénio seja significativo pois este forma-se por reacção da água com as rochas fragmentárias, durante a actividade sísmica.

Se no caso do primeiro exemplo pouco é acrescentado pela análise química às informações obtidas por outros métodos, já no segundo caso as medidas tradicionais não forneceram quaisquer indícios que levassem a crer na ocorrência próxima dum sismo. Seja como for, a análise química pormenorizada e exaustiva de solos e emissões gasosas poderá ter, no futuro, uma contribuição importante na previsão a curto prazo de fenómenos sísmicos e vulcânicos.

(Adaptado de Science, **231**, 511 (1986) e **231**, 1145 (1986)).

### Resultados positivos das restrições ao teor em chumbo da gasolina

Começa a verificar-se nos Estados Unidos que as restrições ao teor em chumbo da gasolina, que entraram em vigor há dez anos atrás, estão a ter resultados positivos quanto à poluição em chumbo do ambiente.

Análises das águas do Mississippi realizadas em 1983 indicam uma diminuição de 40 % do chumbo em relação a experiências realizadas uma década atrás.

Este resultado, conjuntamente com outros estudos que mostram a diminuição da quantidade de chumbo da atmosfera, solos e sangue levam a crer que a poluição do ambiente pelo chumbo está realmente a diminuir.

(Adaptado de "This Week in Science", p. 371, 25/10/85).

# 9 IUPAC conference on chemical thermodynamics

LISBOA  
14-18 JULHO 1986

## PROGRAMA CIENTÍFICO

Além de quatro lições plenárias haverá lições convidadas (36) e comunicações orais repartidas por nove simpósios

### LIÇÕES PLENÁRIAS

E.U. FRANK (RFA)

Fluidos a pressões e temperaturas elevadas

J.A. MORRISON (CANADÁ)

Calorimetria no estudo da adsorção física

K.S. PITZER (EUA)

Propriedades termodinâmicas dos fluidos iónicos numa vasta gama de temperaturas

J.S. ROWLINSON (REINO UNIDO)

Termodinâmica Estatística de Sistemas Pequenos (Small Systems) e de Interfaces

### LIÇÕES CONVIDADAS

Distribuem-se por sete áreas temáticas e uma geral

1. TERMODINÂMICA DE MISTURAS
2. TERMODINÂMICA DE INTERFACES
3. ESTUDOS TEÓRICOS E DE SIMULAÇÃO DE SOLUÇÕES
4. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS — TEORIA E APLICAÇÕES
5. ENERGÉTICA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS
6. TERMODINÂMICA PLANETÁRIA
7. TÉCNICAS MODERNAS
8. GERAL

### **SIMPÓSIO:** BIOTERMODINÂMICA

Subordinado ao tema INTERACÇÕES DA ÁGUA COM COMPOSTOS BIOQUÍMICOS, INCLUINDO SUBSTÂNCIAS - MODELO SIMPLES, compreende uma mesa-redonda e quatro sessões:

- A. INTERACÇÃO DA ÁGUA COM SUBSTÂNCIAS - MODELO SIMPLES
- B. SOLUÇÕES AQUOSAS DE SUBSTÂNCIAS BIOQUÍMICAS SIMPLES
- C. INTERFACES LÍPIDO-ÁGUA
- D. INTERACÇÕES DE BIOPOLÍMEROS COM SOLUÇÕES AQUOSAS

# Prémio Nobel da Química 1985

A. Lopes Vieira <sup>a</sup>

O Prémio Nobel da Química de 1985 foi dado a dois cristalógrafos, Jerome Karle do Naval Research Laboratory em Washington e Herbert A. Hauptmann da Medical Foundation of Buffalo, New York, U.S.A., que se distinguiram pela sua contribuição no progresso dos métodos de determinação de estruturas por técnicas de difracção de Raio X.

Apesar da análise estrutural da matéria ter começado com a descoberta e estudo do Raio X (Roentgen, 1886 e Max Von Laue, 1912), ainda hoje, a cristalografia nem sempre é reconhecida como ramo científico independente. Em nenhuma Universidade Portuguesa se ensina sistematicamente difracção de Raio X e cristalografia, como ciência básica indispensável para os químicos. Todavia, o Prémio Nobel de Química de 1985 foi atribuído a dois cristalógrafos.

Para avaliar da importância da teoria e dos métodos matemáticos que desenvolveram, basta pensar que após 14 anos dos seus primeiros trabalhos (1950) já existiam conjuntos de programas baseados nas suas teorias, espalhados pelos laboratórios de Raio X de todo o mundo.

O curso da NATO inteiramente dedicado aos Métodos Directos da Cristalografia dirigido pelo Prof. M. Woolfson, em 1974, resultou da necessidade sentida pelos cristalógrafos em dominarem estes métodos. Neste curso, recordo o Professor H. Hauptmann que me impressionou com a sua calma lição de matemática sobre a teoria dos invariantes e semi-invariantes nos factores da estrutura.

Hoje, estimam-se em cerca de 50 000 os compostos cujas estruturas foram determinadas pelos seus métodos.

Os olhos dos animais, incluindo os dos homens, formam imagens dos objectos recombinao a radiação visível difractada por esses objectos. Estes, quando muito pequenos, não podem ser detectados pelos olhos humanos, mas podem obter-se ampliações através dos microscópios.

O comprimento de onda da luz visível ( $\approx 6 \times 10^2 \text{ nm}$ ) limita a resolução máxima de qualquer ampliação.

Como os átomos que constituem as moléculas são da ordem de 0.1 nm, só a radiação cujo comprimento de onda seja dessa ordem (feixes de Raio X, de neutrões ou electrões de alta energia 10-50 KeV) poderá dar informação detalhada da arquitectura das moléculas.

Como não existem lentes para qualquer destas radiações incluindo feixes de electrões de muito alta energia, não é possível recombinar fisicamente essa radiação depois de difractada pelas moléculas de modo a obter-se a sua imagem.

Todavia é possível fazer matematicamente (Transformada de Fourier) essa imagem e representá-la graficamente desde que se conheçam os valores da radiação difractada em várias direcções (Factores de Estrutura),

isto é, que se conheça a intensidade e a fase dos feixes difractados pelo objecto. As intensidades podem ser medidas experimentalmente, mas informação directa sobre as fases não é possível.

Antes de Hauptmann e Karle considerava-se perdido o conhecimento das fases. Apenas em certos casos particulares era possível recalculer os valores das fases e reconstruir a imagem sem ambiguidade. Por exemplo, no caso de moléculas pequenas, ou quando existia um átomo pesado numa molécula média ou quando era possível fazer cristais isomorfos de diferentes átomos pesados ligados a uma molécula grande. Estes processos tiveram grande êxito e ainda são actualmente aplicados.

O Prémio Nobel de 1962 foi atribuído a M. Perutz e J. Kendrew por terem determinado a estrutura de algumas proteínas de peso molecular ainda relativamente pequeno ligadas a metais e a estrutura da insulina foi determinada em 1968 com cristais isomorfos de diferentes metais.

Os trabalhos de Hauptmann e Karle constituem um processo de determinar as fases dos factores de estrutura a partir duma análise das relações das intensidades observadas. Os critérios aplicados resultam de considerações sobre dois factores: a densidade electrónica num cristal não pode ser negativa. Os átomos têm uma individualidade própria, podendo ser consideradas esferas discretas contendo electrões que provocam a difracção da radiação X.

Na máxima simplicidade dum cristal unidimensional e centro simétrico, o que implica todas as fases só podem ser +1 ou -1, é evidente que se este cristal revelar serem muito fortes as intensidades  $|F_h|$  e  $|F_{2h}|$  a fase de  $F_{2h}$  deverá ser positiva para que não venha negativa a densidade electrónica na zona central da malha.

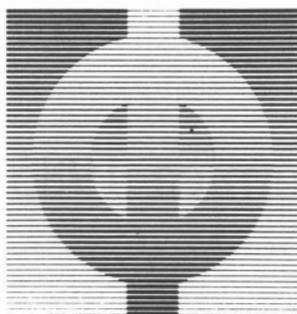
São considerações deste tipo, que conduzem a critérios sofisticados de análise sobre as relações das intensidades observadas e achar um conjunto de fases que permitam obter uma imagem com significado físico e químico.

Pode comparar-se com o que se faz num microscópio, quando focamos até obter uma imagem nítida (faz sentido físico), isto é, quando a luz difractada pelo objecto seja desviada pelas lentes de modo que a cada ponto da imagem venham somar-se apenas as radiações difractadas pelo ponto correspondente do objecto e não a radiação proveniente de pontos vizinhos.

O progresso da cristalografia tem sido no sentido de se estudarem moléculas cada vez maiores e são moléculas de proteínas com algumas dezenas de milhares de átomos e de grande importância biológica a que estes investigadores ultimamente se dedicam.

<sup>a</sup> IST, Lisboa.

# XI IUPAC



## SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY

LISBOA

27 JUNHO - 1 AGOSTO 1986

### PROGRAMA CIENTÍFICO

Consiste em lições plenárias (8), lições convidadas (10), painéis (4), comunicações orais (36) e em cartaz.

### LIÇÕES PLENÁRIAS

G.PORTER (REINO UNIDO)

Estudos resolvidos no tempo da Unidade Fotossintética

J.JORTNER (ISRAEL)

Aspectos teóricos da Fotoquímica

S.J. FORMOSINHO (PORTUGAL)

Transições não-radiativas e reactividade fotoquímica

N.J. TURRO (EUA)

Fotoquímica em volumes reaccionais microscópicos: das micelas aos zeólitos

T.J. MEYER (EUA)

Fotoquímica de complexos. Estados excitados de transferência de carga metal-ligando

M. HASEGAWA (JAPÃO)

Fotopolimerização topoquímica de cristais de diolefinas

D. OELKRUG (RFA)

Fotoquímica em superfícies

A. HELLER (USA)

Produção de hidrogénio por células solares de catalisadores metálicos transparentes depositados em semicondutores

### PAINÉIS

1. REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA — TRANSFERÊNCIAS DE ELECTRÃO E PROTÃO
2. ASPECTOS MECANÍSTICOS EM FOTOQUÍMICA ORGÂNICA
3. REACÇÕES FOTOQUÍMICAS EM MEIOS ORGANIZADOS
4. FOTOIMAGEM, FOTORRESISTÊNCIA E FOTOPOLIMERIZAÇÃO

# A exploração espacial dos cometas \*

M. Festou <sup>a</sup>

Qual é a natureza dos cometas? Esta interrogação foi durante muito tempo precedida por (ou entendida como) uma outra: terão os cometas uma existência permanente? Serão corpos celestes? Duas razões impediam uma resposta cabal a estas interrogações. Em primeiro lugar o seu movimento no céu. Os cometas não podiam de forma alguma integrar-se no esquema do mundo de Aristóteles porque a excentricidade das suas órbitas era demasiado elevada e o arco de trajectória observado era sempre demasiado pequeno para que se pudesse suspeitar tratar-se de um astro em órbita em torno do outro (o Sol).

O segundo facto era a estranha rapidez com que mudavam de aspecto: não só os cometas podiam diferir fortemente uns dos outros, como um mesmo astro cabeludo se podia transformar com uma rapidez surpreendente ou até mesmo desaparecer (ou aparecer) sem qualquer aviso. No entanto, muitos filósofos gregos haviam reunido factos de observação que permitiam concluir que uma existência efémera seria pouco provável. E alguns deles haviam mesmo levado muito longe as suas deduções sublinhando as inúmeras relações que existiam entre os cometas e o Sol, aparecimentos e desaparecimentos frequentes aos crepúsculo, brilho máximo a uma pequena distância angular do Sol e caudas apontando na direcção oposta à do astro do dia.

Tiveram de passar alguns séculos para os cometas poderem ser considerados, não apenas corpos celestes de comportamento fascinante, mas também entidades físicas cuja natureza seria interessante revelar. O carácter ténue das atmosferas cometárias foi reconhecido quando se verificou a sua incapacidade em ocultar as estrelas; daí a expressiva imagem: “os cometas são nadas visíveis” (1). A presença de grãos de poeira foi deduzida por Arago em 1828 a partir de medidas de polarização da luz emitida, identificada como resultante da reflexão da radiação solar pela matéria sólida. Pouco depois, em 1835, Laplace mostrou, ao estudar a cauda do cometa de Halley, que os grãos de poeira eram expelidos na direcção anti-solar. Cerca de 30 anos mais tarde eram identificados os primeiros constituintes gasosos da cabeleira: eram semelhantes aos das chamas carbonadas.

Ao longo do século XX foi possível constituir uma ideia mais completa acerca da natureza destes corpos estranhos sem que, no entanto, possamos ter a pretensão de ter desvendado todos os mistérios. A cometologia, assim como a planetologia, beneficiou grandemente da revolução que ocorreu nestes domínios de investigação em resultado dos programas espaciais dos dois

gigantes da exploração espacial, os Estados Unidos e a URSS. Os planetas são objectos de pequenas dimensões, distantes (sendo pois difícil a observação do menor das suas superfícies) e quase sempre cobertos por uma espessa camada de matéria absorvente. A estratégia adoptada por americanos e soviéticos (abordar tão próximo quanto possível o objecto em questão com engenhos automáticos e, se possível, efectuar medidas in situ) é por isso fácil de compreender. O par Plutão-Charon, os planetas Neptuno e Urano (2), os asteróides e os cometas são os astros do sistema solar que ainda não receberam a visita próxima de um engenho automático. Os asteróides e os cometas são vestígios supostos intactos dos períodos primitivos do sistema solar.

Há quem considere que existem relações estreitas entre os cometas e os asteróides pelo facto de terem dimensões idênticas e trajectórias frequentemente semelhantes. No entanto, esta similitude não nos leva longe: nada indica que existam cometas cujo núcleo ultrapasse os 10-20 km, situação esta que ocorre nos asteróides. Se compararmos cometas e asteróides do ponto de vista físico verificamos que os asteróides não têm atmosfera no sentido clássico do termo, ao passo que os cometas têm atmosferas que se estendem por milhões de quilómetros. É manifesto que os asteróides resistem perfeitamente às agressões da radiação solar, ao passo que tal não acontece com os cometas. É aliás isto que os distingue de todos os outros objectos do sistema solar e da maior parte dos objectos astrofísicos: são (ou parecem ser) irremediavelmente destruídos pela radiação do astro que os aprisiona gravitacionalmente.

É esta fragilidade térmica que permite o desenvolvimento dos fenómenos cometários. A cabeleira forma-se por evaporação de moléculas ditas “moléculas-mãe”, as quais arrastam consigo os grãos que se mantinham cativos na matriz gelada que constitui, no todo ou em parte, o núcleo. A radiação solar actua em quase todos os comprimentos de onda sobre a matéria cometária libertada. Sopra os grãos (primeiros corpos sólidos formados no sistema solar?), o que dá origem à cauda encurvada. Estes grãos atingem rapidamente a nuvem zodiacal. Pode também quebrar as moléculas-mãe em átomos e radicais (produtos de degradação) que são detectados porque absorvem e armazenam essa mesma radiação, desde o ultravioleta às radiofrequências. A radiação solar pode finalmente ionizar todas estas moléculas e carregar electricamente os grãos. A

<sup>a</sup> Institut d'Astrophysique de Paris.

\* Tradução de J.J. Moura Ramos.

(1) Em francês, “Les comètes sont des riens visibles” (N.T.).

(2) O planeta Urano acaba de ser visitado pela sonda Voyager 2 que em 24 de Janeiro passou a 81 200 km deste planeta (N.T.).

interacção entre os iões e o vento solar dá origem à(s) cauda(s) rectilínea(s). Vemos pois que, uma vez aquecidos, os núcleos cometários perdem inevitavelmente parte da sua massa inicial. O fenómeno é tanto mais eficaz quanto a ténue forças gravitacional devida ao núcleo impede a formação de uma atmosfera permanente que poderia retardar esta erosão.

Cometas e asteróides têm pois poucas coisas em comum. Os asteróides não nos deixam ver os constituintes gasosos que eles podem conter ocultos desde a sua formação, ao passo que os cometas persistem em só nos mostrar uma fracção ínfima da sua componente sólida, ainda escondida no seio de um núcleo permanentemente invisível.

A imagem que aqui apresentamos dos cometas (assim como dos asteróides) resulta da análise das propriedades da radiação que estes corpos reflectem. Estes reflectores são na realidade produtos muito degradados das moléculas inicialmente emitidas, e além disso algumas moléculas e radicais são emissores muito fracos, pelo que reconstituir a composição química dos cometas a partir das observações ópticas é um exercício delicado. Nos últimos quinze anos fizeram-se grandes progressos com as observações a partir do espaço<sup>(3)</sup>. Tornou-se com efeito possível observar as emissões de numerosos átomos e radicais que não apresentam assinatura espectral no domínio do visível. Tornou-se então possível uma alternativa elegante à desejada detecção directa das moléculas-mãe (impossível a partir da Terra, mesmo se tentada fora da atmosfera): medindo a abundância de todos os produtos de degradação, é possível deduzir a composição atómica do núcleo. Esta abordagem foi tentada analisando os espectros obtidos com instrumentos colocados em sondas ou satélites em órbita em torno da Terra. E verificou-se que a água era o constituinte dominante na maioria dos objectos estudados. Existem no entanto limitações a este método. Alguns radicais e algumas moléculas (como por exemplo CO e CO<sub>2</sub>) são difíceis de destruir e portanto escapam a esta contabilidade.

Dado o seu elevado nível de actividade, o cometa de Halley vai constituir um alvo de qualidade para os observadores. Se bem que as observações previstas a partir da Terra sejam muito numerosas e diversas, o essencial do esforço a dispender no futuro próximo incidirá sobre a análise *in situ* da atmosfera do cometa, sobretudo da coma interna que só é possível observar de perto. Isto não será inédito, pois em 11 de Setembro de 1985 os Estados Unidos desviavam a sonda ICE (International Cometary Explorer), antiga sonda ISEE-3 que há já vários anos estudava a magnetosfera terrestre, para ir ao encontro do cometa Giacobini-Zinner passando através da sua cauda ionizada. Não se obtiveram imagens do cometa porque a carga útil do ICE era constituída por instrumentos concebidos para estudar plasmas. Por outro lado, a interacção vento solar/plasma cometário foi bem estudada e obtiveram-se informações (impossíveis a partir da Terra) sobre a composição da cauda (iões, electrões), sobre a velocidade do plasma e sobre a repartição espacial destas partículas.

Uma frota de cinco engenhos espaciais (um europeu, dois soviéticos e dois japoneses) foi lançada ao encontro do cometa de Halley (Tabela 1). Os americanos

estão ausentes desta grande estreia da exploração espacial apesar de terem sido os primeiros a encarar a realização de uma missão (aliás muito ambiciosa) aos cometas de Halley e Tempel 2. Tiveram que renunciar a ela em consequência dos elevados cortes orçamentais que o programa espacial americano sofreu em 1980.

As cinco sondas são muito diferentes entre si, tanto no seu grau de sofisticação como na perspectiva científica adoptada (Tabela 2). Os instrumentos soviéticos farão uma análise a curta distância, com uma forte capacidade para obter imagens das caudas, da coma e talvez do núcleo, mas as medidas activas (aquelas que implicam uma interacção directa com a matéria cometária) serão bastante limitadas porque a região circum-nuclear não será visitada. Se as informações obtidas no encontro Halley-Vega 1 permitirem prever um risco de destruição reduzido, a sonda Vega 2 passará a 7000 ou mesmo a 5 km do núcleo. Giotto será o suicida do grupo: será enviada tão perto do núcleo quanto possível, na esperança não só de que não será destruída antes de ter obtido numerosas informações sobre os iões e espécies neutras da coma interna graças aos seus espectrógrafos de massa, mas sobretudo esperança de que os primeiros impactos com os grãos cometários não a desestabilizarão e de que o seu sinal rádio será sempre recebido na Terra. Dado que é estabilizada por rotação, as imagens serão obtidas ponto por ponto. As sondas japonesas são pelo contrário muito mais simples: MS-T5 estudará a cauda ionizada, longe do núcleo, ao passo que Planet-A registará sobretudo imagens do núcleo atómico de hidrogénio de uma forma quase contínua (a partir de 5 ou 6 de Março encontrará os primeiros átomos de hidrogénio do cometa, os quais terão sido produzidos cerca de dez dias antes).

As informações obtidas por todos estes instrumentos serão muito diferentes das obtidas a partir dos nossos observatórios ou de observatórios em órbita terrestre (o satélite IVE será utilizado no domínio do ultravioleta; um foguetão a lançar em meados de Fevereiro obterá um espectro do cometa no seu período de actividade máxima; o vaivém espacial transportaria uma carga útil excepcional durante a grande semana de Março e exploraria da melhor forma possível o domínio ultravioleta). As câmaras fotográficas de Vega e Giotto resolverão a estrutura interna da coma de poeira e dar-nos-ão informações inéditas sobre a actividade do núcleo (zonas emissivas, natureza e estrutura das ejeções, observação da desgaseificação, rotação do núcleo). A câmara infra-vermelha das sondas Vega detectará certamente moléculas-mãe (prevê-se H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, ...?) e medirá a emissão térmica dos grãos com grande poder de resolução espacial. O espectrómetro tri-canal (do ultravioleta ao infravermelho próximo) dar-nos-á uma visão completa do espectro da cabeleira e da sua evolução ao longo de alguns dias. A sonda Planet-A completará os objectivos atingidos por Vega obtendo imagens de nuvem de hidrogénio. Os instrumentos da Giotto serão muito mais "activos" no sentido em que quase todos eles implicam um contacto com a matéria cometária. Se a nuvem de poeira que rodeia o núcleo tivesse o bom gosto de não ser opaca, poderíamos mesmo esperar obter imagens do núcleo propriamente dito, com uma resolução espacial da ordem dos 20 metros. Os espectrómetros de massa detectarão certamente iões que não se conseguem detectar a partir da Terra por serem muito pouco numerosos ou fracamente emissivos. Mais de uma dezena de instrumentos vão analisar a interacção vento solar/ionosfera

(3) O autor refere-se à possibilidade de observação dos cometas utilizando instrumentos colocados em satélites, fora da atmosfera terrestre (N.T.).

Tabela 1  
As sondas que explorarão o Cometa de Halley

	Vega-1 (URSS)	Vega-2 (URSS)	Planet-A (Japão)	MS-T5 (Japão)	Giotto (Europa)
Data de lançamento.....	15/12/84	21/12/84	Agosto 85	8/1/85	2/7/85
Data do encontro.....	6/3/86	9/3/86	8/3/86	11/3/86	13/3/86
Distância mín. encontro (km) ....	10 000 (¹)	7 000 (¹)	200 000 (¹)	400 000 (²)	500 (¹)
Velocidade relativa (km/s) .....	80	77	75	74	69
Peso equip. científico (kg).....	125	125	12	14	50
Número instrum. a bordo.....	14	14	2	3	10

(¹) Entre o Sol e o núcleo; (²) Na direcção anti-solar.

Tabela 2  
Características das missões

	Vega	Giotto	Planet-A	MS-T5
Estabilização .....	3 eixos	por rotação	por rotação	por rotação
Câmaras fotográficas .....	3 (visível e infra- -vermelho)	1 (Visível)	1 (UV longinquo)	—
Espectrómetros de massa (espécies neutras e iões).....	2	2	—	—
espectrómetros de massa (poeira) .....	1	1	—	—
Detectores de poeira.....	1	1	—	—
Instrumentos para estudo do plasma.....	5	4	1	3
Espectrógrafos .....	1	—	—	—
Outros instrumentos.....	—	1	—	—

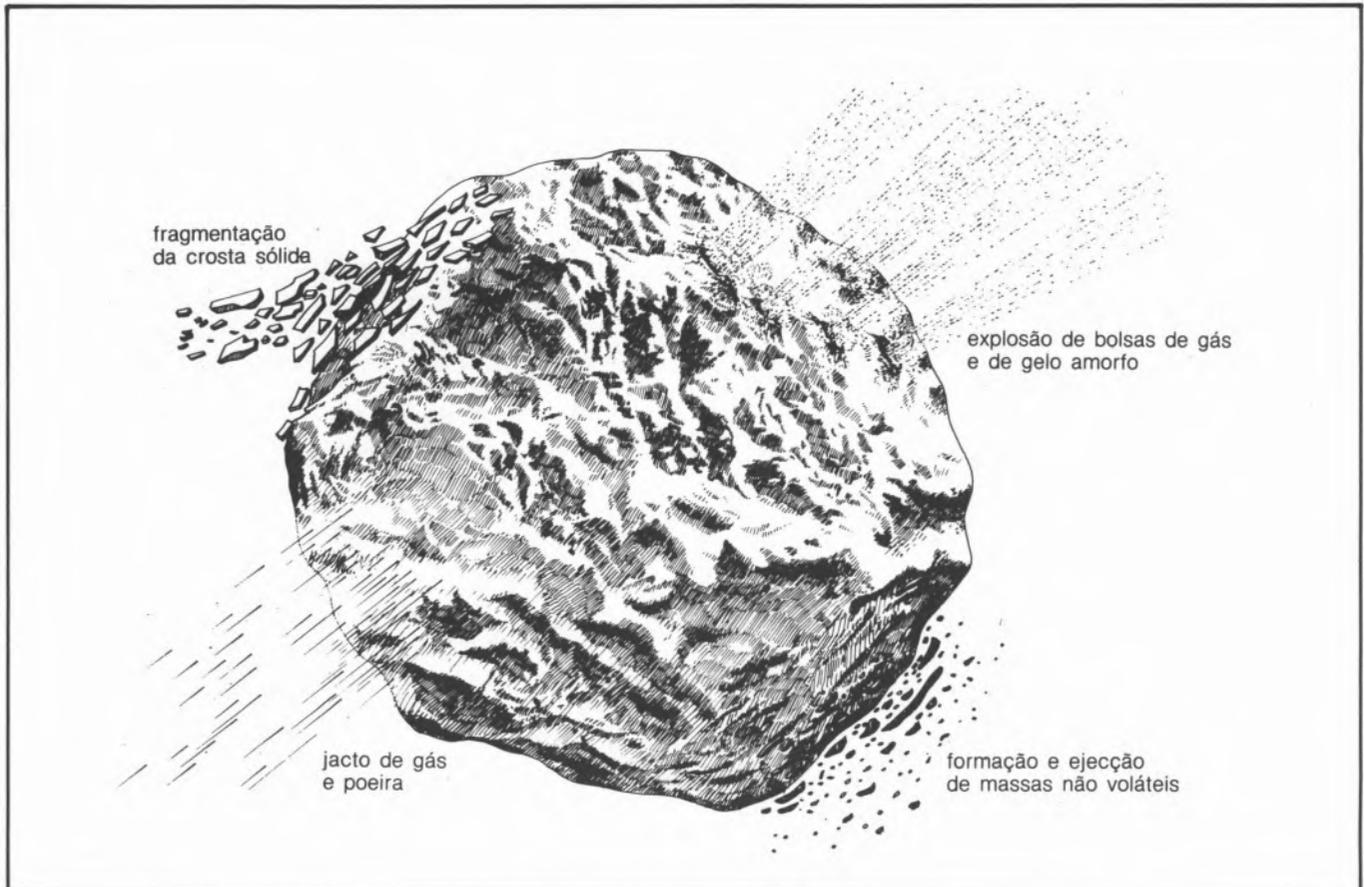


Fig. 1

Os cometas são dos corpos mais antigos do Sistema Solar. A sua parte central (núcleo) encerra dados essenciais sobre as condições reinantes na Nebulosa Solar primitiva, quando da formação dos planetas. Sabe-se ainda muito pouco sobre as constituição e estrutura do núcleo cometário. Segundo o modelo mais aceite, o da "bola de neve suja" (F. Whipple), o núcleo é um aglomerado de rochas e gelo de forma irregular, e com algumas dezenas de quilómetros de extensão. Assim que o cometa se avizinha do Sol, as camadas exteriores deste aglomerado volatilizam-se numa ejeção de gases e poeiras que constitui a parte visível do cometa. Segundo observações recentes esta ejeção não é isotrópica (cf. figura). A sonda Giotto, que se cruzará com o cometa de Halley a 13 de Março, possibilitará a obtenção da primeira imagem de um núcleo cometário. O encontro durará cerca de 4 h, passando a sonda a cerca de 500 km do núcleo, e a uma velocidade de 250 000 km/h.

do cometa a respeito da qual não se conhece praticamente nada.

Estamos à espera de muitas surpresas e, neste ano de 1986, a nossa concepção dos cometas poderá sofrer uma alteração radical. Sabemos no entanto que existem poucas probabilidades de ver o núcleo e de estudar a sua natureza física. Também os grãos de poeira poderão continuar a guardar muito do seu mistério: os instrumentos previstos para os estudar não funcionam nas condições ideais à velocidade de encontro que é de cerca de 70 km/s, uma velocidade que destrói os grãos e apenas permite a sua análise química elementar. Para além disso o fenómeno cometário só será observado durante um curto período de tempo. Por todas estas razões já se encaram dois tipos de missão cuja realização se revelará certamente indispensável no futuro. A primeira consiste em trazer para a Terra grãos cometários intactos para proceder à sua análise: será então possível precisar as condições físicas que reinavam no meio em que eles se formaram e para além disso dispor de uma análise química muito rigorosa, em particular determinar as abundâncias de alguns isótopos importantes no contexto das teorias da formação do sistema solar. A segunda consiste em efectuar um encontro com um cometa. Os americanos encaram-no para 1996, desta vez com o cometa Kopff. Neste tipo de missão a estratégia será diferente. O encontro terá lugar longe do Sol, quando o cometa está inactivo, para se obterem numerosas imagens do núcleo e se observarem as primeiras fases da actividade da sua superfície. Em seguida, afastando um pouco a sonda do cometa, estuda-se em pormenor o desenvolvimento da cabeleira e das caudas. Quando o cometa está

activo, observa-se então em todas as direcções sem pôr a sonda em perigo. Finalmente, quando a colheita científica estiver completa, aumentam-se os riscos e aproxima-se a sonda mesmo que esta seja destruída (se bem que tal seja improvável dada a baixa velocidade relativa).

Podemos também encarar missões em que se seria muito mais activo, como aliás será necessário para explorar os asteróides: envio de penetradores, instrumentos destinados a medir as propriedades físicas do núcleo, anulação completa da velocidade relativa e queda suave sobre o núcleo para extrair uma amostra da superfície e trazê-la para proceder à sua análise, etc.

Seja como for, será necessário observar muitos objectos para podermos quantificar o que os diferencia: para tal utilizar-se-à o mais frequentemente possível a técnica utilizada pelas Pioneer Venus (para explorar Mercúrio), pelas Vega (Venus e depois Halley) e por Galileo (asteróide e depois Júpiter), procurando visitar o maior número possível de objectos "secundários" durante o trajecto para o objectivo principal. É também possível alterar o objectivo principal de uma missão como aconteceu com a sonda ICE. Finalmente, é possível interromper momentaneamente uma missão para observar um objecto excepcional: isto fez-se em Janeiro de 1980 quando a Voyager I observou o cometa periódico Schwassmann-Wachmann I, quando uma sonda Venera observou o cometa Bradfield em Fevereiro de 1980, quando as missões US "Solar Maximum Mission" e "Pioneer Venus" observaram o cometa Halley em meados de Fevereiro de 1986. A exploração espacial dos cometas apenas está no começo!

## AD HOC

Caro J. de S.:

Agradeço a sua carta do mês passado. É óbvio que toda a gente descobriu que o texto citado no último *ad hoc* é do Aquilino (prefácio de "Quando os Lobos Uivam"). Quanto às suas perguntas sobre a ACTD, tenho o maior gosto em esclarecê-lo.

A ACTD — Associação de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento — nasceu de um grupo de pessoas activas em Ciência e/ou Tecnologia e/ou Gestão daquelas. O objectivo principal da ACTD é o de "promover a Ciência e a Tecnologia em Portugal, numa perspectiva do desenvolvimento económico e do progresso social do país". Para tal, propõe-se "contribuir para que a produção científica e tecnológica nacional atinja níveis de qualidade elevados e possa competir internacionalmente, estimular a compreensão do papel actual da ciência e tecnologia ao serviço do desenvolvimento, não só ao nível dos órgãos de decisão política e dos agentes económicos, mas também junto da população em geral, e romper o isolamento social em que tem vivido a comunidade dos cientistas e tecnólogos. no nosso país".

É pouco provável que V., ao ler estes nobres e talvez utópicos propósitos, se recorde que já existe em Portugal uma outra instituição, também selectiva na admissão de membros, à qual estariam incumbidas tarefas semelhantes. Refiro-me à Academia das Ciências de Lisboa, fundada, em 1779, pelo segun-

do duque de Lafões e pelo abade Correia da Serra. Infelizmente V. não será excepção: a ACL é uma associação cuja actividade é desconhecida pela esmagadora maioria dos cientistas portugueses. As razões são bem simples e creia-me que sou o primeiro a lastimá-las. Primeiro, a ACL não tem, de facto, muita actividade, ou, se a tem, é estranha à comunidade científica. Esta situação bizarra de falta de dinamismo decorrerá, provavelmente, de a ACL não contar entre os seus membros muitos cientistas portugueses com prestígio internacional, tendo, em contrapartida, muitos académicos sem prestígio nacional. Como V. sabe bem, qualquer instituição onde o conservadorismo (no mau sentido!) e a mediocridade dominem, fecha-se sobre si própria — é uma instituição agóstica! Ser membro da Royal Society ou membro da National Academy of Sciences é prestigiante para quem recebe essa honra e para essas associações. Ser Académico, em Portugal, nada significa para quase todos nós.

A prosa já vai longa e agora vejo que me perdi em comentários que nada têm a ver com o que V. me tinha pedido. Mas creio que ficou bem explicada a (minha) razão de existência da ACTD — Academia das Ciências Totalmente Democrática! Se quiser proponho-o para membro.

Saudações Académicas T. D. do

José Artur Martinho Simões

# Linguagem em Química

## — Estudo de um caso \*

Mariana P.B.A. Pereira <sup>a</sup>

M. Jourdain: *O quê? Quando eu digo «Nicole, traz-me os meus sapatos de quarto e dá-me o meu roupão», é prosa?*

O Professor de Filosofia: *É sim senhor.*

M. Jourdain: *Céus! Tenho falado em prosa nos últimos 40 anos e não o sabia!*

Molière, *Le Bougeois Gentilhomme*

### 1. Introdução

A explosão escolar da última década fez com que os professores se tivessem que preocupar com mais questões do que simplesmente o conteúdo das suas aulas. Um dos desafios que lhes foi lançado foi o de comunicarem com os seus alunos, utilizando uma linguagem que lhes fosse compreensível.

Uma das funções da educação em ciência deve ser a de disseminar um conjunto básico de princípios científicos simples, que possam ser relevantes para a vida da população em geral.

A reflexão do carácter dinâmico da ciência e, do nosso conhecimento em termos de factos e de teorias crescer rapidamente, verifica-se não tanto nos programas escolares — alguns dos quais não foram devidamente construídos nem interligados — mas, principalmente, nalguns livros escolares em que se procura comunicar por meio de uma linguagem correcta, inteligível pelos alunos e inter-relacionando factos e teorias.

Num relatório de há dez anos do Departamento de Ciência e Educação de Inglaterra, foi exarada a seguinte recomendação central:

«Na escola secundária todos os professores das diversas disciplinas necessitam de estar alerta, em primeiro lugar, para o processo linguístico pelo qual os alunos adquirem informação e compreensão e as implicações para o uso que o professor da linguagem; e, em segundo lugar, para o nível exigido nas leituras dos diferentes assuntos e meios que os alunos têm de os encontrar.»

Se quisermos transferir estas recomendações para o nosso ensino e, sem querer propor que todos os professores sejam professores de Português, podemos melhorar a compreensão que os alunos adquirem dos assuntos científicos, desenvolvendo neles confiança e capacidade de escrita, comunicação oral e leitura. Para isso, o professor deve estar alerta para a linguagem que utiliza, em especial a linguagem científica e, para a linguagem que os alunos empregam.

Vejamus um exemplo: ao aparecer uma palavra nova, uma característica da sua inserção no vocabulário é a definição do significado dessa palavra, a partir do modo como foi formada: cromatografia, ecologia, microscópio electrónico, halogénio, ...

Vejamus outro exemplo: ao estudar um fenómeno novo, esse fenómeno aparece com uma designação

científica que pode diferir da linguagem vulgar que os alunos utilizam. Assim, tem-se:

na linguagem vulgar

- o gelo derrete a 0 °C
- num copo com água o açúcar de uma colher desaparece
- um prego de ferro deixado à chuva enferruja

na linguagem científica

- o gelo funde a 0 °C
- num copo com água o açúcar de uma colher dissolve-se
- um prego de ferro deixado à chuva oxida-se

Num estudo feito por Edwin Page em 1971, alunos do second year “(equivalente ao nosso 6.º ano de escolaridade) deram definições de “dissolve”, algumas das quais foram aceites por um painel de professores e outras não foram aceites:

- definições de “dissolve” aceites pelo painel de professores:
  - é absorvido pela água
  - desaparece numa substância
  - qualquer coisa que se separa nos líquidos, ou mais simplesmente, que desaparece
  - desaparece, não se pode ver
  - o sólido mistura-se num líquido, sem o turvar
  - fica transparente na água
- definições de “dissolve” não aceites pelo painel de professores:
  - desaparece ao aquecer
  - em água quente funde
  - desintegra-se, ou desaparece, ou desfaz-se
  - evapora-se quando se põe dentro de alguma coisa
  - faz com que a água turve
  - quando se tem água e se põe dentro dela uma cor, diz-se que dissolve.

O vocabulário utilizado em aulas de ciências pode recorrer a termos técnicos e a termos que não sejam técnicos. Dois estudos feitos por Johnstone e Cassels (1980 e 1985) sobre compreensão de palavras não técnicas em ciência, chegaram aos seguintes resultados:

No estudo de 1980, palavras que menos de 70% dos alunos têm correcto:

- |                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| (1) 1st form (equivalente ao 5.º ano) | 122 |
| (2) 2nd form (equivalente ao 6.º ano) | 73  |
| (3) 3rd form (equivalente ao 7.º ano) | 49  |
| (4) 4th form (equivalente ao 8.º ano) | 18  |

\* Comunicação apresentada no 8.º Encontro Anual da SPQ (Braga, Abril de 1985).

<sup>a</sup> Dep. Educação — Faculdade de Ciências de Lisboa.

Entre essas palavras contam-se as seguintes:

abundante	(1,2)	espontâneo	(1,2,3,4)
perpendicular	(1)	acumula	(1)
essencial	(1)	planeia	(1,2,3,4)
análise	(1)	excesso	(1,2,3)
positivo	(1,2)	ao acaso	(1,2,3)
factor	(1,2,3,4)	proporção	(1,2)
característico	(1,2,3)	fenómeno	(1,2,3)
referência	(1,2,3)	classifica	(1,2,3,4)
fundamental	(1,2,3)	relativo	(1,2,3,4)
composição	(1)	ilustra	(1)
sequência	(1,2,3)	conceito	(1,2,3,4)
interpreta	(1,2,3,4)	símbolo	(1)
constituente	(1,2,3,4)	liberta	(1,2,3,4)
simultâneo	(1,2,3,4)	corresponde	(1,2,3,4)
limite	(1,2,3,4)	sistema	(1,2,3,4)
critica	(1,2,3,4)	maioria	(1)
substitui	(1,2,3,4)	diagnostica	(1,2,3)
máximo	(1,2)	teoria	(1,2,3)
desintegra	(1,2,3,4)	média	(1,2,3)
transforma	(1,2)	desloca	(1)
modifica	(1)	válido	(1,2,3,4)
distingue	(1)	negativo	(1,2,3)
valor	(1,2,3,4)	efeito	(1,2,3)
neutro	(1)	velocidade	(1,2,3,4)
equivalente	(1)	percentagem	(1)
tabela	(1,2,3)		

No estudo de 1975, palavras que menos de 70% dos alunos têm correcto:

"form"	1	2	3	4	5	6	7
ano a que é equivalente	5	6	7	8	9	10	11
número de palavras	84	80	70	39	21	4	2

As duas palavras que menos de 70% dos alunos têm correcto em qualquer dos anos, são espontâneo e válido.

Nas aulas é importante explicar as palavras no contexto, a ligação com outras palavras e a distinção do uso geral; é importante que os alunos adquiram o vocabulário da ciência a fim de perceberem as ideias que este comunica. Por exemplo, a palavra quantidade tem como significados porção ou qualquer coisa que se mede, como massa, comprimento ou volume. No entanto, em Química, o professor deve utilizá-la correctamente, empregando a designação de porção, massa, volume e quantidade com significados bem distintos; além disso deve inculcar nos alunos a preocupação de estes também utilizarem correctamente cada uma das palavras atrás referidas, embora no contexto vulgar possam vir dadas como sinónimos.

Casos semelhantes acontecem com outras palavras com significado preciso em Química, como matéria, pressão, peso, sal, concentração, neutro, ácido, puro, elemento, entre outras.

Se, em certo sentido, o conhecimento é alimento, talvez seja uma boa ideia não sobrecarregar o "sistema digestivo". Contudo, para a pessoa que come, as suas futuras capacidades dependem mais da actividade gástrica e metabólica do que da composição detalhada do alimento. O mesmo acontece para quem está a aprender: novas ideias ganham significado quando são postas à parte e, a partir daí, incorporadas no próprio conhecimento. Embora isto pareça senso comum, contrasta fortemente com as tradições estabelecidas que influenciaram o ensino das ciências.

A tradição estabelecida em ciência sugere que se, por um lado, o significado de uma ideia é o seu grau de ligação com uma estrutura de outras ideias, então:

1 — o significado pode ser expresso em definições precisas, o significado expande-se indefinidamente à medida que se estabelecem mais ligações com outros conhecimentos;

2 — o conhecimento científico é público e internacional, escrito em revistas científicas

donde se segue que:

a — o significado não está na própria informação mas na mente de quem a lê;

b — o significado difere de pessoa para pessoa; há uma variedade de versões diferentes, privadas, de cada conceito científico, tal como há diferentes significados privados numa linha de poesia. A única diferença é que há mais sobreposições entre estas versões privadas no caso de um conceito científico. No campo ideal têm alguns pontos em comum, que constituem a versão pública mais aceite.

Esta foi a tradição, segundo a qual o significado não está fixo, apesar do esforço dos cientistas para tal. Historicamente vemos que novos significados foram construídos pelo esforço da mente humana, através do uso da linguagem. Ao terem acesso a estes significados os alunos também têm que os construir para eles próprios — reconstruindo-os, formando um conjunto de ligações com significado para eles: cada aluno deve pegar no conhecimento e torná-lo o seu próprio conhecimento.

O conhecimento reformulado pelo aluno, por ele próprio, tem as seguintes características:

a) é lembrado mais facilmente;

b) é ligado a outro conhecimento e, assim, acessível a partir de muitos outros pontos;

c) é aplicado com mais facilidade em situações novas, usado na vida diária, transferido a outras áreas ao resolver problemas e, tem influência em percepções futuras.

O conhecimento que o aluno não reformula:

a) é esquecido com maior facilidade;

b) habitualmente é lembrado apenas em circunstâncias muito semelhantes àquelas em que foi aprendido;

c) não é aplicado ou usado fora dessas circunstâncias.

A reformulação pode ser provocada quer por discussão em pequenos grupos, quer pela escrita que o aluno possa fazer sobre a situação, desde que professores e alunos esperem que a reformulação e a situação social a encorajem.

O efeito da ciência relativamente às palavras foi historicamente muito importante. Boyle escreveu: «O que eu quero *agora* significar por elemento é uma substância sem qualquer mistura». Na precisão da sua frase rejeita os significados vagos que mudavam constantemente que caracterizaram séculos de discussões dos quatro elementos — terra, ar, fogo e água — e da quinta essência de Aristóteles. No tempo de Boyle teve início um movimento forte para dar ênfase ao significado das palavras e uma tentativa para tornar a linguagem um instrumento mais exacto e mais lógico. Este foi um objectivo específico na formulação da Royal Society em 1662, e os votos feitos nesta direcção foram enunciados de um modo elegante por William Whewell, cerca de 170 anos depois: «Quando o nosso conhecimento se torna perfeitamente exacto e puramente intelectual, necessitamos de uma linguagem que também seja exacta

e intelectual; devemos excluir definições vagas, imperfeitas e supérfluas e limitar cada termo a um significado perfeitamente fixo e rigoroso. Esta é a linguagem da ciência.»

A Química tem a vantagem de utilizar notações que são inteligíveis em qualquer texto, escrito em qualquer língua; por exemplo,  $H_2$ ,  $H_2O$ :

$H_2$	$O_2$	$H_2O$
hidrogénio	oxigénio	água
hidrogène	oxigène	eau
hydrogen	oxygen	water
wasserstoff	sauerstoff	wasser
idrogeno	ossigeno	acqua
hidrojen	oksijen	su
hidrogén	oxigén	víz

Mesmo quando os professores estão conscientes que devem esclarecer convenientemente a linguagem especializada que são levados a utilizar, pode haver palavras ou expressões que os alunos não entendem. A escola, os livros e o professor admitem que os alunos entendem expressões como:

- «é uma função de...»
- «corresponde à razão de...»
- «tem tendência para...»
- «é consequência de...»

Mas os alunos podem ficar fora do diálogo da aula se não as conhecem e, o raciocínio não se desenvolve. A ligação pensamento-linguagem-aprendizagem é estudada correctamente em psicologia — Piaget, Bruner, Vigotsky, Luria, entre outros — e estes conhecimentos foram aprofundados com o aparecimento da psicolinguística, associada a Chomsky.

A expressão do pensamento pode fazer-se por gestos, oralmente e/ou por escrito.

Foi (e é) através dessa expressão que se definiram áreas em que existem nos alunos concepções erradas acerca de determinados tópicos; a título de exemplo, em Química podem citar-se estudos sobre mudanças de estado, teoria corpuscular da matéria, equilíbrio químico, concentração, fórmulas químicas, equações químicas, visualização a três dimensões.

O que é que acontece a um aluno que encontra um novo conceito científico? Muitas vezes preocupa-se com definições e em acreditar que o significado reside nas palavras da definição. Mas para o aluno o significado não é a definição; o significado está relacionado com todas as ligações a outras coisas que ele conhece. O papel do professor deve ser iniciado com as ligações que existem: é um facto que isso se verifica — mas, quanto tempo se dedica a tal? Algumas questões no início do assunto, que são respondidas pelos alunos mais participativos e que deixam a estrutura mental de todos os restantes alunos imperturbada? Num contexto mais vasto, as palavras não são “etiquetas” fixas para coisas ou fenómenos e, a linguagem não é apenas para comunicação; considerar a linguagem daquele modo é atribuir-lhe uma permanência que não tem e deixar escapar a mutabilidade essencial das palavras ao oferecer, por pequenas mudanças no significado, novas maneiras de interpretar a experiência.

Há palavras que mudam de significado quando se voltam a aplicar em novas situações; assim, falamos de *fenómenos* químicos, de *caminhos* metabólicos, de *competições* em reacções redox, de *substâncias* hidrofílicas.

## 2. Descrição de um estudo de um caso

### 2.1. Posições efectivas em relação à Química

A investigação, que será descrita em pormenor mais adiante (v. 2.2.) foi precedida de um pedido de dados pessoais acerca dos alunos — idade, sexo, frequência de Quimicotecnia — e de duas questões que atestam uma posição afectiva relativamente à Química:

«Gosta de Química? Não sei \_\_\_ sim \_\_\_. Justifique \_\_\_\_\_.»

«O que gostaria de estudar nas aulas de Química? \_\_\_\_\_.»

As respostas dadas pelos alunos à primeira questão podem ser resumidas na tabela seguinte:

ano de escolaridade	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
número de alunos	1	2	9	8	7	6	5	4	4	13	6
respostas: não sei		1	2	9	1	4				1	1
não										2	
sim					7	6	2	5	2	3	12

Vejamos, agora algumas respostas dadas a estas questões:

a) Gosta de Química? Não sei  não \_\_\_ sim \_\_\_. Justifique: *Porque nunca aprendi a trabalhar com os tubinhos e outras coisas mais.*

(sexo: M; ano: 2; idade: 8 anos 0 meses).

b) Gosta de Química? Não sei \_\_\_ não  sim \_\_\_. Justifique: *Acho que é bastante aborrecido e uma pessoa só adquire conhecimento através do estudo.*

(sexo: M; ano: 9; idade: 14 anos 10 meses).

c) Gosta de Química? Não sei \_\_\_ não  sim \_\_\_. Justifique: *Acho bastante complexo e tem de se estudar bastante.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *A evolução da química, e todos os fenómenos químicos que contactamos diariamente.*

(sexo: M; ano: 9; idade: 14 anos 11 meses).

d) Gosta de Química? Não sei  não \_\_\_ sim \_\_\_. Justifique: *Porque nunca tive a disciplina.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Não sei, talvez experiências.*

(sexo: F; ano: 7; idade: 13 anos 3 meses).

e) Gosta de Química? Não sei  não \_\_\_ sim \_\_\_. Justifique: *Porque embora não aprecie muito, tenho notas razoáveis.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Química.*

(sexo: F; ano: 11; área: E; idade: 16 anos 6 meses).

f) Gosta de Química? Não sei  não \_\_\_ sim \_\_\_. Justifique: *Porque apesar de haver certos assuntos abordados na Química que não me interessam, existem outros que eu gosto de aprofundar.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Gostaria de aprender mais sobre compostos químicos, como se fazem certas substâncias e ver mais.*

(sexo: F; ano: 10; área: A, saúde; idade: 16 anos 11 meses).

g) Gosta de Química? Não sei \_\_\_ não \_\_\_ sim . Justifique: *É interessante, aprende-se coisas novas que não sabíamos.*

(sexo: F; ano: 5; idade: 10 anos 3 meses).

h) Gosta de Química? Não sei \_\_\_ não \_\_\_ sim . Justifique: *Porque acho que é interessante e gosto de descobrir coisas curiosas.*

(sexo: F; ano: 6; idade: 12 anos 1 mês).

i) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque gosto de aprender coisas novas sobre o "Mundo".*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Gosto de aprender aquilo que estou a dar e gostava de dar qualquer coisa sobre a constituição da terra.*

(sexo: F; ano: 8; idade: 13 anos 7 meses).

j) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque a Química é uma ciência interessante e onde ainda há muito por descobrir.*

(sexo: M; ano: 12, com 3 anos de quimicotecnia; idade: 17 anos 7 meses).

l) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Acho que é muito interessante porque quase tudo o que nos rodeia é química.*

(sexo: M; ano: 8; idade: 13 anos 10 meses).

m) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque é uma disciplina interessante na qual se fazem muitas experiências.*

(sexo: M; ano: 5; idade: 10 anos 6 meses).

n) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque gosto de fazer experiências.*

(sexo: M; ano: 7; idade: 12 anos 5 meses).

o) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque é uma disciplina interessante ao se fazerem experiências, etc.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Tudo em relação a experiências, e o que temos dado.*

(sexo: M; ano: 8; idade: 13 anos 5 meses).

p) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque é preciso ter lógica e saber interpretar as experiências coisas que não me faltam.*

(sexo: M; ano: 6; idade: 11 anos 10 meses).

q) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque acho interessante fazer misturas de componentes químicos e ver o seu resultado.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Saver o nome de todos os componentes químicos e saber utilizá-los.*

(sexo: M; ano: 7; idade: 11 anos 11 meses).

r) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque não tenho tido dificuldades. É interessante descobrir novas coisas.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Ter mais aulas práticas.*

(sexo: F; ano: 10; área: A, saúde; idade: 15 anos 5 meses).

s) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Acho interessante o modo como são tratados os problemas.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Mais maneiras de executar experiências, ter mais aulas práticas.*

(sexo: F; ano: 10; área: A, saúde; idade: 15 anos 1 mês).

t) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Porque gosto de fazer experiências com elementos químicos, como eles reagem, as suas propriedades, etc.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Exactamente as causas de certas experiências*

*darem certos resultados e não outros, o que acontece e porquê, etc.*

(sexo: F; ano: 11; área: A, saúde; idade: 16 anos 7 meses).

u) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *A química, aliás, como qualquer outra ciência da Natureza, dá uma visão mais profunda dos simples objectos com que se contacta todos os dias e consequentemente uma visão melhor.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *As aulas de química ajudam sempre a compreender melhor aquilo que nós rodeia, a Natureza. Penso que este é o meu objectivo ao estudar esta disciplina.*

(sexo: M; ano: 11; área: A, quimicotecnia; idade: 16 anos 2 meses).

v) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Acho extremamente interessante e fascinante o estudo de propriedades e comportamentos de substâncias químicas, assim como as explicações para essas características.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Análise teórica da composição química de astros.*

(sexo: M; ano: 11; área: A, quimicotecnia; idade: 16 anos 5 meses).

x) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *É uma área em que grande parte dos fenómenos se justificam e eu tenho uma grande curiosidade sobre a forma como as coisas e o universo em geral funcionam.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *Tudo o que esteja relacionado com a compreensão de fenómenos naturais.*

(sexo: M; ano: 12, com 2 anos de quimicotecnia; idade: 17 anos 9 meses).

z) Gosta de Química? Não sei  não  sim .  
Justifique: *Gosto porque a disciplina é bastante "avivada" pelas experiências.*

O que é que gostaria de aprender nas aulas de Química? *A química ligada ao mundo em si.*

(sexo: M; ano: 9; idade: 14 anos 7 meses).

## 2.2. Descrição da investigação realizada

### 2.2.1. Finalidades da investigação

A investigação que a seguir se descreve foi levada a cabo com as seguintes finalidades, para as experiências incluídas na investigação:

— verificar se os alunos distinguem entre "descrição" e "interpretação" de experiências, mesmo quando lhes fornecem folhas separadas para relatarem "descrição de experiências" e "interpretação de experiências";

— registar o tipo de linguagem utilizado pelos alunos ao descreverem uma experiência;

— verificar se o tipo de linguagem utilizada pelos alunos é a linguagem vulgar ou a linguagem científica e, em particular, verificar se os alunos que estudaram ligação química interpretam as experiências a partir do tipo de ligação que se estabelece;

— verificar se os alunos interpretam os fenómenos utilizando um modelo.

Nesta investigação entende-se por linguagem científica a linguagem utilizada em livros de ciências.

**2.2.2. Metodologia da investigação**

Nesta investigação procedeu-se a um estudo longitudinal desde o 4.º ano de escolaridade ao 12.º de escolaridade. No estudo piloto entrevistaram alunos dos 2.º e 3.º anos de escolaridade, bem como do 4.º, 5.º, 6.º e 8.º anos.

Foram realizadas experiências pela investigadora, com material e reagentes simples, acessíveis e conhecidos dos alunos; aos alunos, foi pedido, em folhas separadas, um relato escrito da observação e da descrição das experiências vistas realizar.

Após a realização do estudo piloto foram introduzidas alterações na material utilizado, de modo a melhor facilitar a visualização das experiências. Atendendo a que as alterações introduzidas foram ligeiras, foi considerado que as respostas dadas no estudo piloto seriam de incluir juntamente com as respostas dadas no estudo principal.

**2.2.3. Características do instrumento de investigação**

Duas características de qualquer instrumento de investigação são validade e fidelidade.

Uma primeira questão sobre um instrumento usado em investigação é: «Qual é a validade?», isto é, o instrumento é capaz de atingir as finalidades que se pretende que atinja? Em ciências de investigação não existem instrumentos de investigação totalmente válidos.

A segunda questão sobre um instrumento de investigação é: «Qual é a finalidade?», isto é, com que precisão é que o instrumento mede aquilo que se pretende que meça?

Para que um instrumento seja válido deve, em primeiro lugar, ser fiel.

Um aspecto da validade, denominada validade de conteúdo, está relacionada com a adequação do conteúdo das respostas e é definida pelo assunto e pelo tipo de comportamento. A validade de conteúdo do instrumento para esta investigação foi dada por um painel de professores.

A fidelidade de um instrumento dá uma indicação da consistência entre respostas dadas pela mesma pessoa em duas ocasiões separadas. Contudo, em muitos casos, com o da presente investigação, o instrumento só é aplicado uma vez, não sendo possível medir a sua fidelidade.

**2.2.4. Descrição das experiências**

Foram feitas 4 experiências, referidas por A, B, C e D.

**Experiência A:**

Material: 1 boião de iogurte, 1 colher de café, sal, água.

Execução: deitar água no boião de iogurte até meio; deitar sal na colher de café; deitar o sal na água e misturar.

**Experiência B:**

Material: 1 boião de iogurte, 1 colher de café, álcool, água.

Execução: deitar água no boião de iogurte até meio; deitar álcool na colher de café; deitar o álcool na água e misturar.

**Experiência C:**

Material: 1 frasco com colo estreito; 2 tampas iguais, álcool, água.

Execução: encher o frasco com colo estreito com água e marcar o nível; retirar do frasco uma tampa de água; encher a outra tampa com álcool e deitar no frasco; marcar o novo nível.

**Experiência D:**

Material: 1 frasco com colo estreito, 2 tampas iguais, sal, água.

Execução: encher o frasco com colo estreito com água e marcar o nível; retirar do frasco uma tampa com água; encher a outra tampa com sal e deitar no frasco; agitar e marcar o novo nível.

**2.2.5. Selecção dos alunos**

Os alunos foram seleccionados pelos professores respectivos com base em voluntariado e em média de idade, que foi iniciado do seguinte modo:

ano de escolaridade	4	5	6	7	8
idade média sugerida/ano	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5
ano de escolaridade	9	10	11	12	
idade média sugerida/ano	14,5	15,5	16,5	17,5	

Foi ainda sugerido que fossem seleccionados 6 alunos (3 rapazes e 3 raparigas).

**2.2.6. Alunos seleccionados**

O número de alunos seleccionados, a idade média, máxima e mínima (A — anos; M — meses) por ano de escolaridade estão indicados na tabela seguinte:

Ano de escolaridade	n.º de rapazes	n.º de raparigas	idade média	idade mínima	idade máxima
2	1	0	8A 0M		
3	2	0	8A 7,5M	8A 2M	9A 1M
4	4	4	9A 10M	9A 4M	10A 3M
5	5	3	10A 9M	10A 2M	11A 9M
6	3	4	11A 8M	11A 6M	12A 1M
7	3	3	12A 11M	11A 11M	13A 8M
8	2	3	13A 6,5M	13A 4M	13A 10M
9	3	1	14A 7M	14A 5M	14A 11M
10	0	4	15A 7M	15A 1M	16A 11M
11	7	6	16A 5M	16A 2M	16A 10M
12	3	3	17A 8M	17A 7M	17A 10M

total de alunos 33 32

**2.2.7. Transcrição de algumas das respostas dadas pelos alunos**

a) Nalgumas respostas foi usado o impessoal (ex.: deitou-se...) noutras foi usada uma expressão mais pessoal (ex.: a professora juntou...; ex.: juntámos...)

b) Nalgumas respostas não se verificou a distinção entre “descrição” e “interpretação” de experiências.

• C) *O álcool e a água misturados fica em quantidade maior do que só a água ou só álcool;*

D) *A água e o sal ficou em menor quantidade do que quando foi só com água;*

(sexo: M; ano: 5; idade: 10A 0M).

A) *No fim vimos que o sal desapareceu e a água ficou turva;*

B) *No fim a água ficou com um cheiro a álcool e também alcoolizada;*

C) *No fim a água não chegou ao traço marcado;*

D) *No fim a água não chegou ao traço e ficou turva.*

(sexo: M; ano: 7; idade: 13A 8M).

c) Confusão entre grandezas físicas, nomeadamente capacidade e quantidade:

- C) *A senhora depois meteu álcool para demonstrar que o álcool ocupa menos capacidade, etc.* (sexo: F; ano: 4; idade: 9A 8M).
- C) *Ao princípio pensei que se a quantidade de álcool fosse igual à água o volume era igual, mas não é porque o álcool ocupa menos volume do que a água.* (sexo: M; ano: 10; área: A, saúde; idade: 16A 10M).

d) Apresentação errada da noção de densidade, o que após a resposta relativa à interpretação da experiência D, fez com que fosse reformulada a resposta dada à questão C:

- C) *A mistura obtida não ficou com o mesmo volume porque o álcool é mais denso do que a água embora ocupem o mesmo volume da tampa o álcool era em menor quantidade do que a água.*  
D) *A mistura obtida não atingiu o volume anterior porque como a água é menos densa que o álcool tem maiores espaços entre as moléculas fazendo com que o álcool fique nesses espaços não atingindo portanto o mesmo volume;*  
C) *A mistura obtida não atinge o volume anterior porque o álcool é mais denso do que a água — esta tem maiores espaços entre as moléculas fazendo com que as gotinhas fiquem nesses espaços não atingindo portanto o mesmo volume.* (sexo: F; ano: 10; área: A, saúde; idade: 15A 1M).
- C) *O álcool sendo menos denso que a água vai ocupar um volume menor, isto é, no mesmo volume cabe maior quantidade de álcool. Esta diferença é interpretada devido à densidade do álcool ser inferior à da água ocupando a mesma quantidade de água e álcool volumes diferentes. O álcool vai fazer ligações com as moléculas da água.* (sexo: F; ano: 10; área: A, saúde; idade: 15A 1M).
- C) *O nível da mistura ficou mais baixo porque as partículas de álcool são menos densas que a água assim esta mistura vai ficar abaixo do nível marcado.* (sexo: M; ano: 9; idade: 14A 5M).

e) Utilização de explicações simplistas:

- C) *A água ficou a menos porque o álcool evaporou-se e por isso é que a água ficou abaixo do risco;*  
D) *A água ficou mais baixa porque o sal derreteu-se e depois ficou só o pó do sal, misturado com água.* (sexo: M; ano: 4; idade: 10A 1M).
- C) *Verifica-se uma diferença de níveis pois a água não reage consigo própria e quando se introduz o álcool algum reage e este não aumenta o volume; e outro álcool não reage e portanto o nível é inferior devido à 1.ª porção que reage. A solução tem tendência a evaporar devido ao álcool que não reagiu. O álcool acumula em cima por ser mais leve.* (sexo: M; ano: 12; idade: 17A 10M).
- C) *Eu acho que o álcool ficou mais abaixo porque o bocadinho que fica quando nós pomos nas feridas evapora-se;*  
D) *Eu acho que na segunda experiência quando a medida não foi a mesma foi porque o sal é pesado e então ficou no fundo do frasco enquanto a água é leve.* (sexo: F; ano: 4; idade: 10A 0M).
- C) *O nível da água com álcool não chegou ao traço pois parte do álcool evaporou-se antes de chegar à água;*

D) *A água não chegou ao traço pois o sal não ocupa tanto volume como a água.*

(sexo: M; ano: 7; idade: 12A 5M).

- D) *Quando se juntou uma tampa de sal a água subiu, porque o sal ocupa um determinado espaço mas a água não subiu ao risco, porque uma parte do sal foi dissolvida na água.* (sexo: M; ano: 11; área: A, saúde; idade: 16A 10M).
- D) *Ficou menos água porque meteram o sal e o sal engrossou a água e a água ficou a ser menos.* (sexo: F; ano: 4; idade: 9A 6M).
- C) *As moléculas de álcool são menos volumosas que as moléculas de água. São mais pequenas;*  
D) *As moléculas de sal são menos volumosas que as moléculas de água, são mais pequenas.* (sexo: M; ano: 11; área: A, saúde; idade: 16A 15M).

f) Explicação correcta, de acordo com o nível de conhecimentos dos alunos:

- A) *O sal dissolve-se porque ocupa o espaço entre as partículas da água;*  
B) *O álcool por ser líquido juntou-se às partículas da água ficando também o cheiro;*  
C) *O nível da água misturada com o álcool ficou mais baixo, que o outro nível porque o álcool ocupou os espaços das partículas da água;*  
D) *O nível da água com o sal ficou mais baixo porque dissolveu-se e ocupou o espaço entre as partículas da água.* (sexo: M; ano: 6; idade: 11A 9M).
- Descrições de observações:  
A) *O sal dissolveu-se e espalhou-se pela água em partículas.*  
Interpretação de observações:  
A) *Porque a água tem poder dissolvente e dissolveu o sal.* (sexo: M; ano: 5; idade: 10A 4M).
- C) *As moléculas de álcool foram ocupar o espaço vazio entre as moléculas de água isso explica o facto do nível ter descido;*  
D) *As moléculas de sal foram ocupar o espaço livre entre as moléculas da água, até ficar uma solução saturada, isso explica o facto de o nível ter descido.* (sexo: F; ano: 8; idade: 13A 7M).
- C) *Isto dá-se porque as moléculas de álcool foram ocupar os espaços existentes entre as moléculas de água não indo por isso ocupar o volume total que a água ocupava;*  
D) *Da mesma forma que na experiência anterior os iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  foram ocupar os espaços existentes entre as moléculas de água.* (sexo: M; ano: 12, 2 anos de quimicotecnia; idade: 17A 9M).
- D) *O que acontece agora é que o sal é mais pesado que a água. Logo além de ocupar os espaços entre as moléculas da água, quando estes já estão todos preenchidos, deposita-se no fundo.* (sexo: F; ano: 12; idade: 17M 7M).

g) Explicação em função das ligações que se estabelece, apenas foi referida a ligação iónica (experiência A e D), não tendo sido referida a ligação por pontes de hidrogénio (experiências B e C); ex:

- A) *O sal sendo uma substância iónica constituída por iões cloreto e iões sódio ao ser misturado com a água sofreu a dissolução. As moléculas da água sendo polares vão exercer uma atracção sobre os iões (pólo positivo-H sobre o ião cloreto e o pólo negati-*

vo-O sobre o ião sódio) resultando uma ligação forte que vai quebrar as ligações existentes entre os iões; B) O álcool misturou-se com a água (o que é observável a olho nú): ambos têm o mesmo aspecto (incolores), pois a água adquiriu um odor a álcool, em princípio este deve-se ter dissolvido ou talvez as suas moléculas formassem novas ligações com a água; D) O cloreto de sódio em contacto com a água sofreu o fenómeno de dissolução, isto é, quebram-se as ligações entre os iões fazendo-se novas ligações, entre iões e as moléculas da água. Devido ao facto da quantidade de cloreto de sódio ser muita a solução ficou saturada, dando-se a deposição de cloreto de sódio no fundo do frasco. Com a quantidade excessiva a água não pode fazer tantas ligações. (sexo: F; ano: 10; área: A, saúde; idade: 15A 1M).

### 2.3. Conclusões

#### 2.3.1. Selecção dos alunos

O facto de alguns dos alunos terem idades que se afastam um pouco da média inicialmente escolhida não parece ter trazido implicações ao estudo realizado.

#### 2.3.2. Posição afectiva em relação à Química

Algumas das respostas denotam uma compreensão do campo da Química, que reflecte de modo positivo a posição dos alunos relativamente à Química.

Relativamente à questão «O que gostaria de aprender nas aulas de Química?» poucos alunos referem questões de conteúdo e vários alunos referem aulas experimentais.

O facto de muitos alunos até ao 7.º ano de escolaridade não saberem o que é a Química (respondendo “não sei” se gostam de química e não respondendo à questão seguinte «o que gostaria de aprender nas aulas de Química») parece indicar que até à altura em que ensina formalmente Química — 8.º ano — os alunos não têm conhecimento do campo de existência desta ciência. O mesmo se poderá dizer para os alunos dos anos de escolaridade seguintes, que já estudaram Química, mas que nem pelo ensino formal ou por uma outra forma de aprendizagem paralela (livros, jornais, televisão) têm conhecimento do campo da Química.

#### 2.3.3. Respostas aos relatos sobre as experiências

Os relatos que os alunos fizeram das experiências foram, na maior parte dos casos apresentadas de um modo impessoal, embora nalguns casos referissem o sujeito da investigação ou as descrevessem como se eles próprios as estivessem a realizar (Nós deitámos...).

Nalguns casos não se nota distinção entre “descrição” e “interpretação”, em especial nos anos de escolaridade mais baixa, apesar de serem fornecidas folhas diferentes para relatarmos a descrição e a interpretação das observações.

É de notar que, nalguns casos se regista confusão entre grandezas físicas, nomeadamente capacidade e quantidade e que há uma apreensão errada da noção de densidade.

Em qualquer dos anos nota-se a utilização de “explicações” simplistas, que não se ajustam à interpretação das experiências.

Relativamente às explicações correctas, de acordo com o nível de escolaridade dos alunos, estas só aparecem

depois do 5.º ano de escolaridade, altura em que este tópico vem referido no programa. Para níveis mais elevados há, nalguns casos, o uso correcto da “teoria corpuscular da matéria”; e, para níveis terminais há referência ao modelo que sustenta a ligação iónica, mas não há referência ao modelo que sustenta a ligação por ponte de hidrogénio, que aparece referida com brevidade no programa de Química, mas aparece referida com frequência no programa de Biologia, que os alunos da área Saúde frequentam.

### Apêndices

Tabelas de resultados

(não incluídas neste relato)

### BIBLIOGRAFIA

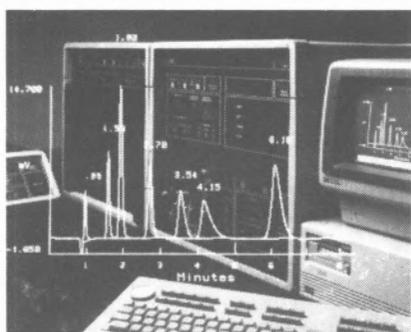
- Archenhold, W., Driver R., Orton, A. & Wood-Robinson, C., eds. (1979) *Cognitive development research in science and mathematics*. Proceedings of an international seminar. Leeds: The University of Leeds.
- Borrows, P. (1984). The Pimlico chemical trail. *The School Science Review*. 66 (235), 221-233.
- Carré, C. (1981). *Language, teaching and learning — 4. Science*. London: Ward Lock educational.
- Carré, C. & Head, J. (1974). *Through the eyes of the pupils: a collection of pupil's writing in science*. London: McGraw Hill.
- Cassels, J. & Johnstone, A. (1980). *Understanding of non-technical words in science*. London: The Royal Society.
- Cassels, J. & Johnstone, A. (1985). *Words that matter in science*. London: The Royal Society.
- Dawson, C. (1978). Pupil's difficulties: what can the teacher do. *Education in chemistry*. 15 (4), 120-121, 123.
- Department of Education and Science (1975). *A language for life*. The Bullock report. London: Her Majesty Stationary Office. in Carré, C. (1981).
- Dollan, T. & Clarke, P. (1979). Language in science lessons. *The School Science Review*. 61 (215), 342-349.
- Driver, R. (1981). Pupil's alternative frameworks in science. *European Journal of Science Education*. 3 (1), 93-101.
- Driver, R. (1983). *The pupil as a scientist?* Milton Keynes: The Open University Press.
- Erickson, G. (1981). Student beliefs about science concepts. Paper presented at a symposium.
- Gilbert, J. & Osborne, R. (1980). I understand but I don't get it. *The School Science Review*. 61 (210), 664-674.
- Johnstone, A. & Kellett, N. (1980). *European Journal of Science Education*. 2 (2), 175-181.
- Leite, C., Dias, O. & Pereira, R. (1983). *À descoberta da Terra — Ciências da Natureza, 5.º ano de escolaridade*. Porto: ASA.
- McClelland, J. (1984). Alternative frameworks: interpretation of evidence. *European Journal of Science Education*. 6 (1), 1-6.
- Nüssbaum, J. (1979). Towards the diagnosis by science teachers of pupil's misconceptions: an exercise with student teachers. in Archenhold, W. et al. 260-272.
- Osborne, R. (1980). A method for investigating concept understanding in science. *European Journal of Science Education*. 2 (3), 311-321.
- Osborne, R. & Bell, B. (1983). Science teaching and children's views for the world. *European Journal of Science Education*. 5 (1), 1-14.
- Osborne, R. & Cosgrave, M. (1983). Children's conceptions of the changes of state of water. *Journal of Research in Science Teaching*. 20 (9), 825-838.
- Page, E. (1971). The vocabulary of chemistry — a problem? Reading: unpublished M. Ed. thesis, Reading University. in Carré, C. (1981).
- Peralta, C. & Calhau, M. (1983). *Investigar e aprender — Ciências da Natureza, 5.º ano de escolaridade*. Porto: Porto Editora.
- Schmidt, H.-J. (1984). How pupils think — empirical studies on pupil's understanding of simple qualitative relationships in chemistry. *The School Science Review*. 66 (234), 156-162.
- Science Teacher Education Project. *Activities and experiments*. (1974). London: McGraw Hill.
- Sutton, C. (1980). Science, language and meaning. *The School Science Review*. 62 (218), 47-56.
- Sutton, C. (1980). The learner's prior knowledge: a critical review of technique for probing its organization. *European Journal of Science Education*. 2 (2), 107-120.
- ten Voorde, H. (1979). Education based on a new concept of teaching in chemistry. in Archenhold, W. et al. 310-320.
- Woods, G. (1984). Chemistry syntax. *The School Science Review*. 65 (233), 750-753.



DIAS DE SOUSA LDA

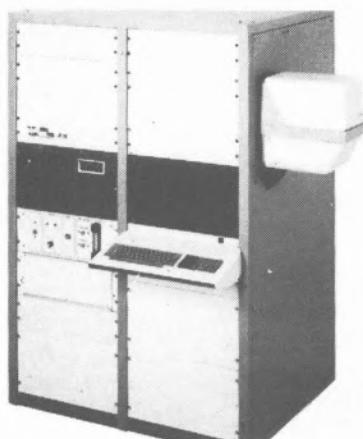
## INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



Cromatografia Iónica

**DIONEX**



Espectrometria de Emissão

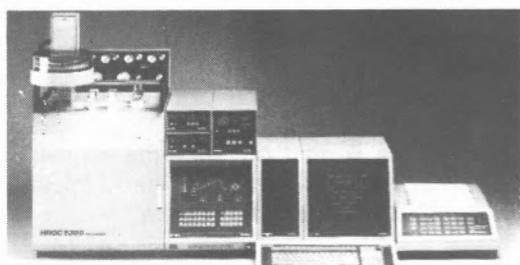


Espectrometria de Massa



Cromatografia HPLC

Integradores-Registadores computadorizados



Instrumentação Científica

**CARLO ERBA  
STRUMENTAZIONE**

Ao vosso serviço com Seriedade, Apoio Técnico e Analítico especializado, Enquadramento laboratorial.

**VISITE-NOS NA TECNOFIL (26 de Fevereiro a 2 de Março de 86)**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12, 1.º-D. — 2625 PÓVOA DE STA. IRIA — PORTUGAL  
TEL. (01) 2592316, 2592409 — TLX 43926 DISO P

# Identificação de versões privadas de conceitos de Química no ensino secundário

António Francisco C. Cachapuz  
Maria Gabriela Ribeiro <sup>a</sup>

## 1. Posição do problema

Um dos aspectos essenciais do estudo da Química no ensino secundário assenta na aprendizagem de conceitos, sendo uma das mais importantes tarefas do professor o planeamento curricular envolvendo esses conceitos.

Por outro lado, a aprendizagem de conceitos da Química é reconhecida como difícil quer por alunos (1) quer por professores (2). No dizer de Shayer: "Since the first act of Chemistry involves formal modelling, this science has a high "entrance fee"" (3).

Recentes estudos sobre a aprendizagem de conceitos em vários tópicos da Ciência — calor e temperatura (4), energia (5), natureza corpuscular da matéria (6) (7), luz, forma da terra (9), pressão (10), sugerem que os alunos usam para interpretar os fenómenos observados as mais variadas versões privadas (VP) (11), isto é, no sentido restrito, ideias intuitivas que o aluno possui antes de sujeito à instrução formal num dado domínio. Tais estudos sugerem ainda a existência de barreiras na aprendizagem quando a natureza abstracta da Ciência entra em conflito com essas versões privadas.

A nível pedagógico duas opções metodológicas limites podem ser tomadas no que respeita à articulação planeamento/existência de VP:

a) — ter em conta, no planeamento, as ideias pré-existentes do aluno considerando-o como construtor de sua aprendizagem, isto é, o aluno como sujeito das acções educativas, ou seja, uma pedagogia centrada na aprendizagem;

b) — considerar que o aluno não tem ideias, ou menosprezar essas ideias, sobre um assunto antes deste lhe ser ensinado, isto é, o aluno como objecto das acções educativas, ou seja, uma pedagogia centrada no ensino.

Tais posições limite reflectem, a nível pedagógico, diferentes demarcações epistemológicas relativamente à natureza do conhecimento:

— a primeira, uma visão "construtivista" do conhecimento: a realidade seria apercebida de forma pessoal pelo observador sendo essa percepção dependente das ideias pré-existentes de cada um;

— a segunda, uma visão "objectivista": a realidade surgiria como uma ordenação de "factos" objectivos, os quais estariam ao alcance de quaisquer observadores que agindo disciplinarmente os apreenderiam de modo idêntico (12).

A nível do planeamento curricular a adopção de uma pedagogia centrada na aprendizagem implica que as versões privadas dos alunos sobre um dado aspecto da Química sejam diagnosticadas e tomadas em conta **antes** do ensino das versões públicas de um dado conceito, isto é, aceites pela comunidade científica. A difi-

culdade de tal diagnóstico constitui um dos maiores óbices à adopção pelos professores de uma tal pedagogia. Na verdade, de um modo geral, os estudos de versões privadas de alunos utilizam a técnica de entrevista, reconhecidamente inadequada para ser usada por professores, no essencial pelo elevado tempo que o seu uso implica. Daqui deriva uma questão de grande importância, a saber: de que modo pode o professor, no seu dia a dia, identificar a existência de versões privadas, senão para todos os alunos, pelo menos para os que apresentem maiores dificuldades?

## 2. Objectivo

Identificação de versões privadas dos alunos sobre alguns conceitos de Química no ensino secundário, usando uma técnica capaz de poder ser utilizada pelo professor no seu dia a dia no contexto de uma avaliação diagnóstico/formativa.

Versão privada será aqui entendida no seu sentido lato, isto é, ideias reflectindo experiências anteriores à instrução formal (aspectos intuitivos) ou aprendizagem não adequada num dado contexto.

## 3. Metodologia

### 3.1. Técnica usada para a obtenção de versões privadas

Dado se ter excluído, desde logo, o uso de entrevistas, pelas razões referidas em 1, foi escolhida como compromisso a técnica de definições livres, T.D.L., frequentemente usada (13).

A T.D.L. consiste na análise de descrições escritas espontaneamente pelos alunos acerca de uma palavra-conceito proposta pelo investigador. Os alunos têm que compor a descrição nas suas próprias palavras e a descrição envolve cerca de cinco linhas.

Como hipótese de trabalho assumiu-se que as descrições obtidas utilizando esta técnica reflectiam de um modo substancial o conhecimento que naquele momento os alunos tinham sobre um dado conceito apresentado através da sua designação.

É uma técnica muito simples de administrar, não é necessário recorrer a métodos sofisticados de tratamento de dados e não necessita de preparação específica do professor. A principal desvantagem desta técnica reside na interpretação das descrições obtidas, devido à eventual dificuldade dos alunos descreverem as suas ideias, ao significado diferente que aluno e investigador podem atribuir às mesmas palavras e eventualmente à falta de clareza das próprias descrições.

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

### 3.2. Selecção de conceitos

Os conceitos seleccionados (suas designações) constam da tabela 1. No texto aparecem escritos em maiúsculas e por ordem alfabética.

Os critérios utilizados nesta selecção foram os seguintes:

- a) — a sua relevância nos programas de Química do ensino secundário desde o 8.º ano de escolaridade até ao 10.º;
- b) — fazerem também parte (alguns deles) dos programas de Ciências da Natureza do 5.º e 6.º anos de escolaridade;
- c) — alguns deles serem usados na linguagem do quotidiano mas tendo significado específico em Química;
- d) — possuírem um grau elevado de centralidade, isto é, serem importantes para a compreensão de outros conceitos da Química.

A selecção de conceitos foi validada por dois professores do ensino secundário e por dois professores do ensino preparatório, com mais de dez anos de experiência.

### 3.3. Amostra

A amostra utilizada consta da tabela 2. Com a utilização de alunos de diferentes anos pretendeu avaliar-se a eventual persistência/evolução das versões privadas. Todos os alunos inquiridos tinham já sido sujeitos ao ensino formal da Química ou Ciências da Natureza no ano que frequentavam.

Tabela 1 — *Conceitos e respectivas abreviaturas*

CONCEITO	ABREVIATURA
Ácido	A
Dissolução	D
Elemento	E
Evaporação	Ev
Gás	G
Mistura	Mi
Molécula	Mo
Pureza	P
Reacção Química	R
Solução	S

Tabela 2 — *Amostra utilizada*

ANO	6.º	8.º	10.º
Nível etário médio	12	14	16
Dimensão da amostra (n.º de alunos)	55	42	42

### 3.4. Organização da experiência

Foi realizado um estudo piloto em Março de 1984 e o estudo principal teve lugar em Maio/Junho de 1984. Foi construído um inquérito constituído por um livrete com doze páginas, tipo A4:

— capa: título e espaços a preencher pelos alunos, identificando a escola, ano de escolaridade, idade e a data da resposta;

— 1.ª folha: indicação do objectivo do inquérito e instruções do preenchimento;

— folhas seguintes: cada uma das folhas correspondia a um dos conceitos seleccionados pedindo-se em primeiro lugar aos alunos a descrição das ideias que tal palavra lhes sugeria, quando usada em Química.

Após este pedido de descrição alinhavam-se quatro questões no 6.º ano e cinco no 8.º ano a que os alunos

deveriam responder pela positiva ou negativa (ver quadros 1 e 2).

Quadro 1

*Página do livrete usado no estudo principal no 6.º ano para o conceito Ácido*

— Descreve as ideias que te sugere quando usada em Química, a palavra: ÁCIDO	
_____	
_____	
_____	
— Julgas que a descrição que acabaste de fazer seria considerada certa pelo teu professor?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>
— Tiveste alguma dificuldade em compreender a ideia que acima descreveste?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>
— Já tinhas ouvido falar dela fora da escola?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>
— Já tinhas ouvido falar dela numa aula?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>

Quadro 2

*Página do livrete usado no estudo principal no 8.º e 10.º anos para o conceito Ácido*

— Descreve as ideias que te sugere, quando usada em Química, a palavra: ÁCIDO	
_____	
_____	
_____	
— Julgas que a descrição que acabaste de fazer seria considerada certa pelo teu professor?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>
— Tiveste alguma dificuldade em compreender a ideia que acima descreveste?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>
— Já tinhas ouvido falar dela fora da escola?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>
— Já tinhas ouvido falar dela numa aula em anos anteriores?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>
— Já tinhas ouvido falar dela numa aula de Química, este ano?	
	SIM <input type="checkbox"/>
	NÃO <input type="checkbox"/>

A ordenação das folhas nos livretes fez-se aleatoriamente.

O inquérito foi administrado aos alunos pelo investigador em aulas normais (após ter obtido para tal efeito prévia autorização): no 6.º ano numa aula de Ciências

Tabela 3 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito **ÁCIDO**

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Descritiva	Ácido em termos descritivos.	faz fumo, roi, corroi, solve, azedo, amargo, arde, tóxico, áspero, perigoso, destroi, torna mole, faz efervescência, faz borbulhas, ferve, queima, sabor ácido, tira as forças, pura, forte, provoca alterações, picante, irrita a pele.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É um líquido efervescente.</li> <li>— Um produto que queima e é amargo.</li> <li>— Ácido é uma coisa que queima.</li> <li>— Sugere-me alguma coisa que arde na boca.</li> <li>— É um produto que arde.</li> <li>— É uma coisa que amarga.</li> <li>— É um produto tóxico.</li> <li>— É aquilo que roi.</li> <li>— É um produto que tem poderes para meter as coisas moles.</li> <li>— Eu entendo por uma coisa azeda quer faz certas coisas.</li> <li>— É uma coisa azeda e que arde e é uma substância que tira as forças nos produtos.</li> <li>— Ácido é a mesma coisa que áspero.</li> <li>— É uma coisa que fura.</li> <li>— É um produto tóxico e bastante perigoso dado que não se deve pôr a mão no ácido visto que este corroi.</li> <li>— Ácido é uma substância perigosa e muito forte.</li> <li>— É uma característica de alguns produtos que se tomarem contacto com outros provocam-lhes alterações.</li> <li>— É um líquido que ferve quando lhe é colocado um objecto.</li> <li>— Ácido é um líquido que quando irritado faz muito fumo.</li> <li>— É um líquido que irrita a pele.</li> <li>— É um líquido um pouco picante.</li> <li>— O ácido é uma substância de água mais outros produtos que tornam essa substância destruidora.</li> <li>— Um ácido é um material capaz de solver outros materiais reagindo com os mesmos.</li> <li>— Sugere-me uma coisa que arde que posto em algumas pedras faz borbulhas.</li> </ul>	69	51	30
2	Funcional	Ácido em termos de aplicações.	serve para experiências, aplicações várias.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É um produto químico que se usa para lavar certos instrumentos agrícolas e para fazer experiências.</li> <li>— É uma substância muito usada nas experiências e noutras coisas feitas em Química.</li> </ul>	18	9	0
3	Estado físico	Estado Físico.	líquido, água mais qualquer coisa.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É um líquido que é usado em química para fazer experiências.</li> <li>— É um líquido que contém impurezas.</li> <li>— O ácido é uma substância de água mais outros produtos que formam esta substância destruidora.</li> </ul>	28	17	10
4	Exemplos	Exemplos de ácido.	exemplos de ácido.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Ácido clorídrico.</li> <li>— Sumo de limão.</li> <li>— Ácido sulfúrico.</li> </ul>	8	11	13
5	Operacional	Ácido caracterizado pelo pH ou reconhecido por um indicador.	Ph, escalas, reconhecido por indicador.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma substância que tem o pH &lt; 7.</li> <li>— É uma substância que é reconhecida por um identificador.</li> <li>— É um elemento que tem características ácidas e essas características encontram-se numa escala de 0 a 7.</li> </ul>	0	26	43
6	Reacção	Ácido em termos de material capaz de reagir.	reage, reactivo, reagente, dá reacção.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Produto altamente reagente.</li> <li>— É um elemento muito reactivo.</li> <li>— É um composto que reage com outro material.</li> </ul>	0	14	20
7	Microscópica	Interpretação microscópica.	iões $H_3O^+$ , na sua constituição entra o hidrogénio.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Mistura química em que cada molécula tem depois de formada o ião <math>H_3O^+</math>.</li> <li>— Composto com pH &lt; 7. Na sua constituição tem hidrogénio.</li> </ul>	0	0	10
8	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— É um composto com características ácidas.</li> <li>— Grau de acidez elevado.</li> <li>— Composto químico com características próprias.</li> <li>— Substância que pode resultar de uma ligação.</li> <li>— É um fenómeno de formação química.</li> <li>— Solução alcalina.</li> <li>— Produto químico.</li> <li>— O produto para ser ácido tem que ter química.</li> <li>— Acho que o ácido é um conjunto de produtos químicos.</li> <li>— Ácido é um produto.</li> <li>— A palavra ácido é uma palavra de que eu já ouvi falar muito na aula de Ciências da Natureza. Eu não tenho bem a certeza mas a palavra ácido vem de outra e até se tiram várias conclusões.</li> </ul>	12	11	20

Tabela 4 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o Conceito DISSOLUÇÃO

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Desaparecimento	Dissolução em termos de algo que se desfaz, derrete, desaparece.	desfazer, derreter, desaparecer.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É qualquer coisa que se desfaz.</li> <li>— É derreter qualquer coisa.</li> <li>— Esta palavra a mim sugere-me que se dissolve um produto líquido qualquer este dissolve é fazer diluir o produto num líquido até este desaparecer à vista desarmada.</li> </ul>	22	3	9
2	Ação associada	Dissolução em termos de algo não especificado.	se dissolve, dissolve alguma coisa, algo dissolvido, substância solúvel noutra.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Sugere-me que quer dizer que aquele produto se dissolve.</li> <li>— É quando se está a dissolver qualquer coisa.</li> <li>— É uma coisa dissolvida.</li> <li>— É dissolver qualquer coisa noutra.</li> <li>— É quando alguma coisa se põe na água e dissolve.</li> <li>— É para mim uma coisa que dissolve em água ou em outras coisas.</li> <li>— Portanto dissolução é a dissolução de certas substâncias.</li> <li>— Dissolução é dissolver uma substância noutra.</li> <li>— Quando se dissolve uma substância sólida num líquido, constitui uma dissolução.</li> <li>— É quando se põe alguma substância dissolúvel na água ou em qualquer líquido e se dissolve. Dissolução de qualquer coisa.</li> <li>— É uma substância que é solúvel noutra.</li> <li>— Dissolução é o nome dado quando um elemento se dissolve num líquido.</li> </ul>	54	39	24
3	Exemplos	Situações especificadas de dissolução.	exemplos de dissolução.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É o açúcar dissolvido em água.</li> <li>— Por exemplo quando pomos sal ou açúcar na água ele dissolve-se. Chama-se isso dissolução.</li> <li>— Sugere-me um torrão de açúcar que se dilui na água ou no café.</li> </ul>	14	12	9
4	Mistura	Dissolução como uma mistura de substâncias.	mistura, substâncias juntas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É alguma mistura.</li> <li>— É qualquer coisa que se juntou, duas substâncias juntas é uma dissolução.</li> <li>— Mistura de duas substâncias, geralmente sólido numa substância geralmente líquida.</li> <li>— É a mistura de dois líquidos que podem ser de cor diferente, mas têm que ter certas características comuns para se dissolverem.</li> </ul>	3	15	27
5	Reacção	Para haver dissolução é necessário haver reacção.	reage, reacção.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Acho que a dissolução é uma reacção química.</li> <li>— É o acto de provocar uma reacção entre um líquido e um sólido com propriedades cristalinas. Transforma o solvente e o cristal num só composto. Pode ser uma reacção endotérmica, espontânea ou provocada por simples agitação.</li> <li>— Qualquer substância que reage na presença de outra, isto é, uma substância que consegue dissolver.</li> </ul>	3	0	9
6	Microscópica	Interpretação microscópica.	partículas, moléculas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É a palavra que indica uma transformação de uma substância em partículas mais pequenas.</li> <li>— Sugere-me a desintegração das moléculas de uma substância quando é colocada num recipiente com água.</li> <li>— É quando um sólido se dissolve na água, isto é, as suas partículas vão-se misturar com as da água ocupando os espaços vazios que nela existem.</li> </ul>	3	12	12
7	Líquido	É feita num líquido ou na água.	feita num líquido ou na água.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É quando um determinado elemento é diluído em água até não restarem restos sólidos.</li> <li>— É a passagem de um material sólido para um material líquido.</li> </ul>	16	36	55
8	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— Separação de dois compostos.</li> <li>— De uma solução separar os seus elementos.</li> <li>— Solução de soluções.</li> <li>— É quando um produto sólido se transforma em líquido dá-se um dissolução.</li> <li>— É uma propriedade de alguns corpos.</li> <li>— Dissolução é a transformação de dois produtos.</li> <li>— É uma pessoa que está desiludida.</li> <li>— É qualquer propriedade que se dissolve.</li> </ul>	16	21	12

Tabela 5 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito **ELEMENTO**

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Conjuntos	Elemento como componente individualizado referido ou não a um conjunto, num contexto não químico.	pessoas ou objectos quer em termos individualizantes quer como componentes de um conjunto, num contexto não químico.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— A muitas coisas como por exemplo um conjunto de bonecas, boneca é um elemento, elemento exige-me uma coisa que esteja num conjunto ou numa rocha.</li> <li>— Eu penso que um elemento pode ser um objecto ou uma pessoa de conjuntos.</li> <li>— É quando uma pessoa ou elemento pertence a uma equipa por exemplo.</li> <li>— É uma coisa que é necessária a outros e que nós dizemos que temos que arranjar um elemento para qualquer coisa.</li> <li>— Elemento é um objecto.</li> <li>— Sugere-me um equipa de futebol que tem todos os seus elementos.</li> <li>— É uma coisa, um objecto de qualquer coisa maior.</li> <li>— É um objecto sozinho.</li> <li>— Quer dizer que é uma pessoa qualquer, objecto, etc., individual.</li> <li>— Se tivesse um grupo de pessoas cada pessoa era um elemento desse grupo.</li> </ul>	85	18	5
2	Componente	Elemento como um componente de uma substância.	componente de uma substância, parte de uma substância, constituinte de uma substância.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Para mim elemento é um componente de uma substância qualquer.</li> <li>— Sugere-me que faz parte de uma substância sendo o elemento um dos seus constituintes.</li> <li>— Substância que se pode juntar a outra para formar um composto.</li> </ul>	0	12	10
3	Pureza	Elemento como o único componente de uma substância, como sendo uma substância pura.	puro, não misturado, só um componente, substância simples, substância elementar, substância só com um elemento.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma substância que é constituída só por um elemento.</li> <li>— Elemento é uma substância que é formada só por componente.</li> <li>— É uma substância que é pura.</li> <li>— Elemento é um material que não está misturado com outro.</li> <li>— Substâncias simples.</li> <li>— Substância elementar em que cada uma tem um conjunto de características que a definem.</li> </ul>	0	38	18
4	Tabela Periódica	Elemento referido à tabela periódica.	tabela periódica.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É um quimico do qual podemos ver as suas características na tabela periódica.</li> <li>— São as substâncias que constituem a tabela periódica.</li> <li>— Elemento lembra-me logo a tabela periódica que é formada por elementos químicos.</li> <li>— É uma substância que existe na natureza em estado sólido, líquido ou gasoso. São os elementos que constituem a tabela periódica e vêm seguindo uma determinada ordem.</li> </ul>	0	0	36
5	Microscópica	Interpretação microscópica.	átomos, moléculas, protões, electrões, neutrões.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Substância composta de átomos com um número de protões iguais uns aos outros.</li> <li>— É uma substância que é composta por várias moléculas iguais.</li> <li>— Elemento é uma substância diatómica usada na Química.</li> <li>— É uma substância química composta por electrões, neutrões e protões. Possui propriedades químicas.</li> <li>— Elemento é um átomo, ou seja uma partícula minúscula não visual a olho nu.</li> <li>— Conjunto de átomos iguais que formam uma substância.</li> <li>— Substância com as moléculas todas iguais (compostas por átomos iguais).</li> </ul>	0	18	44
6	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— Elemento é uma substância existente na natureza ou sintético (se for feito em laboratório) e que tem as suas características próprias.</li> <li>— Elemento tem como base algo que se usa em processo.</li> <li>— Elemento é como uma substância que irá dar reacção a elementos todos juntos.</li> <li>— É uma solução.</li> <li>— A química é um elemento que pode entrar em muitos produtos.</li> <li>— É uma coisa que é descrita como um elemento.</li> </ul>	15	21	10

Tabela 6 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito *EVAPORAÇÃO*

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Acção associada	Evaporação como algo que evapora sem qualquer outra explicação.	alguma coisa que se evapora.	— É quando uma coisa se evapora. — A água evapora.	16	12	7
2	Descritiva	Evaporação em termos descritivos.	desaparece, vai para a atmosfera, dá fumo, liberta gases, passa a vapor, água que forma nuvens, vai para o ar, ferve, forma bolhas.	—É quando se dá um fumo. — É quando um líquido vai para a atmosfera. — É quando a água dos mares, poços, rios, poças de água vai para as nuvens. — É uma coisa que evapora, que desaparece e que nós não conseguimos ver ela a evaporar-se. Há muitos tipos de evaporação e todos diferentes que têm cada um o seu papel a desenvolver. — É água que sobe para o ar. — É água que se transforma em vapor. — É a água quando está a ferver muito. — Uma evaporação é um facto que pode ser observado visualmente (ou através de outros processos) e que consiste na libertação de gases (no estado gasoso). — São bolhas de água quase microscópicas, é um produto tão leve que sobe. Desaparece.	42	36	24
3	Mudança de estado	Evaporação em termos de mudança de estado.	passagem do estado líquido ao estado gasoso, mudança de estado, passagem de sólido a líquido, passagem ao estado gasoso, transformação do estado líquido no estado gasoso.	— É uma mudança de estado. — Uma passagem do estado líquido ao estado gasoso. — É a transformação de um líquido para o estado gasoso. — É a passagem de um corpo sólido a líquido. — É a passagem de certos elementos ao estado gasoso.	26	52	61
4	Microscópicas.	Interpretação microscópica.	átomos, partículas.	— Evaporação é as partículas que se dividem muito e o peso é muito baixo e elas sobem. — Afastamento dos átomos de um líquido que se vai tornar num gás e que sobe para a atmosfera formando nuvens. — Com o calor as partículas vão-se desprendendo umas das outras.	0	7	0
5	Energia	Energia ou calor são associadas a evaporação.	calor, energia, aquecimento, aumento de temperatura, ferver, ao lume, ao sol.	— A evaporação dá-se geralmente pelo calor. — Sugere-me a passagem de uma substância líquida para gasosa quando se fornece calor a essa mesma substância. — Passagem de um corpo do estado líquido ao estado gasoso, através da elevação da temperatura desse corpo. — É quando um líquido se evapora quando está ao sol. — É a transformação do estado líquido para o estado gasoso ganhando energia. — É quando um corpo passa do estado líquido ao estado gasoso aquecendo água. — Água quando está a ferver. — É quando um corpo desaparece como a água quando está ao lume.	18	26	45
6	Processo	Evaporação como um processo de separação de materiais.	separação, processo de obtenção de uma substância.	— É um processo químico usado na química para obtenção de uma substância. — É um processo físico de separação de materiais.	0	10	2
7	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		— Acho que a evaporação é uma reacção química. — É um estado físico. — É o vapor que se evapora. — É a propriedade de alguns compostos. — Os líquidos evaporam-se condensando-se. — É a absorção de qualquer composto por uma determinada fonte.	16	5	10

Tabela 7 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito GÁS

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Descritiva	Gás em termos descritivos.	arde, é inflamável, faz lume, é tóxico, explode, é transparente, perigoso, mata, causa prejuízos, causa coisas más, não se vê.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Produto transparente.</li> <li>— Quer dizer que é qualquer coisa tóxica.</li> <li>— Porque o gás tem que ter uma certa quantidade de química para poder fazer lume.</li> <li>— É um produto que se guarda em recipientes fechados e que arde.</li> <li>— Intoxica, mata.</li> <li>— É um produto que quando se faz lume perto dele faz fogo.</li> <li>— Produto inflamável.</li> <li>— É uma substância explosiva.</li> <li>— É um vapor que provoca muitas coisas más.</li> <li>— O gás é pouco gasto porque às vezes dá muitos prejuízos.</li> <li>— Substância gasosa com ou sem cheiro que se movimenta no ar sem se ver.</li> </ul>	55	39	21
2	Estado físico	Estado físico.	gasoso, líquido, fumo, vapor.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Sugere-me que é um tipo de vapor.</li> <li>— Gás é um líquido que há no ar.</li> <li>— Gás é um tipo de um fumo que quando se lhe põe um fósforo ao pé explode.</li> <li>— Solução gasosa.</li> <li>— É um elemento no estado gasoso.</li> </ul>	20	53	54
3	Funcional	Aplicações de gás no dia a dia.	para cozinhar, para fogões, para aquecer, para garrafas de gás, usado como combustível.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Gás é uma botija com gás que nós utilizamos para fazer a comida, para aquecer, etc.</li> <li>— Dá-me a ideia do gás que utilizamos nas cozinhas para fazer o comer.</li> <li>— Gás é utilizado pelos homens para se fazer a comida.</li> <li>— Serve para acender os fogões.</li> <li>— Gás como por exemplo uma garrafa de gás.</li> <li>— Eu penso que gás é um produto para aquecer a água e não só.</li> </ul>	43	11	5
4	Exemplos	Exemplos de gás.	exemplos de gás.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Gás é o ar que nós precisamos para viver.</li> <li>— Vapor, oxigénio, dióxido de carbono, etc.</li> <li>— Gás pode ser o último elemento da tabela periódica designado gás raro.</li> <li>— É um elemento que pertence ao VIII grupo da tabela periódica e é inerte (não reage) os gases são elementos que possuem grande estabilidade.</li> </ul>	4	14	26
5	Produto de reacção	Produto de uma reacção.	produto de reacção ou libertado numa reacção.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Gás é o resultado de uma reacção química em que se liberta o produto da reacção.</li> <li>— Ao fazermos certas reacções com certos elementos vemos que libertam gases.</li> </ul>	0	3	21
6	Microscópica	Interpretação microscópica.	átomo, molécula, partícula.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Átomos mais livres que em líquidos e sólidos.</li> <li>— É uma substância que é um conjunto de partículas mas que se encontram todas bastante afastadas umas das outras, existe espaço nas partículas.</li> <li>— É uma mistura de várias moléculas.</li> <li>— Conjunto de moléculas com ligações muito fracas entre os átomos.</li> </ul>	0	19	15
7	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma substância que tem peso, ocupa espaço e tem forma variável.</li> <li>— Substância em que as características mais importantes é a de ferver.</li> <li>— Substância diatómica (salvo os gases raros).</li> <li>— É um fenómeno que é feito por formações químicas.</li> <li>— Acho que foram os químicos que inventaram o gás.</li> <li>— É um gás que serve para várias coisas, também há vários gases.</li> </ul>	4	6	8

Tabela 8 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito **MISTURA**

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Junção	Mistura como resultado de misturar, juntar, adicionar, etc.	juntar, adicionar, misturar, mexer, caldear, aglomeração, conjunto, contacto, combinação.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Quer dizer que é muitas coisas juntas caldeadas.</li> <li>— Quando se mistura produtos uns com os outros é misturar.</li> <li>— É a junção de vários produtos.</li> <li>— Sugere-me a mistura de duas coisas ou mais.</li> <li>— Caldeação de várias coisas.</li> <li>— Mistura quer dizer misturar uma coisa com outra.</li> <li>— É juntar dois produtos um ao outro.</li> <li>— É quando são adicionadas várias substâncias umas às outras aí temos uma mistura.</li> <li>— É quando duas substâncias se contactam formam uma mistura.</li> <li>— É o conjunto de substâncias diferentes dizemos que estamos a fazer uma mistura.</li> <li>— É a combinação de substâncias diferentes é o verbo misturar.</li> <li>— É quando há uma aglomeração de vários elementos num e mesmo recipiente.</li> </ul>	81	73	60
2	Exemplos	Exemplos de mistura.	exemplos de mistura.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Por ex.: os meus pais dizem assim vamos misturar o adubo.</li> <li>— Café com leite.</li> <li>— Por exemplo mistura de gasolina.</li> <li>— Mistura de álcool com água.</li> <li>— Exemplo: laranjada com gasosa, pito com arroz, isto são misturas.</li> <li>— Sugere-me a ideia de alguém que faz uma mistura de bebida e apanha uma tremenda piela.</li> </ul>	23	15	5
3	Composto	Mistura como um composto.	composto, substância composta.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma substância que é composta por mais que um elemento.</li> <li>— Composto conseguido através de dois ou mais elementos.</li> <li>— É a junção de vários elementos que darão um composto.</li> <li>— Composto conseguido através de dois ou mais elementos.</li> </ul>	0	5	19
4	Solução	Mistura como uma solução.	solução, dissolução.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Solução de elementos.</li> <li>— Substância não pura solução de várias substâncias.</li> <li>— A dissolução de dois ou vários elementos diferentes entre si.</li> </ul>	1	10	7
5	Microscópica	Interpretação microscópica.	átomos, moléculas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Mistura é um conjunto de átomos de espécies diferentes.</li> <li>— São vários tipos de átomos juntos. Átomos que são diferentes entre si e que formam moléculas diferentes das anteriores.</li> <li>— Conjunto de moléculas misturadas de vários elementos químicos.</li> <li>— Substâncias constituídas por átomos de vários elementos diferentes. As moléculas não podem ter na sua constituição átomos iguais pois deixam de ser uma mistura.</li> </ul>	0	2	21
6	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— Mistura pode ser homogénea ou heterogénea conforme o seu aspecto.</li> <li>— Processo de obtenção de dois materiais ex.: líquido com sólido gasoso com sólido gasoso com líquido.</li> <li>— Eu acho que a química é todo um conjunto de misturas.</li> <li>— Porque a certos produtos que tem uma percentagem de química.</li> <li>— A palavras "mistura" talvez seja o recolher de vários dados que se dão ao longo de cada dia nas aulas de Química. Talvez seja uma palavra usada que os professores de "Química" a usem para nós compreendermos melhor.</li> <li>— Uma mistura de elementos dá um produto com as características de ambos os elementos empregues.</li> </ul>	6	10	7

Tabela 9 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito MOLÉCULA

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Tamanho	Molécula em termos de algo pequeno.	micróbio, bicho pequeno, célula, coisa pequena, corpo pequeno, minúsculo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É um corpo muito pequenino.</li> <li>— Acho que é uma coisa pequena.</li> <li>— É um elemento minúsculo que só pode ver-se em certos microscópios.</li> <li>— É uma célula.</li> <li>— Molécula é um micróbio que é preciso para a nossa sobrevivência.</li> <li>— Molécula é um bicho muito pequenino que quase não se vê.</li> </ul>	25	3	0
2	Mobilidade	Molécula em termos de algo móvel.	movem-se, deslocam-se, mexem-se, afastam-se, apertam-se, atraem-se, contraem-se, dilatam, unem.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma coisa que se move quando a gente lhe mexe.</li> <li>— Molécula é um elemento de contracção e dilatação, dizendo melhor é uma substância que sendo aquecida dilata, mas depois de fria contrai-se outra vez, ficando na mesma forma como dantes.</li> <li>— É uma coisa que se mexe.</li> <li>— Elementos que unem umas coisas às outras e que podem estar todas juntas e podem estar soltas.</li> </ul>	21	0	0
3	Componente	Molécula como fazendo parte de um material ou de um corpo.	componente, elemento de, parte de, aparece em corpos, um ser de um corpo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— São alguns componentes de alguns corpos.</li> <li>— Elemento de um corpo.</li> <li>— A palavra molécula sugere-me uma coisa que faz parte de um material.</li> <li>— É uma substância que aparece em vários corpos.</li> <li>— Sugere-me um ser qualquer de um corpo.</li> </ul>	13	6	0
4	Partícula	Molécula em termos de partícula ou átomo sem surgir a ideia de formação de conjuntos ou de ligação.	partícula.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma partícula.</li> <li>— É uma partícula de água ou no estado sólido ou no líquido ou no gasoso.</li> <li>— É a mais pequena partícula que se pode obter com as mesmas características.</li> <li>— Molécula para mim sugere-me que molécula é uma partícula invisível e que talvez inventada pelos químicos para resolver alguns problemas.</li> <li>— Partícula mais pequena em que um corpo se pode dividir.</li> </ul>	17	25	11
5	Conjunto de partículas	Molécula em termos de conjunto de átomos ou partículas se surgir a ideia de ligação.	conjunto de átomos ou partículas, formada ou constituída por átomos ou partículas, agrupamento, agregado ou junção de átomos ou partículas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É um conjunto de partículas.</li> <li>— É um conjunto de átomos de uma substância.</li> <li>— É a junção de vários átomos.</li> <li>— É a parte mais pequena de uma substância que contém todas as propriedades dessa substância e que é formada por átomos.</li> <li>— Molécula é um conjunto formado por vários átomos que podem ser átomos do mesmo elemento ou de elementos diferentes.</li> <li>— É um conjunto de átomos da mesma espécie.</li> <li>— Vários átomos agregados.</li> <li>— Agrupamento de átomos no estado de mínima energia.</li> </ul>	0	50	62
6	Ligação	Moléculas em termos de conjunto de átomos ou partículas ligadas.	átomos ou partículas ligadas, ligação.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Molécula é um conjunto de átomos ligados diferentes.</li> <li>— É um conjunto de átomos ligados.</li> <li>— É formada por átomos que podem ser do mesmo elemento ou de elementos diferentes, formando uma ligação que se torna mais estável que um átomo isolado.</li> <li>— Ligação entre átomos iguais ou diferentes através de ligação química.</li> </ul>	0	8	16
7	Exemplos	Exemplos de molécula.	exemplos de molécula.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— São as moléculas de água.</li> <li>— A ideia que me ocorre é que a palavra molécula é utilizada para dizer uma molécula de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, etc.</li> <li>— Molécula é por exemplo um elemento químico O<sub>2</sub>, se for escrito dessa maneira O<sub>2</sub> é uma molécula de oxigénio, mas se for 2O<sub>2</sub> são duas moléculas de oxigénio.</li> </ul>	2	8	3
8	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma coisa que tem todos os estados da matéria.</li> <li>— Molécula é uma reacção química que se dá nos corpos.</li> <li>— Talvez seja uma propriedade de força de um corpo.</li> <li>— Composto químico entre dois elementos.</li> <li>— Estudo das moléculas.</li> <li>— Talvez uma molécula seja um bocadinho da química.</li> <li>— Sugere-me um corpo.</li> <li>— Estudo das moléculas.</li> </ul>	23	6	8

Tabela 10 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito PUREZA

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Adjectivo associado	Pureza em termos de algo puro sem qualquer outra explicação.	pura (exclusivamente).	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma coisa que é pura.</li> <li>— É quando algumas coisas estão puras diz-se que é uma autêntica pureza.</li> <li>— Coisa pura.</li> </ul>	28	13	6
2	Sem sujidade	Pureza como material em boas condições, sem sujidade.	limpa, boa, límpida, sem micróbios, não poluída, sem sujidade, em boas condições, bom para a saúde, sem pó, sem impurezas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Pureza é uma coisa quando está limpa e purificada dos micróbios chama-se pureza.</li> <li>— Que é uma coisa pura e não está poluída.</li> <li>— Uma coisa que se pode utilizar porque está em boas condições.</li> <li>— É qualquer coisa que não está poluída e está boa.</li> <li>— É uma coisa pura, sem distúrbios, sem sujidade, sem poluição.</li> <li>— É uma coisa que está pura não tem qualquer pó, etc.</li> <li>— Coisa pura sem impurezas.</li> <li>— Uma coisa que é pura, limpa, saudável.</li> <li>— Higiene, limpeza, sem micróbios.</li> <li>— Pureza é algo que é puro sem impurezas é límpido puro.</li> </ul>	53	37	14
3	Exemplos	Exemplos de pureza.	exemplos de pureza. pureza.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Ar puro tem pureza.</li> <li>— Natureza.</li> <li>— Água vinda da nascente.</li> <li>— Açúcar quando sai da cana.</li> <li>— Água quimicamente pura é a que tem como fórmula H<sub>2</sub>O. Existem outras águas que para além destes têm outros elementos.</li> </ul>	9	8	3
4	Componente único	Pureza como material sem mistura, não misturado com outro.	sem mistura, só um componente, não tem mais elementos, só uma substância, substância não combinada com outra, não tem outro material.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Pureza é por exemplo quando uma substância não mistura.</li> <li>— Indica qualquer material que é puro ou seja material que não tem mais elementos.</li> <li>— É o ponto que as substâncias são puras. Só existe essa substância.</li> <li>— Pureza é um elemento que não possui outras substâncias.</li> <li>— Elemento homogéneo composto pela mesma substância em toda a sua extensão.</li> <li>— Pureza sugere pura, uma substância que não está combinada com outra substância.</li> </ul>	0	37	57
5	Microscópica	Interpretação microscópica.	átomos, moléculas, partículas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Significa que uma molécula pura só é constituída por vários átomos da mesma espécie.</li> <li>— É substância que só tem átomos do mesmo tipo.</li> <li>— Substância composta por um só tipo de moléculas.</li> <li>— Conjunto de átomos, mas da mesma espécie.</li> <li>— É uma substância química formada por moléculas de átomos iguais.</li> </ul>	0	8	31
6	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— É a característica que caracteriza qualquer substância.</li> <li>— Propriedade que as substâncias podem possuir.</li> <li>— Pureza é usada quanto ao estado de purificação de um produto qualquer.</li> <li>— Uma substância é considerada pura por um critério de pureza.</li> <li>— Pureza é uma substância filtrada.</li> <li>— Pode-se ver a pureza de uma substância através do seu ponto de ebulição e de fusão e através do cromatograma.</li> <li>— Pureza é a pureza dos sólidos.</li> <li>— Para mim a palavra pureza talvez seja uma palavra que vem doutra, mas essa outra talvez seja de pobreza.</li> <li>— É uma coisa que não tem defeito.</li> <li>— A palavras pureza não tem química porque a química tirava já essa palavra.</li> </ul>	19	18	14

Tabela 11 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito REACÇÃO QUÍMICA

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Acção associada	Reacção química em termos de algo que reage ou que se passa numa experiência sem qualquer outra explicação.	reage, dá reacção, o que acontece numa experiência, o que se dá com produtos químicos, o que resulta de junção ou mistura de produtos químicos (sem outra explicação).	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Quando se executa a mistura de vários elementos químicos, proporcionam uma reacção.</li> <li>— É quando se dá a reacção de produtos químicos.</li> <li>— É quando um produto reage algum tempo.</li> <li>— Dá-se quando dois produtos de substâncias diferentes reagem.</li> <li>— É uma reacção em que entram produtos químicos.</li> <li>— É quando dois ou mais elementos ao se misturarem se verifica uma reacção.</li> <li>— Aquilo que se dá a um tempo com produtos químicos.</li> <li>— É o que acontece numa experiência em química.</li> </ul>	57	36	43
2	Descritiva	Reacção química em termos descritivos.	faz efervescência, alterações nos materiais, libertação de gases, aumento de temperatura, borbulhas, deitar fumo, há transformação da matéria.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Quando se juntam duas substâncias diferentes há reacção se houver libertação de gases ou aumenta a temperatura.</li> <li>— Reacção que teve uma mistura num copo a borbulhar ou a deitar fumo.</li> <li>— Contacto entre várias substâncias. Efervescência.</li> <li>— Uma reacção química é uma reacção entre dois corpos em que há transformação da matéria.</li> <li>— Alteração de uma substância quando misturada com outra.</li> <li>— É o transformado de duas ou mais substâncias, é quando juntando diferentes produtos existem alterações.</li> <li>— Bum, bum, bum.</li> </ul>	13	23	13
3	Exemplos	Situações especificadas de reacção química.	exemplos de reacção química.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Quando pomos água ao lume passado algum tempo a água começa a ferver e a deitar por fora.</li> <li>— <math>Mg + O \rightarrow MgO</math>.</li> <li>— Sugere-me um vulcão a rebentar, como por exemplo quando sai a lava.</li> <li>— Eu penso que uma reacção química é por exemplo quando uma pessoa põe um ácido qualquer na roupa e por vezes fura a roupa.</li> </ul>	17	3	3
4	Microscópica.	Interpretação microscópica.	moléculas, átomos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É uma reacção que há quando entram em contacto vários átomos diferentes.</li> <li>— É quando dois elementos reagem uns com os outros e essa reacção consiste na troca de moléculas e átomos entre os dois elementos.</li> </ul>	0	3	13
5	Energia	Energia associada a reacção química.	endotérmica, exotérmica, energia, endoenergética, exoenergética.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— As reacções químicas podem ser endotérmicas ou exotérmicas.</li> <li>— Reacção química é a libertação ou captação de energia quando se juntam elementos diferentes diferentes. É então exotérmica quando liberta energia e endotérmica quando capta energia.</li> </ul>	0	3	18
6	Origina uma substância nova	Reacção química em termos de formação de uma substância nova.	dá uma substância nova, dá outras substâncias, transformam num produto diferente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É quando duas substâncias entram em contacto uma com a outra dando origem a uma nova substância.</li> <li>— É quando duas substâncias juntas em reacção formam outro produto diferente dos primeiros.</li> <li>— É quando no contacto de duas substâncias a reacção dá outra substância.</li> </ul>	0	36	25
7	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— É quando entre várias substâncias existe como que uma "guerra" quando o ambiente em que essas substâncias se situam, se proporciona para tal.</li> <li>— É o movimento (acção) realizada na mistura de compostos químicos.</li> <li>— Ciência que estuda os corpos.</li> <li>— Acho que reacção química é uma coisa que se move por si própria.</li> <li>— É uma coisa transformada pelo homem.</li> <li>— Reacção química é tudo o que resulta de outras reacções.</li> </ul>	20	5	5

Tabela 12 — Distribuição das descrições dos alunos pelas categorias formadas para o conceito **SOLUÇÃO**

N.º	NOME DA CATEGORIA	DEFINIÇÃO DA CATEGORIA (Aspectos referidos)	EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO: qualquer descrição referindo-se a	EXEMPLOS DE DESCRIÇÃO	% DE DESCRIÇÕES		
					6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
1	Resposta	Solução como resultado, resposta ou solução de um problema.	resultado, resposta, solução de um problema.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É quando se encontra a resposta para um problema.</li> <li>— É a resolução de um enigma de qualquer coisa de um problema, etc.</li> <li>— É uma resposta que nós achamos para uma pergunta que nos custa responder e depois encontramos a resposta e dizemos que já temos a solução.</li> <li>— É o resultado de um passatempo.</li> <li>— É o resultado de um problema.</li> <li>— É a resposta a alguma coisa que não sabíamos.</li> <li>— É a hipótese que resolve o problema.</li> </ul>	77	10	3
2	Resultado de uma experiência	Solução como o resultado ou o que se obtém de uma experiência.	resultado de uma experiência, o que se obtém de experiência.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Resultado de uma experiência qualquer.</li> <li>— Algo que se obteve de experiências com substâncias.</li> </ul>	10	23	13
3	Mistura	Solução como uma mistura de materiais.	mistura.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Mistura de vários produtos.</li> <li>— Sugere-me a mistura de duas substâncias (geralmente líquidos + sólidos) que formam uma solução líquida.</li> <li>— É uma mistura de um líquido com um sólido.</li> <li>— É a mistura de dois ou mais compostos líquidos.</li> <li>— É uma mistura de gases ou outros.</li> <li>— É o resultado da mistura de vários elementos.</li> <li>— Corpo no estado líquido misturado com outro, quando não se nota diferença entre as duas substâncias.</li> </ul>	4	37	45
4	Produto de reacção	Solução como o produto ou resultado de uma reacção.	produto de reacção, resultado de uma reacção, mistura que reage.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— É o produto de alguma reacção.</li> <li>— Uma solução é o resultado de uma reacção química.</li> <li>— É a mistura de duas ou mais substâncias químicas que reagem um com o outro.</li> </ul>	0	10	13
5	Exemplos	Exemplos de solução.	exemplos de solução.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Solução aquosa/alcalina/ácida.</li> <li>— É uma substância que se adiciona a qualquer líquido para saber qual o seu grau de acidez.</li> <li>— Pode haver solução aquosa, solução de sulfato de cobre.</li> <li>— Por exemplo, se eu tivesse sal e água a ferver e pusesse lá na água o sal a água ficava salgada, a água salgada era a solução.</li> </ul>	2	7	24
6	Composto	Solução como composto.	composto.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Solução é uma junção de dois produtos resultando um composto químico.</li> <li>— Uma solução é um composto de vários elementos.</li> </ul>	0	0	11
7	Outras	As descrições não pertencem às categorias anteriores.		<ul style="list-style-type: none"> <li>— Acho que é da química que se encontram algumas soluções.</li> <li>— É um produto chamado solução.</li> <li>— As características de umas substâncias.</li> <li>— É uma palavra que indica uma espécie de chave de produto.</li> <li>— Solução foi tudo aquilo que foi originado por outras coisas realizadas.</li> <li>— Solução é algo que contém num gobelé é chamado solução.</li> <li>— É um elemento químico.</li> <li>— Numa solução existe o soluto e o solvente.</li> <li>— Solução é o produto de uma dissolução.</li> <li>— Constituinte.</li> <li>— Geralmente é uma substância líquida.</li> </ul>	8	27	13

da Natureza e no 8.º e 10.º anos numa aula de Química, na presença dos respectivos professores, não excedendo o tempo de uma aula. Nenhum aluno se recusou a responder e não foi detectado qualquer problema.

### 3.5. Método de análise

O método escolhido neste trabalho baseou-se na obtenção de "inventários conceptuais" (14), por ter-se considerado essencial a escolha de um método que, para além de poder ser utilizado pelos professores no seu dia a dia, permitisse reconhecer a natureza semântica das relações entre os conceitos e não fosse restrito ou redutível à linguagem proposicional.

Para cada aluno e conceito o conteúdo das descrições foi analisado tendo em vista a identificação de expressões (evidências de comportamentos) que pudessem ser consideradas como uma interpretação (naquele momento) do conceito proposto.

As descrições supostas reflectirem a mesma ideia foram agrupadas numa mesma categoria. A cada categoria foi dado um nome. Algumas descrições, descrições mistas, pertenciam simultaneamente a duas ou mais categorias. Descrições para as quais não foi possível identificar ideias comuns a outras descrições foram agrupadas numa categoria a que se deu o nome de "OUTRAS".

À medida que a análise das descrições decorria, as descrições agrupadas numa mesma categoria eram constantemente comparadas entre si dentro de cada categoria e com as descrições que constituíam as outras categorias, para cada conceito. A intenção destas comparações era aprofundar a análise em particular no que se referia à elaboração e consistência das propriedades de uma dada categoria ou à formação de outras categorias relevantes.

Quando a análise das descrições deixou de fornecer informações pertinentes em relação a estes aspectos, considerou-se a categoria saturada (15) — o processo de análise das descrições considerou-se terminado.

A construção das diferentes categorias de descrições foi evidentemente influenciada pelas percepções do investigador e em alguns casos a sua sistematização pode ser considerada como problemática.

Nas tabelas 3 a 12 apresentam-se, para cada um dos dez conceitos, as categorias formadas (a partir das descrições dos alunos) e respectivos critérios de formação. Para cada caso estão também indicados exemplos e percentagens de descrições correspondentes; estas percentagens foram calculadas em relação ao número total de descrições para cada conceito e para cada ano. Tais percentagens podem ser entendidas como reflectindo a saliência, naquele momento, de uma dada interpretação a que essa categoria corresponde. A soma das percentagens para cada ano correspondentes a um dado conceito pode ser superior a 100% devido a haver descrições mistas cujas diferentes componentes foram contabilizadas nas várias categorias a que pertenciam.

## 4. Resultados e sua discussão

### 4.1. Aspectos numéricos

Dos alunos inquiridos nem todos apresentaram descrições para todos os conceitos. Foram, no entanto, considerados todos os livretes e dentro de cada livrete só se consideraram as folhas correspondentes aos conceitos para os quais foram apresentadas descrições. No total foram pedidas 1390 descrições e obtiveram-se

1210 o que corresponde a cerca de 87% das descrições pedidas.

A extensão das descrições apresentadas foi, na sua maioria, entre 2 a 4 linhas.

### 4.2. Adequabilidade das descrições

Com base num inventário de atributos previamente considerados pelos professores como sendo adequados para caracterizar cada conceito em cada ano, definiram-se (para cada ano) critérios de adequabilidade para as correspondentes descrições (Tabela 13).

Para um dado nível de escolaridade, consideraram-se como descrições não adequadas, descrições reflectindo quer uma compreensão incorrecta de um dado conceito, quer a aprendizagem de só alguns dos seus aspectos, insuficientes de acordo com a instrução recebida. A aplicação destes critérios às descrições obtidas conduziu à Tabela 14 onde as percentagens foram classificadas em três grupos conforme o seu valor relativo. Os valores encontrados indicam uma elevada proporção de conceitos com descrições não adequadas em qualquer dos anos. Por exemplo, no 8.º ano, sete conceitos apresentam uma percentagem de descrições não adequadas igual ou superior a 80%.

### 4.3. Natureza das versões privadas e sua evolução

A análise das descrições fornecidas pelos alunos sugere:

a) — A existência de versões privadas em termos de aspectos concretos (directamente apreendidas por percepção sensorial), por exemplo para os conceitos que constam da Tabela 15.

Esta tabela foi obtida com as descrições dos alunos que reflectiam aspectos concretos, para os vários conceitos: dentro de cada categoria e para cada conceito foram escolhidas as descrições nessas condições, tendo havido o cuidado de contabilizar as descrições mistas uma só vez.

Grande parte das descrições reflectem situações do dia a dia (ideias intuitivas) que os alunos têm acerca desses conceitos. Esses aspectos tornaram-se menos salientes com a instrução, embora persistam ao longo dos anos.

b) — Para conceitos cujas descrições adequadas em dois ou mais anos de escolaridade são diferentes devido à instrução recebida (por exemplo MOLÉCULA, ver Tabela 13) verificou-se a persistência assinalável de concepções baseadas em instrução anterior. Por exemplo, para REACÇÃO QUÍMICA, verificou-se que no 10.º ano 25% das descrições reflectiam ainda a ideia de formação de substância nova (descrição adequada no 8.º ano) e não em termos de formação de novas ligações (0%), como seria de esperar.

c) — Para conceitos em cujas descrições adequadas em dois ou mais anos de escolaridade se mantêm os mesmos atributos nos diferentes anos (por exemplo PUREZA no 8.º e 10.º anos, ver Tabela 13) verificou-se que a percentagem de descrições adequadas aumentou, de um modo geral, com a instrução provavelmente devido ao efeito de familiaridade. Por exemplo, para REACÇÃO QUÍMICA, a percentagem de descrições adequadas passou de 0% (6.º ano) para 39% (8.º ano); para SOLUÇÃO passou de 3% (8.º ano) para 11% (10.º ano); para ÁCIDO passou de 17% (8.º ano) para 28% (10.º ano) e para PUREZA passou de 37% (8.º ano) para 57% (10.º ano).

d) — De um modo geral, descrições reflectindo espec-

Tabela 13  
Critério de adequabilidade para as descrições

CONCEITO	ANO	São consideradas adequadas as descrições que reflectam a ideia de:
Ácido	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	Aspectos descritivos. Caracterizado pelo pH < 7 ou reconhecido por indicador. Como no 8. <sup>o</sup> ano.
Dissolução	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	— Processo para obter uma solução. Interação entre soluto e solvente.
Elemento	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	— Formado por um único tipo de átomos. A isotopia pode ser englobada no tipo de descrições.
Evaporação	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	Passagem do estado líquido ao estado gasoso ou passagem da água ao estado gasoso. Passagem do estado líquido ao estado gasoso. Como no 8. <sup>o</sup> ano.
Gás	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	Forma e volume variáveis. Partículas, átomos, moléculas e existência de espaço entre as partículas. Como no 8. <sup>o</sup> ano.
Mistura	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	— Tem vários componentes, mantendo estes as suas propriedades individuais. Como no 8. <sup>o</sup> ano.
Molécula	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	Pequenas e permanência das propriedades do corpo. Junção de átomos ou partículas e permanência das propriedades do corpo. Ligação entre os átomos ou partículas.
Pureza	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	— Formada por uma substância. Como no 8. <sup>o</sup> ano.
Reacção Química	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	Formação de uma substância nova. Como no 6. <sup>o</sup> ano. Formação de novas ligações.
Solução	6. <sup>o</sup> 8. <sup>o</sup> 10. <sup>o</sup>	— Mistura homogénea. Como no 8. <sup>o</sup> ano.

Tabela 14  
Distribuição dos conceitos de acordo com a não Adequabilidade das descrições para cada ano

% de Descrições Inadequadas		6. <sup>o</sup> Ano	8. <sup>o</sup> Ano	10. <sup>o</sup> Ano
A	90 - 100	G, Mo, R	E, G, Mi, Mo, S	E, D, G, Mi, R
	80 - 90		A, D	Mo, S
	70 - 80	Ev		A
	66 - 70			
M	60 - 66		Ev, P, R	
	50 - 60			Ev
	40 - 60			P
	33 - 40			
B	30 - 33	A		
	20 - 30			
	10 - 20			
	0 - 10			

tos microscópicos foram pouco frequentes, excepto para MOLÉCULA (8.<sup>o</sup> e 10.<sup>o</sup> anos) e ELEMENTO (10.<sup>o</sup> ano). Tal resultado sugere a pouca saliência para os alunos de atributos mais abstractos para os conceitos apresentados, o que é congruente com o que se refere na alínea a).

e) — Para um dado conceito a natureza das descrições nos diferentes anos evoluiu no sentido esperado.

Tabela 15  
Descrições (V.P.) em termos de aspectos concretos

CONCEITO	EXEMPLO DE DESCRIÇÕES	% DE DESCRIÇÕES		
		6. <sup>o</sup>	8. <sup>o</sup>	10. <sup>o</sup>
Ácido	— É um produto que queima e é amargo. — Sumo de limão.	86	62	32
Dissolução	— Esta palavra sugere-me que se dissolver um produto num líquido qualquer este dissolver é fazer diluir o produto num líquido até este desaparecer à vista desarmada. — Sugere-me um torrão de açúcar que se dilui na água ou no café.	82	60	66
Evaporação	— É quando se dá um fumo. — A água evapora.	58	48	31
Gás	— É um produto que quando se faz lume perto faz fogo. — Serve para acender os fogões.	92	47	26
Mistura	— quer dizer que é muitas coisas juntas caldeadas. — Mexer uma certa coisa com outra coisa.	89	78	63
Pureza	— Que é uma coisa pura e não está poluída. — Água vinda da nascente.	81	47	20
Reacção Química	— É o que acontece numa experiência química. — Reacção que teve uma mistura num copo a borbulhar ou a deitar fumo.	80	62	56
Solução	— Por exemplo se eu tivesse sal e água a ferver e pusesse lá na água o sal, a água ficava salgada, a água era a solução. — É o resultado da mistura de vários elementos.	91	71	66

Assim, a percentagem de descrições em termos de aspectos concretos diminui e a percentagem de descrições reflectindo aspectos mais abstractos aumentou. Mais especificadamente:

— Para ÁCIDO (Tabela 3) os resultados sugerem que no 6.<sup>o</sup> e 8.<sup>o</sup> anos os aspectos mais salientes foram os descritivos. No 8.<sup>o</sup> ano, contudo, uma proporção substancial de descrições referiu-se já a aspectos operacionais. No 10.<sup>o</sup> ano descrições reflectindo aspectos operacionais foram agora os mais frequentes.

— Para ELEMENTO (Tabela 5) verificou-se que no 6.º ano as descrições mais frequentes referiam ELEMENTO com uma conotação matemática, embora no inquérito tivesse sido definido o contexto químico. Tal conotação foi ainda relativamente saliente no 8.º ano embora nesse ano as descrições mais frequentes se referissem a ELEMENTO como uma substância pura. No 10.º ano descrições referindo-se a Tabela Periódica (tema central do 9.º e 10.º anos de Química) e reflectindo aspectos microscópicos foram as mais frequentes.

— Para MOLÉCULA (Tabela 9) verificou-se que no 6.º ano foi principalmente encarada como algo pequeno, enquanto que no 8.º e 10.º anos como conjunto de átomos ou partículas sem apresentar a ideia de ligação. No entanto, no 10.º ano, já apareceu uma proporção substancial de descrições reflectindo a ideia de conjunto de átomos ou partículas ligadas.

**4.4. Estudo das expectativas dos alunos sobre as suas próprias descrições**

As versões privadas dos alunos porque não adequadas a um dado nível de ensino a que são expostos podem dificultar a aprendizagem. Ao mesmo tempo, parece razoável considerar que a consciência das dificuldades é o primeiro passo para as superar. Nesse sentido, a questão que se coloca é a de saber se os alunos têm consciência dessas dificuldades e simultaneamente que critério usam para aferir da correcção das suas concepções.

Na tabela 16 apresenta-se a distribuição dos conceitos para cada ano conforme os valores de RI (%) = percentagem de alunos que consideraram correctas descrições consideradas não adequadas pelo professor.

Tabela 16

*Distribuição dos conceitos para cada ano conforme os valores de RI % — Percentagem de alunos que consideraram correctas descrições consideradas não adequadas pelo professor*

RI (%)		6.º ANO	8.º ANO	10.º ANO
A	90 - 100			
	80 - 90		Mi	
	70 - 80			D, R
	66 - 70		Mo	
M	60 - 66	G		E, Mi
	50 - 60	Ev	D, E, G, S	G, Mo
	40 - 50	Mo	A, R	A
	33 - 40	R	Ev, P	Ev, P, S
B	30 - 33			
	20 - 30			
	10 - 20	A		
	0 - 10			

Os resultados sugerem existir uma acentuada discrepância entre o juízo dos alunos acerca da correcção das suas próprias descrições e o que é adequado, Quer isto dizer que os alunos podem estar a estruturar a sua aprendizagem na base de versões desses conceitos cuja utilidade é problemática, sem disso estarem conscientes.

A discrepância detectada é mais nítida para os conceitos DISSOLUÇÃO (10.º ano), MISTURA (8.º ano), MOLÉCULA (8.º ano) e REACÇÃO QUÍMICA (10.º ano). Uma possível razão é a de os alunos basearem os seus juízos de valor em critérios essencialmente de ordem pragmática. Na verdade, pelo menos no caso de DISSOLUÇÃO (10.º ano), MISTURA (8.º ano) e REACÇÃO QUÍMICA (10.º ano) os aspectos mais salientes das descrições são aquelas que se referem a situações concretas vividas pelos alunos, sendo a percentagem dessas descrições respectivamente: 66%, 78% e 56% (Tabela 15). De assinalar o baixo valor de RI (%) para ÁCIDO no 6.º ano (Tabela 16) que é consistente com estes resultados. Na verdade, neste caso, a descrição adequada é ela própria baseada em aspectos concretos (Tabela 13). Não admira pois que se tenha verificado aqui o mais baixo de todos os valores para RI (%).

**5. Conclusões**

5.1. Identificaram-se algumas versões privadas dos alunos reflectindo, no essencial, uma compreensão dos conceitos apresentados a um nível meramente descritivo, com particular relevância para aspectos concretos. Aparentemente tais versões privadas resistem à instrução.

5.2. A auto-coerência dos resultados encontrados neste estudo, nomeadamente a evolução no sentido esperado das descrições com a instrução (4.3.e) e a sua congruência com outros estudos nesta área (16), (17), (18), (19), de par com a facilidade de elaboração, administração e análise subjacente à técnica das descrições livres, sugerem que esta técnica pode ser útil no dia a dia do professor na identificação das versões privadas dos alunos, no quadro de uma avaliação diagnóstico-formativa. Naturalmente que a classificação das descrições em determinadas categorias é por vezes problemática, pois podem surgir dificuldades na compreensão das descrições dos alunos. Além disso, teve de se aceitar que com certas palavras os alunos pretendem exprimir certas ideias, o que pode não acontecer, por exemplo, quando os alunos falam de “partícula” podem estar a referir-se a “grão” e não a “molécula” ou “átomo”.

5.3. Os resultados sugerem ainda a existência por parte dos alunos de critérios essencialmente de ordem pragmática sobre a avaliação da sua própria aprendizagem. Um das implicações educacionais de tal resultado é que tais critérios podem induzir os alunos a uma sobrevalorização de atributos do tipo concreto por eles identificados. É pois recomendável que o professor tenha o cuidado de esclarecer e/ou indagar qual o jogo de atributos envolvidos em função de um determinado contexto, por exemplo, dando aos alunos oportunidade para esclarecerem na sala de aulas as suas ideias sobre esses mesmos atributos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Johnstone, A.H., Morrison, T.I. and Sharp, DWA. "Topic difficulties in Chemistry". *Education in Chemistry*, 1971, 6(8) 212-214.
- (2) Finley, F.N., Stewart, J. and Yarroch, W.L. "Teachers perceptions of important and difficult science content". *Science Education*, 1982, vol. 66, No. 4, 531-538.
- (3) Shayer, M. and Adey, P. "Towards a science of science teaching cognitive development and curriculum demand". London: Heinemann Educational Books, 1981.
- (4) Erickson, G. "Children's conceptions of heat and temperature". *Science Education*, 1979, vol. 63, No. 2, 221-230.
- (5) Solomon, J. "Messy, contradictory and obstinately persistent: a study of children's out-of-school ideas about energy". *The School Science Review*, 1983, December, 225-229.
- (6) Mitchell, A. and Kellington, S. "Learning difficulties associated with the particulate theory of matter in the Scottish Integrated Science Course". *Eur. J. Sci. Educ.*, 1982, vol. 4, No. 4, 429-440.
- (7) Brook, A., Briggs, H. and Bell, B. "Secondary Students' ideas about particles". Centre for Studies in Science and Mathematics Education, Leeds, 1983, December.
- (8) Anderson, B. and Karrqvist, C. "How Swedish pupils, aged 12-15 years understand light and its properties". *Eur. J. Educ.*, 1983, vol. 5, No. 4, 387-402.
- (9) Nussbaum, J. and Novak, J. "An assessment of children's concepts of the earth utilizing structured interviews". *Science Education*, 1976, 60(4), 535-550.
- (10) Engel, E. and Driver, R. "Investigation pupil's understanding of aspects of pressure". Paper presented at workshop "Student's Representation", Ludwigsburg, Germany, 1981, September.
- (11) Sutton, C. "Public knowledge and private understandings". Leicester University School of Education, Science Education Conference.
- (12) Pope, M. and Gilbert, J. "Explanation and metaphor: some empirical questions in science education". *Eur. J. Sci. Edu.*, 1983, vol. 5, No. 3, 249-261.
- (13) Schaefer, G. "Concept formation in Biology: The concept 'Growth'". *Eur. J. Sci. Educ.*, 1979, vol. 1, no. 1, 87-101.
- (14) Erikson, G. "Students beliefs about science concepts: a missing ingredient in the instructional process". University of British Columbia, Symposium "Early adolescence: a critical stage for science", AAAS Meetings, Toronto, Ontario, 1981.
- (15) Spector, B. "Qualitative research: data analysis framework generating grounded theory applicable to the crisis in Science Education". *Journal of Research in Science Teaching*, 1984, vol. 21, No. 5, 459-467.
- (16) Kempa, R. and Hodgson, G. "Levels of concept acquisition and concept maturation in students of chemistry". *Br. J. Educ. Psychol.* 1976, 46, 253-260.
- (17) Happs, J. "Particles". Working paper No. 18, University of Waikato, Hamilton, N.Z. 1980.
- (18) Schollum, B. "Chemical Change". Working paper No. 27, University of Waikato, Hamilton, N.Z. 1981.
- (19) Boulton, M. "Pupil's conceptions of the nature of matter and their interpretations of its behaviour". M.S.C. Thesis, University of East Anglia, 1983.

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

## III — Alcalóides e Polímeros \*

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

O tempo escasso votado à história da Química em Portugal no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal (Academia das Ciências de Lisboa, 15 a 19 de Abril de 1985), não permitiu que fosse suficientemente realçado o labor científico que em Portugal se tem desenvolvido, desde os princípios do século XIX, no domínio da Química Orgânica. Como ponto de partida, ficou-se tão somente pela acção de Bernardino Gomes (Pai) e Agostinho Lourenço como percursores da Química dos Alcalóides e dos Polímeros, respectivamente, numa análise feita pelo Professor do Instituto Superior Técnico, Dr. Bernardo J. Herold (ref. 1). Cingindo-nos ao âmbito dessa análise, nesta nota sairá restrito o subtítulo que a encima, **Alcalóides e Polímeros**, pois nela faremos tão somente referência à acção desses dois portugueses que muito têm que ver com a separação e identificação do cinchonino, e com a condensação do glicol e do glicerol.

### 1 — Bernardino Gomes

Formado em Medicina pela Universidade de Coimbra, em 1793, Bernardino António Gomes (1768-1823) exerceu como médico clínico, primeiro na Comarca de Aveiro, depois, durante quase toda a sua vida, na Armada Portuguesa. Ao serviço desta passou vários anos no Brasil, onde fez valiosas observações botânico-médicas sobre plantas locais que lhe grangearam grande notoriedade entre os botânicos e deram ao seu nome “direito de domicílio no grande catálogo dos contribuintes para este interessante ramo da história natural” (ref. 2, pg. 5). Estas suas observações “foram publicadas em dois fascículos contendo a descrição em latim e português de quinze espécies de plantas quase todas mal conhecidas antes ou de todo desconhecidas. O autor não só fez assim conhecer outras tantas espécies, algumas inteiramente novas, mas achou mesmo entre elas géneros igualmente novos” (ref. 2 pg. 8).

No domínio da Química, a celebridade de Bernardino Gomes prende-se com os estudos que fez de algumas quinas que o levaram ao isolamento do chamado *cinchonino*.

Sabe-se que antes ainda do domínio espanhol, os habitantes do Peru usavam a casca duma quina, depois conhecida por “casca peruviana” para curar febres. Em 1683, o corregedor de Loxa deu conhecimento desse uso ao conde Cinchon, vice-rei do Peru. Recorrendo a essa casca, foi a esposa deste curada de intensas febres que a acometeram. Depois da conquista espanhola, os Jesuítas fizeram tão intenso uso dessa quina, enviando, inclusivamente, grande número de amostras para a Europa, que chegou a haver sérios riscos de extinção da planta.

Por volta de 1800, foram remetidas do Brasil para Lisboa diversas qualidades de cascas que vieram lisonjear a espe-

rança de poderem suprir aquela quina peruviana. O Governo mostrou-se particularmente interessado no estudo das mesmas, logo remetendo diversas amostras para os hospitais de Lisboa e Coimbra, convidando os práticos a estudá-las e a determinar o seu verdadeiro valor. Em particular, foi o Laboratório Químico da Universidade de Coimbra, por iniciativa da própria Corte, encarregado de proceder a uma análise simultânea e comparada dessas cascas e da própria quina peruviana; e em Lisboa, idêntica tarefa foi cometida pela Secretaria de Estado dos Negócios de Guerra e Marinha à Academia Real das Ciências que para o efeito nomeou uma comissão composta pelos seus sócios José Bonifácio de Andrade e Silva, Sebastião Francisco de Mendo Trigo e Bernardino António Gomes, que para as experiências que julgasse necessárias dispunha do Laboratório Químico da Casa da Moeda.

Bernardino Gomes ocupou-se imediatamente dessa análise, na qual empenhou todas as suas diligências para alcançar um resultado útil. Neste sentido procedeu a diversos ensaios clínicos e exames químicos daquelas cascas. Com os ensaios clínicos, confirmou que todas essas cascas tinham qualidades antiperiódicas; com os exames químicos, isolou o cinchonino, o primeiro alcalóide a ser isolado sob a forma de base pura, na história da Química.

Como o refere o próprio Bernardino Gomes no Ensaio que escreveu sobre este seu trabalho (ref. 3), o cinchonino “foi descoberto pela primeira vez na quina ou casca da espécie officinal do género *cinchona*” em experiência realizada pelo Dr. Maton, que Seguin interpretaria erradamente identificando-o com a própria gelatina, cabendo a Duncan mostrar que se tratava, na realidade, de um princípio, não só diverso da gelatina, mas de todos os outros até então conhecidos. Duncan não conseguiu, todavia, separá-lo inteiramente dos outros princípios da quina; e também não logrou fazê-lo Vauquelin, o mais notável analista das quinas antes da descoberta dos seus alcalóides. Até então apenas se tinham conseguido isolar precipitados constituídos por misturas de sais de vários alcalóides com ácidos orgânicos.

Bernardino Gomes conseguiu **isolar, purificar e caracterizar** esse princípio que “torna a quina eminentemente febrífuga”, o cinchonino, verificando nele todas as propriedades físicas e químicas pelas quais é reconhecido. O método que usou não difere muito daquele que mais tarde

\*Parte I — *A Iatroquímica Portuguesa*, Bol. Soc. Port. Quím. n.º 21 (série II), Setembro de 1985, pp. 61-63; Parte II — *A Universidade de Coimbra e a Revolução Química de Lavoisier*, Bol. Soc. Port. Quím., n.º 22 (série II), Dezembro de 1985, pp. 47-50.

<sup>a</sup> Departamento de Química — Universidade de Coimbra 3000 Coimbra.

passou a ser corrente para a obtenção de alcalóides a partir de plantas: extracção pelo álcool etílico, filtração, evaporação do álcool no filtrado, tratamento do resíduo da evaporação por extracção com água quente, filtração, precipitação da cinchonina pela alcalinização do filtrado com hidróxido de potássio, filtração e recristalização do resíduo da filtração em álcool etílico (ref. 1).

A descoberta do cinchonino levada a cabo por Bernardino Gomes teve desde logo grande acolhimento no estrangeiro. O mesmo não aconteceu, porém, em Portugal onde foi duramente contestada pelo grupo de Coimbra que se ocupava da análise simultânea e comparada das quininas do Peru e Brasil, o que levou a longa e “desgraçada” polémica no *Jornal de Coimbra* e no *Investigador* (ref. 2, pg. 15 e ref. 4 pg. 122, nota 106).

Para o grupo de Coimbra, as experiências de Duncan e de Bernardino Gomes sobre a existência do princípio vegetal das quininas, chamado cinchonino, não tinham o mínimo carácter de evidência (ref. 5). Thomé Rodrigues Sobral, director do Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra e elemento desse grupo, escrevia sobre o assunto: “O princípio denominado *cinchonino*, admitido primeiro pelo cel. Duncan, e estremado depois pelo Dr. Bernardino António Gomes, no seu *Ensaio sobre o Cinchonino*, (...) me-parece fornecer-nos o complemento das provas de que todos aquellos que têm pertendido explicar a virtude febrífuga das quininas por um só dos seus princípios imediatos exclusivamente aos outros, e independentemente da composição chimica, têm atirado a um alvo imaginário, e que por isso não podião ferir, nem ferirão jámais”. Para este autor, o princípio febrífugo das quininas devia ser concebido “antes como uma propriedade nova, e resultante da união chimica natural dos diferentes princípios que as-compõem, do que um princípio *sui generis* distinto de outros princípios, existindo nellas em mais ou menos grande quantidade: uma propriedade que não compete exclusivamente a algum dos princípios componentes das quininas, ou das outras substâncias, que lhes-são análogas na virtude febrífuga; mas que resulta da união ou de todos elles, ou d’alguns sómente debaixo de proporções definidas pela natureza para produzir um composto que goze da propriedade febrífuga que nos-offerece a melhor quina” (ref. 6, pg. 136).

Radizando e testemunhando o acolhimento que a descoberta do cinchonino por Bernardino Gomes teve no estrangeiro, o seu *Ensaio sobre o cinchonino* foi reproduzido no *Medical and Chirurgical Review* de Edimburgo (ref. 3b) e no *Medicinal & Physical Journal* (ref. 3c); e o estudo das propriedades básicas do cinchonino referidas nesse Ensaio mereceram de imediato a melhor atenção do Laboratório de Thenard, em Paris, que sobre elas realizou vários estudos; comunicadas a Pelletier e Caventou, foram por estes confirmadas, em 1820, no reexame que fizeram da casca da quina que os levou, num passo mais, ao isolamento da quinina (ref. 7), o principal alcalóide dessa casca, cujo isolamento escaparia a Bernardino Gomes, muito embora este estivesse convicto de que o cinchonino não representava o único alcalóide das quininas. Confirmando a descoberta de Bernardino Gomes, Pelletier e Caventou reconheceram pública e expressamente a prioridade que a ele era devida nesse feito (ref. 7).

A descoberta de Bernardino Gomes, passo determinante que abriu caminho à química dos alcalóides, têm feito também merecida referência muitos outros autores ao tratarem deste tipo de compostos (ref. 8).

## 2 — Agostinho Lourenço

Diplomado pela Escola Médica de Nova-Goa, e seguidamente professor na mesma, Agostinho Vicente Lourenço (1822-1893) trocava mais tarde o exercício da Medicina por uma total dedicação à Química, vindo a doutorar-se na Faculdade de Ciências de Paris, sob a orientação de Dumas e do então seu assistente Wurtz.

Depois do doutoramento, Agostinho Lourenço trabalhou, primeiro, na Alemanha, nos Laboratórios de Liebig e Bunsen, e depois, em Londres, com Hoffmann, voltando de novo a França, onde, outra vez no Laboratório Wurtz, se dedicou inteiramente ao estudo das reacções do glicol e do glicerol, dando continuidade ao trabalho que iniciara na preparação da sua tese de doutoramento (ref. 9).

Berthelot havia chegado à conclusão que a *glicerina* era um álcool, mas com esta diferença: enquanto o álcool ordinário se esterificava com uma só molécula de ácido monobásico com a eliminação de apenas uma molécula de água, a glicerina suportava esterificação com três moléculas do mesmo ácido, num processo em que eram eliminadas três moléculas de água. Deste comportamento concluiu tratar-se de um álcool “tri-condensado”.

Por sua vez, Wurtz, fazendo reagir acetato de prata com iodeto de etileno obtivera um diacetato que se decompunha facilmente, sob acção de um alcali, num acetato e num derivado de etileno. A este derivado deu ele o nome de *glicol* para fazer notar que o composto em causa tinha dupla analogia: com a glicerina, por um lado, e com o álcool, por outro (ref. 10). Tratava-se de um álcool “bi-condensado”.

Fazendo reagir, em tubo fechado, o glicol obtido por Wurtz (=etileno glicol) com os cloretos de acetilo e de propionilo, Agostinho Lourenço preparou os respectivos ésteres, o acetato de 2-hidroxi-etilo e o propionato de 2-hidroxi-etilo. Tomando estes e fazendo-os reagir, respectivamente, com os cloretos de acetilo e de butirilo, também em tubo fechado, durante 24 horas, a 100 °C, obteve o acetato-butirato de etileno, o primeiro éster misto de um álcool difuncional sintetizado na história da química orgânica e reconhecido como tal. Descobriu, em seguida, que os ésteres mistos obtidos por reacção do etileno glicol com cloretos de acilo poderiam ser também obtidos fazendo reagir o mesmo etileno glicol com os respectivos ácidos orgânicos, com a simples diferença de neste caso se precisarem de temperatura mais elevadas. Preparou e analisou, então, toda uma série de ésteres mistos do etileno: o diacetato, o acetato-butirato, o dibenzoato, o acetato-isobutirato, etc.

Fazendo reagir o glicol com o 1,2-dibromoetano, Agostinho Lourenço conseguiu preparar vários oligómeros do glicol, cujos termos separou por destilação fraccionada, nomeadamente, os di-, tri-, tetra-, penta- e hexa-etileno glicóis. Nesta preparação era reconhecida, pela primeira vez, uma reacção de poli-condensação conducente a uma mistura de polímeros com uma variedade de graus de polimerização. Experimentalmente, Agostinho Lourenço não foi, nesta reacção de policondensação, além da obtenção do hexa-etileno glicol; todavia, no plano teórico, ele reconheceu, com toda a clareza, que o mecanismo reaccional de crescimento da molécula podia ser formulado numa equação absolutamente geral. E numa atitude sensacionalmente arrojada para a época, avançou com essa equação geral, cuja veracidade o futuro comprovava.

Este seu espírito acurado de generalização levou-o a admitir, perante a existência da série poli-etilénica do glicol, a possibilidade de um série de poli-glicérica derivada da gli-

cerina. Guiado por esta hipótese, tentou as reacções da glicerina com os respectivos cloretos triatómicos e obteve a di- e tri-glicerinas e alguns dos seus ésteres. As di- e tri-glicerinas que preparou seriam 40 anos mais tarde objecto de patentes de investigação (ref. 11), o que mostra quanto avançado se encontrava Agostinho Lourenço nas suas investigações. E se não obteve outros termos de série poli-glicérica foi devido a circunstâncias de ordem secundária, pois a fórmula geral em que procurou traduzir, uma vez mais, o seu trabalho, goza de inteira validade.

Nos seus trabalhos com o etileno glicol e a glicerina, Agostinho Lourenço conseguiu ainda preparar algumas clorodrinas e, em particular, transformar a glicerina em propileno glicol, e o etileno glicol em etanol, em façanha que lhe granjeou rasgados elogios de Dumas e Balard:

“Ligam os químicos muito apreço a esta ordem de trabalhos que permitem passar de uma série para outra vizinha. (...) Os factos devidos ao sr. Lourenço são numerosos, importantes, bem observados. mostram que o jovem português, possuindo conjuntamente a aptidão de observação, a qual fornece os materiais, e o conhecimento geral da ciência, que permite interpretá-los da maneira mais racional poderia por sua parte suscitar à química orgânica, no país que tem de habitar, mais obreiros capazes de concorrer para o desenvolvimento desta parte da ciência, tão vasta e onde há ainda tanto que fazer” (ref. 12).

Esta confissão de apreço foi secundada por um pedido à Academia de Ciências de Paris, perante a qual o elogio era feito, que ordenasse a impressão das *Investigações do sábio português no Repositório dos Sábios Estrangeiros*.

A referência ao “país que tem de habitar”, contida no elogio que acabámos de citar, diz-nos que nessa altura já Agostinho Lourenço estava em vias de deixar a França, onde desenvolvera todo esse trabalho que tão grandes louvores merecera. Dumas, encarregado pelo vice-rei do Egipto da organização das ciências físico-químicas nesse país, propusera-o para essa missão; por outro lado, a Faculdade de Ciências de Lião enviara também todos os esforços para o ter ao seu serviço; e de Portugal, o conde do Lavradio, por parte do duque de Loulé, presidente do Conselho de Ministros, contactara-o para que aceitasse vir ocupar a cadeira de química orgânica na Escola Politécnica. Agostinho Lourenço decidiu-se por esta última possibilidade, e, em 1861, regressava a Portugal, sendo provido, no ano seguinte, titular da cadeira para que fora convidado, sucedendo a Oliveira Pimentel que nesse mesmo ano se jubilava.

Ao regressar, ele trazia nos ouvidos as palavras de Malaguti, seu amigo íntimo de então, com que tentara dissuadi-lo do regresso: “não aceiteis; ides isolar-vos, e o isolamento é a morte do homem de ciência” (ref. 9, pp. 28-29).

Pese embora o entusiasmo com que durante os primeiros tempos se entregou a novas investigações na ordem dos seus estudos favoritos, lado a lado com outras actividades no domínio da química para as quais era solicitado de vários lados (análise de águas, minérios, vísceras, composição de nascentes, etc.), o certo é que a sua actividade científica “quasi desapareceu para deixar apenas subsistente o professor” (ref. 9, pg. 37). Atritos de laboratório e administrativos, e a falta do estímulo necessário por parte de colegas que com ele comungassem os mesmos interesses científicos, rapidamente o atiraram para o isolamento, levando-o a circunscrever-se à regência da sua cadeira. As palavras de

Malaguti tinham virado profecia. E, tristemente, têm continuado dura realidade para muitos que a Agostinho Lourenço se têm seguido; nuns casos, porque carece de todo o *meio científico* necessário e resultam vãos, contra tantos e tão graves escolhos, os mais denodados esforços empreendidos para formar equipa por parte de quem regressa cheio de entusiasmo e trazendo consigo o aval de trabalho sério, ilustrado em brilhantes resultados e garantia de esperançoso futuro; noutros casos, porque uma mórbida psicologia, radicada em pernicioso individualismo, leva a afastarem-se aqueles que só teriam a lucrar com um salutar espírito de colectividade, imaginando cada qual que assim brilha mais.

Afortunados são aqueles a quem nenhuma destas fatídicas situações emaranhou definitivamente nas suas malhas.

“O isolamento é a morte do homem de ciência”. Ele foi certamente o triste fado científico de Agostinho Lourenço regressado definitivamente a Portugal. Nem por isso o seu regresso deixou de ser altamente benfazejo para a química portuguesa: “Lourenço veio dotar o Laboratório com instrumentos e processos inteiramente novos em Portugal, e insuflou de facto em outros a paixão de fazer alguma coisa, contribuindo por essa forma muito para assinalar na chimica da Escola Politécnica um período verdadeiramente áureo” (ref. 9, pg. 38).

## BIBLIOGRAFIA

- 1 — B.J. Herold, *Bernadino Gomes, Pai e Agostinho Lourenço, percursos portugueses da Química dos Alcalóides e dos Polímeros Sintéticos*, Sessão de 16 de Abril de 1985.
- 2 — J.M. Oliveira Pimentel, *Notícias da Vida e Trabalhos Científicos do Médico Bernardino António Gomes*, Memórias da Acad. Real das Sci. de Lisboa, Classe de Ciências Mathématiques, Physicas e Naturaes, Nova Série, Tom. II, Part. I (1957), pp. 1-25.
- 3 — B.A. Gomes, *Ensaio sobre o Cinchonino e sobre a sua Influência na virtude da quina e d'outras cascas* in a) Memórias de Mathématique e Physica da Acad. Real das Sci. de Lisboa, Tom. III, Part. I (1812), pp. 202-217; b) *Medical and Chirurgical Review*, VII, pp. 120 ss; c) *Medicinal & Physical Journal*, XXVII, pp. 170 ss; d) *Rev. Chim. Pur. Appl.*, IV (1908), pp. 97-100; 161-164; 194-196.
- 4 — A.M. Amorim da Costa, *Primórdios da Ciência Química em Portugal*, Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, Col. Biblioteca Breve, n.º 92, Lisboa, 1984.
- 5 — T. Rodrigues Sobral, *Ensaio Chimico da planta chamada no Brasil "mil homens", Aristolochia, segundo o Dr. Bernardino António Gomes*, *Jornal de Coimbra*, VII (1814), Part. I, pp. 149-198.
- 6 — T. Rodrigues Sobral, *Memória sobre o Princípio Febrífugo da Quinas*, *Jornal de Coimbra*, XV (1819), Part. I, pp. 126-153.
- 7 — J. Pelletier e J.R. Caventou, *Recherches Chimiques sur les quinquinas*, *Ann. Chim.*, XV (1820), pp. 289-365.
- 8 — A título de exemplo citaremos: Wurtz, *Diction. de Chimie Pure et Appliquée*, tom. I, 1905; Bonant, *Diction. de Chimie*, art. cinchonine; Berthelot e Jungfleisch, *Chimie Organique*, 4.ª Ed., 1904, tom. II, pg. 940; Gautier, *Chimie Organique*, 2.ª Ed., Paris, 1896, pp. 588-589; R. Jagnaux, *Chimie Générale*, Paris, 1887, pg. 832; Soubeiran et Regnaud, *Traité de Pharmacie*, Paris, 1887, tom. II, pg. 74; Pollacci, *Chimica farmaceutica*, 2.ª Ed., 2.ª parte, 1901, pp. 1685 e 1733; Guareschi, *Introduzione allo Studio degli alcaloidi*, 1898, pp. 8-9; Gilkinet, *Chimie Pharmaceutique*, Liège, 1899, 1041; Dupuy, *Alcaloids*, tom. I, 1889, pg. 41.
- 9 — E. Burnay, *Elogio Histórico do Dr. Agostinho Vicente Lourenço*, Memórias da Acad. Real das Sci. de Lisboa, Classe de Ciências Moraes, Políticas e Bellas Artes, Nova Série, Tom. VII, Part. I, (1895), pp. 2-41. Este “Elogio Histórico” contém, a modos de apêndice, uma lista das *Publicações do Dr. Agostinho Vicente Lourenço*.
- 10 — C.A. Wurtz, *Compt. Rend.*, XLIII (1856), pp. 199-204; *Ann. Chim.*, LV (1859), pp. 400-478.
- 11 — Claessen, D.R.P., 181754, 198768, *Centralblatt der Chemie* (1907), II, pg. 199; idem, (1908), II, pg. 120.
- 12 — J.B.A. Dumas et A. J. Balard, *Rapport sur plusieurs mémoires présentés à l'Académie par Mr. Lourenço*, *Compt. Rend. Hébd. Séances Acad. Sci.*, 53, (1861), pp. 322-326.



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

## IZASA PORTUGAL

DIVISÃO ANALÍTICA



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



Contadores Gama, Contadores Beta, Luminómetros



Analísadores de Aminoácidos e Péptidos, Espectrofotómetros UV/visível



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



SHIMADZU CORPORATION

Espectrofotómetros IR, Espectrofluorímetros, Absorção Atómica



IR-FT, NMR, Difraccção Raios-X



Análise de águas



Centrifugas



Espectrofotómetros infravermelho próximo, colorímetros



Aparelhos de Kjeldahl, Soxhlet, Fibertecs e análises por FIA



Estufas, Muflas, Fornos, PH-meter e outros

AGUARDAMOS A VOSSA SOLICITAÇÃO.

ESTAMOS EM LISBOA:

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

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

# A Análise Química no contexto sócio-político português: Controlo de Qualidade de vinhos (1900)

M. Filomena G.F.C. Camões  
Ana Luísa Janeira<sup>a</sup>

As tentativas para modernizar Portugal, iniciadas com maior ou menor sucesso a partir de meados do século XVIII, apresentam uma natureza heterogénea e incidem em zonas de actuação muito diversificadas. Não admira que assim seja, se se tiver presente a urgência com que as instâncias ideológicas e políticas assumem o imperativo de intervir directamente no controlo da comunidade que as suporta. Com efeito, o ideário absolutista, e depois o liberal, desenvolvem, independentemente das diferenças estruturais, um conjunto de acções visando não deixar a iniciativa de cada um à margem do interesse geral, interesse que comporta os requisitos impostos para a constituição de um estado moderno.

É neste contexto que a soberania imprime à instrução superior — da Reforma Pombalina da Universidade de Coimbra (1772) ao patrocínio de Academias (finais do século XVIII e princípios do século XIX) e à criação de Politécnicas (1837) — um esforço inovador que, só virá a contornar o obscurantismo larvar, para se institucionalizar como vector aberto a uma investigação científica sistemática, já no nosso século. É neste contexto, também, que os “vassallos de Sua Majestade”, a “inteligência nacional” e o “país” — expressões predominantes segundo os momentos — vão merecer, na vida e na morte, a atenção zelosa e a guarda permanente dos governos dominantes.

## Entre a vida e a morte ...

À gestão calculada da vida associa-se, quando nela começa a presidir a normatividade e a lei, um universo conceptual entrecruzado pela valorização do cosmos, a necessidade de nomia, a utilidade do peso-medida, a função do genuíno e verdadeiro, a importância da energia, o impacto dos sistema e do órgão, a necessidade de implementação de uma ordem universal, em suma.

À contabilidade eficiente da morte liga-se, por seu turno, uma colecção de recusas perante o caos, a anomia, o desequilíbrio, o defeito-excesso, o vício, a falsificação e o adulterado, atitudes evidentes do desejo de vencer todos os desmandos entrópicos.

Para isso, importa um esforço na educação, dos nobres ao exército nacional, um trabalho orgânico orientado para a indústria, o ideal de um aparelho disciplinar, mesmo se nem sempre o consegue.

O iluminismo primeiro, o positivismo depois — ideologias que acabam por ter efeitos não completamente dissemelhantes — desdobram-se por objectivos de conduta moral ou de cidadania exigente, de onde o experimentalismo e o facto objectivo não se ausentam, tudo se conjugando nas tentativas, muitas vezes fracasadas, para superar com harmonia uns tantos opostos:

indivíduo-colectividade, anarquia-lei, privado-público, direitos-deveres, liberdade-responsabilidade.

Porque o exercício da autoridade passa a integrar o corpo de cada um, entendido agora como objectivo e alvo do poder, a realização plena do substrato natural requer um sistema normativo que vai dispor de alguns contributos de carácter regulador, obtidos junto das ciências e aplicados para reforço, melhoria e organização do corpo social. Para isso, o movimento geral que visa a economia produtiva da vida é acompanhado de forças tendentes a salvaguardar a sociedade do delito e do crime, através de tabelas regulamentadas e de uma punição penitencial firme: poder de morte e sobre a morte só admitido e defendido enquanto complementar de tudo o mais que faz viver.

O processo que visa o reconhecimento da condição humana, instância privilegiada da expressão vital, na ordem do governar e do saber, é comprovado por certos acontecimentos nacionais relevantes, diferentes entre si, mas concorrendo para aquele mesmo fim, como: publicação do primeiro código de direito administrativo (1836), criação do Tribunal de Contas (1849), publicação do primeiro código de direito penal (1852), realização de um congresso sanitário (1857), necessidade de um hospital veterinário (1859), abolição da pena de morte (1867), introdução do sistema métrico (1868), luta contra a filoxera (1872), institucionalização de uma cadeira de Antropologia na Universidade de Coimbra (1858), etc.

É enquadrada por este dinamismo de fundo, com quem mantém relações estreitas e de quem recebe incumbências concretas, que a ciência química se vai desenvolver entre nós.

## ... o impacto das análises químicas ...

Sendo a vida um valor que merece cuidados muito especiais, porquanto requer condições básicas para existir e se conservar com dignidade, sendo a morte um jugo que interessa afastar nos limites do possível, pois há que desafiá-la pelo saber-prever, esta área do conhecimento científico é mobilizada para formas específicas servidas, a mais das vezes, dos avanços conseguidos pela Análise Química.

Situação que explica certamente porque a primeira grande reforma curricular da Escola Politécnica de Lisboa (1859) dá identidade autónoma à cadeira de Química Orgânica, e onde a primeira parte do programa deverá desenvolver temas ligados aos métodos e técnicas analíticas. A Vicente Lourenço (1822-1893), intro-

<sup>a</sup> Departamento de Química, Faculdade de Ciências de Lisboa.

dutor de novidades neste campo, coube desde logo o lugar de lente substituto.

A estratégia epistemológica em favor da vida rodeia-se de táticas cuidadas e incide naturalmente sobre níveis que a tocam pela semelhança ou pela contiguidade. Assim, constituem-se dispositivos especiais de intervenção que agem da saúde-profilaxia à higiene-desinfecção, passando pela alimentação-riqueza agrícola. Na verdade, a vida humana só poderá realizar-se, com todas as potencialidades próprias, desde que seja auxiliada contra a morte que a rodeia, no seu ciclo de existência, e defendida dos embaraços não-civilizados, no seu ciclo de maturação.

É isto que a modernidade descobre, é isto que os governos percebem ser da competência deles, é isto que muitos ramos do conhecimento vão ter em conta, paupando por aí a utilidade e eficácia social. É nisto que a Química espera investir a sua função dita humanitária. Havendo várias disciplinas e vários espaços disciplinares em jogo, a presença poderosa das análises vai encontrar pela frente os desafios gnosiológicos que lhe são dirigidos pela Bacterologia, Medicina, Farmacologia, Hidrologia, Geologia, Demografia, Agronomia, etc. Já pelas margens que têm a ver com o crime, o delito, e a doença ou a morte por eles provocadas, vê-mo-la agir ao lado do Direito Fiscal e da Medicina Forense, servindo para detecção de casos respeitantes à deontologia económica ou legislação toxicológica.

Daí que as substâncias analisadas correspondam também a um leque variado: produtos alimentares (Bernardino António Gomes, 1768-1823), águas de consumo corrente e minero-medicinais (Domingos Vandelli, 1735-1816), vinhos (António Augusto de Aguiar, 1838-1887), urina e sangue (Eduardo Burnay, 1853-1924), minério do continente e colónias (Oliveira Pimentel, 1809-1884), terras aráveis e adubos (Ferreira Lapa, 1823-1892).

Não admira, pois, que este capítulo da Química desperte interesse em quase todos os praticantes portugueses — além dos já citados, e que o foram somente para exemplificar parte da sua actividade, geralmente bem mais ampla e que compreende trabalhos sobre matérias diversas, lembre-se ainda as pesquisas de Álvaro Basto (1873-1924), Bettencourt Rodrigues (1845-1893), Santos Silva (1822-1902) e Alberto de Aguiar (1867-1948), e o sucesso atingido por Roberto Duarte Silva (1837-1889) em Paris — entusiasmados que estão pelas possibilidades e pelo impacto social das informações obtidas, por via quantitativa e qualitativa.

Num tempo marcado pela necessidade de se demonstrar, sem reticências e com grande ingenuidade, quanto a ciência pode ajudar na resolução de todos os problemas prementes que afligem o ser humano, os laboratórios de análises especializam uma produção teórica e experimental, onde a miragem utópica do conhecimento científico levando-para-o-bem surge como ideal não só possível quanto já realizado ou em vias de realização.

Importadas do estrangeiro, a credulidade no processo e a fé na ciência ditam que, também em Portugal, a Química deve estar presente nas alfândegas, nas fábricas, nas instituições sanitárias e nos tribunais: por ela se avança na indústria, por ela se detecta a fraude, ela descobre coisas novas, ela aponta o culpado ou isenta o inocente...

As inovações são raras, contudo, adoptam-se técnicas no frenesi de serem encontradas respostas mais apropriadas, multiplicam-se os cuidados para evitar que os

conteúdos das amostras sejam alterados, aperfeiçoam-se as condições com vista a melhores resultados fornecidos pelas manipulações. Intervindo em situações de peritagem, detectadas impurezas e falsificações, os processos analíticos mostram casos onde a vida corre perigo, casos em que a morte foi provocada.

Com efeito, depois de se constituir como uma forma de inquérito, nos efeitos que a palavra original (*αγαλλοις*) lhe outorgou — isto é, como solução, dissolução e libertação — a análise química passou a observar presenças e ausências, existências e não-existências nas reacções. Por isso, ela é convidada a participar, associada com outros métodos de pesquisa científica, incluindo, como também já foi referido, o exame vigilante dirigido pelas ciências humanas em formação.

Quando se fecha dentro das escolas, como começara por ser significativo aquando da criação do laboratório químico e dispensário farmacêutico do Hospital da Armada Real (1797)... quando saiu, depois, pela mão de Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829), em defesa de Coimbra, vitimada pela peste (1809) ou ameaçada pela segunda invasão francesa (1810)... Quando vai, como veremos, dinamizar as técnicas analíticas no Laboratório Municipal de Química do Porto (1884-1909), dirigido por Ferreira da Silva (1853-1923)... a Química sente que merece ser olhadas pelo público como ponta de lança (nunca pau de dois gumes) da ciência ao serviço do bem-comum e, para o conseguir, aponta-lhe com orgulho os sucessos bem visíveis já conseguidos no âmbito das técnicas e dos métodos analíticos.

Ana Luísa Janeira

António Joaquim Ferreira da Silva desenvolve intensa actividade de saneamento na cidade do Porto; análises hidrológicas, toxicológicas e bromatológicas, são relatadas em múltiplos e extensos escritos. A sua intervenção é sentida a todos os níveis; como Professor de Química apresenta livros de texto de Química Analítica Qualitativa e Quantitativa; funda a Sociedade Portuguesa de Química e Física e institui uma revista científica, *Revista Portuguesa de Química Pura e Aplicada*. A sua intervenção conhecedora e crítica de químico analista é decisiva na resolução de problemas litigiosos de vasta repercussão, que apaixonam a opinião pública e acabam por envolver a comunidade científica internacional.

Bem ilustrativo, é “O Ácido Salicílico e a Questão dos Vinhos Portugueses no Brasil em 1900”, que levou a cuidadosa experimentação e intensa troca de informação e de interpretações, que por correspondência entre cientistas de vários países, quer em acesas discussões públicas, como na Académie des Sciences de Paris, onde foi introduzido por M. Berthelot (Fig. 1).

Sendo o vinho um dos artigos mais importantes, sob o ponto de vista da realidade sócio-económica portuguesa, é compreensível o empenhamento dado ao controlo da sua qualidade.

#### ... numa economia privilegiando o vinho

A exportação de vinhos portugueses é conhecida desde o século XIV; entre 1367 e 1383, 12 000 pipas de vinho de mesa da província da Estremadura, saem do porto de Lisboa. Pouco depois, o vinho da região do Douro torna-se conhecido e apreciado, saindo do país pelo cais da cidade do Porto, de que toma o nome.

Apesar de, em 1843, a produção de vinho de mesa

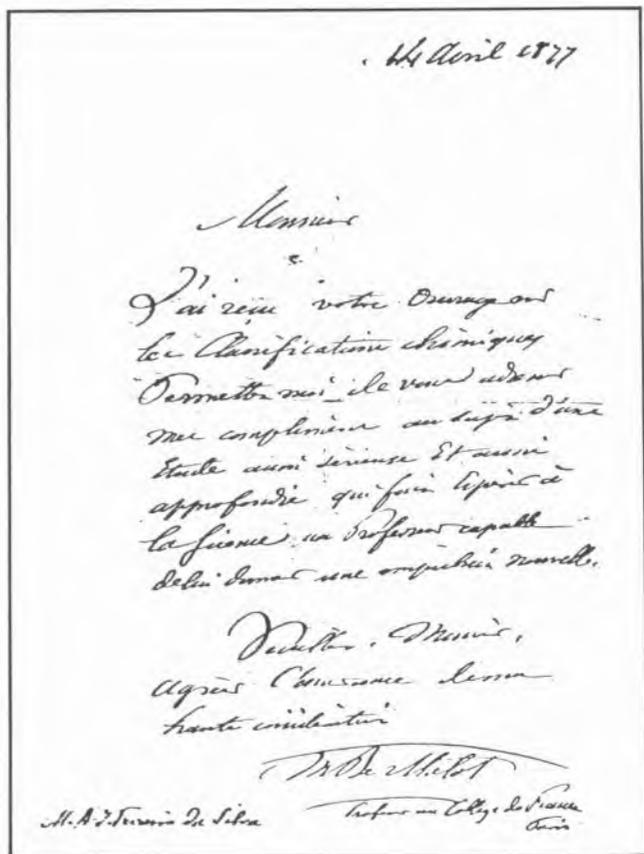


Fig. 1

atingir 800 000 pipas, a exportação praticamente estacionou, com a saída de 21 688 pipas ao preço de 15\$000 cada. Entretanto, o apreço pelo vinho do Porto manifesta-se de forma crescente, o que se revela tanto na quantidade exportada, como no preço; de 408 pipas em 1678 passa-se a 24 529 em 1743, a 60\$000 cada.

No tratado de Methuen, assinado em 1703 entre Portugal e Inglaterra, o vinho do Porto assume o papel de importante moeda de troca. Enquanto Portugal apoia a Grande Aliança Anglo-Austríaca na disputa travada com os Bourbons pelo trono de Espanha e dá preferência aos têxteis britânicos, os ingleses importam vinho do Porto, sobre o qual fazem incidir impostos um terço inferiores aos lançados sobre os vinhos franceses. Como cláusula do tratado, o rei de Portugal adquire o direito de proibir a importação de têxteis britânicos caso os ingleses reduzam os impostos sobre os vinhos franceses. Portugal liberta-se da dominação Franco-Espanhola, passando a ressituar-se na dependência económica da Inglaterra.

A indústria do vinho desenvolve-se rapidamente na região do Douro superior. Na procura de lucro, terrenos até aí ocupados com cereais, são convertidos em vinhas, a produção ultrapassa o consumo, a qualidade é adulterada e a exportação ressent-se, caindo para 12 847 pipas em 1757, ao preço de 10\$000.

Nesta altura intervem a administração forte e sistemática do Marquês de Pombal, pelo estabelecimento da Companhia Geral da Agricultura e das Vinhas do Alto Douro, com severas medidas restritivas. A qualidade é retomada, a exportação e o preço sobem, atingindo valores anteriores, 23 199 barris em 1789.

Com a Revolução Francesa, a Inglaterra aumenta as trocas comerciais com Portugal, mas uma vez o bloqueio acabado, procura outros mercados e outros

vinhos que começam a surgir mesmo em locais onde não há uvas.

É a própria Ciência, e a Química Analítica em particular, que facilita falsificações. Os progressos na Enologia e na Análise Química, com identificação de componentes, conduzem ao fabrico de vinho, de forma artificial.

#### A intervenção científica

Dos componentes do vinho, o álcool é maioritário, 125 l de álcool a 95° para uma pipa de 534 l. Com vista à beneficiação e conservação, tanto nas adegas, como durante o transporte, os vinhos Portugueses eram tratados com álcool obtido da destilação de vinhos inferiores em excesso de produção, o que lhes conferia características de aroma e sabor tão apreciadas. Doenças como o mildio e a filoxera, afectam a produção vinícola, particularmente em 1893. Em substituição do álcool de vinho, passa a ser incluído álcool industrial, obtido por fermentação de amido e sacarose, muito inferior em todas as características organolépticas.

O mercado brasileiro, que a partir da revogação do tratado de Methuen, em 1842, consome metade dos contingente de vinhos portugueses exportados, começa a sentir a falta das melhores marcas. O espírito de negócio leva comerciantes brasileiros a mandarem amostras para Espanha (Barcelona), para que se pudessem reconstituir imitações. Mas os consumidores, na maioria imigrantes portugueses, não se deixam enganar facilmente. É a altura do governo brasileiro encetar medidas de protecção da saúde pública; faz sair legislação a 1 de Janeiro de 1898, favorecendo vinhos de grau alcoólico inferior a 14°, não só pelo perigo para a saúde que o álcool industrial em si representa, como, porque um grau alcoólico superior facilita a adição posterior de água e outros vinhos de fraca qualidade. O Laboratório Nacional de Análises do Rio de Janeiro é encarregue de verificar, se em substituição do álcool, os exportadores estão ou não a adicionar outras substâncias alternativas, tal como o ácido salicílico.

De facto, embora em pequenas quantidades, 0,8 a 1 mg/l, começa a ser detectado ácido salicílico em alguns dos vinhos Portugueses de nomeada, o que leva a que seja banida a sua entrada nos mercados brasileiros. O laboratório brasileiro avança que, análises efectuadas em amostras distintas de vinho, dum mesmo lote, dão, por vezes, resultados positivos, por vezes negativos. Há um problema de amostragem, que pode conduzir a um de dois extremos, ou é detectado ácido salicílico na única das pipas analisadas, o resultado é positivo e o lote inteiro é condenado, ou por outro lado o resultado é negativo e o mercado é inundado de vinho com ácido salicílico.

Entretanto, testes paralelos conduzidos em Portugal, no Laboratório Municipal do Porto por Ferreira da Silva, não evidenciam presença de ácido salicílico (Fig. 2).

Surge, naturalmente, a questão de quais os métodos utilizados em cada um dos laboratórios e da importância da normalização de métodos. No Rio de Janeiro, usa-se o método de Pellet (Químico, Vice-Presidente da "Association des Chimistes de Sucrierie et Distillerie de France et des Colonies"), e no Porto, o método oficial alemão, austríaco, suíço e francês. Um e outro são, à altura, duas das trinta e cinco variantes do mesmo processo colorimétrico.

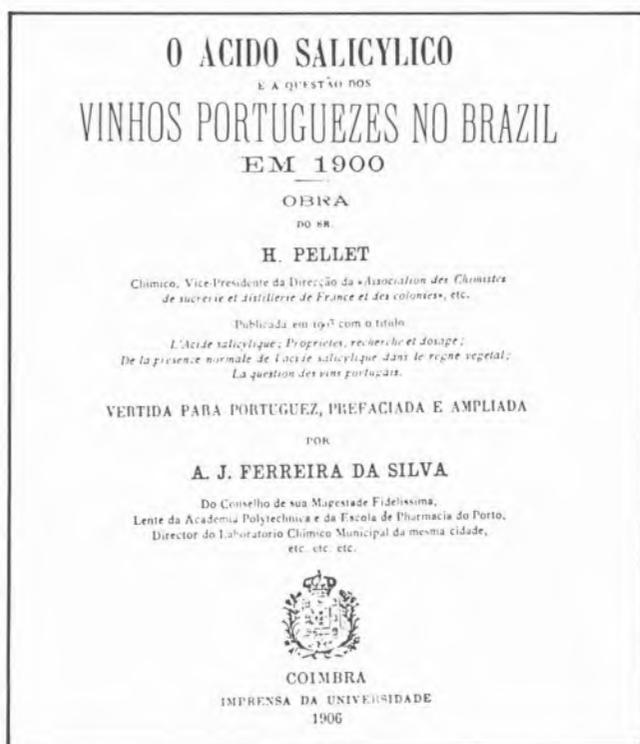


Fig. 2

### Operações envolvidas no doseamento colorimétrico de ácido salicílico

- Acidificação da amostra para pôr o ácido salicílico  $C_6H_4OHCOOH$  em liberdade
- Extracção com solventes orgânicos
- Evaporação
- Adição de “percloro de ferro”,  $FeCl_3$
- Observação da cor violeta característica do salicilato de ferro.

As diferenças fundamentais são:

	Pellet	Alemão, ...
Volume tomado de amostra/cm <sup>3</sup>	200	50
Solventes usados na extracção	éter; benzina	éter; éter de petróleo
Sensibilidade	1/100 000 000	1/200 000

Ferreira da Silva aplicou os métodos, não só nos vinhos em causa, como em vinhos de confiança absoluta. Chega mesmo a testar vinhos feitos por si, com uvas que ele próprio cultiva, para assegurar a ausência de ácido salicílico adicionado. De facto, surge por vezes a cor violeta pálida, que atribui a “uma substância que se comporta como o ácido salicílico” e que actua como interferente! A cor desenvolvida é, no entanto, demasiadamente ténue para que se possa confundir com a provocada por ácido salicílico adicionado. Ferreira da Silva quer extrair esta “substância” que imita o ácido salicílico, e, por análise elementar, identificá-la. Pellet está convencido que esta “substância” não é mais que o próprio ácido, componente natural dos vinhos.

Um problema, inicialmente legal e económico, transforma-se numa questão puramente científica, que vai sendo reformulada à medida que as investigações progridem.

A questão agora é: “qual a quantidade máxima de ácido salicílico admissível em vinhos naturais?”

Entretanto, o Governo Brasileiro, apesar de não saber ainda que um vinho natural pode conter ácido salicílico, e admitindo a presença duma substância com igual resposta ao método, passa a permitir vinhos que desenvolvem ligeira coloração com o “percloro de ferro”, correspondente a uma concentração de ácido salicílico inferior à que, para garantia de eficácia, se obtém por adição, sempre superior a 30-80 mg/l.

Confirmada a existência de ácido salicílico no vinho, procura-se a sua proveniência: “Já existiria nas uvas, ou é resultado do processo de fermentação?” E a investigação exaustiva progride em todas as variedades de uvas e de outros frutos e vegetais...

Um problema de génese legal e económica que procurou suporte na ciência, transformou-se, rapidamente, numa questão puramente científica, motivando avanços relevantes em domínios de investigação fundamental como:

Amostragem,

Sensibilidade e limite de detecção de métodos analíticos,

Extracção por solventes,

Detecção e remoção de interferências,

Análise elementar,

Química dos produtos naturais

e

Normalização de métodos analíticos.

M. Filomena G.F.C. Camões

### BIBLIOGRAFIA

- AGUIAR, Alberto de — “A Química no Porto (1762-1925)”. Porto, Empresa Industrial Gráfica do Porto, 1925.
- CARVALHO, Joaquim Augusto Simões de — “Memória Histórica da Faculdade de Philosophia”. Coimbra, Imprensa da Universidade, 1872.
- “Ciências Humanas”, Rio de Janeiro, vol. 5, n.º 16, Jan.-Mar., 1981.
- COSTA, A.M. Amorim da — “Primórdios da Ciência Química em Portugal”. Lisboa, Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, 1985.
- FORJAZ, António Pereira — “Portugal. As suas nascentes de água mineral”. Lisboa, Imprensa Nacional, 1929.
- IDEM — “Introdução à Análise Química Inorgânica”. 2.ª edição, Lisboa, Livraria Sá da Costa, 1946.
- FOUCAULT, Michel — “A Verdade e as Formas Jurídicas”. Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1974.
- IDEM — “Surveiller et Punir. Naissance de la Prison”. Paris, Gallimard, 1975.
- IDEM — “Histoire de la Sexualité. 1. La Volonté de savoir”. Paris, Gallimard, 1976.
- GAMA, José — “História da Filosofia em Portugal. Tópicos para um curso e indicações bibliográficas”. “Revista Portuguesa de Filosofia”, Braga, tomo 38, n.º 1, Abr.-Set., 1982.
- JANEIRA, Ana Luísa *et al.* — “Sobre as Ciências e as Tecnologias”. Lisboa, Didáctica Editora, 1980.
- MACHADO, Achilles; FORJAZ, António Pereira — “A Escola de Lisboa. As cadeiras de Química e os seus professores”. Lisboa, Faculdade de Ciências de Lisboa, 1937.
- SILVA, A.J. Ferreira da — “A Hygiene da Cidade do Porto”. Porto, Typographia de António José da Silva Teixeira, 1889.
- IDEM — “O Reconhecimento Analytico da Cocaína e Seus Sais”. Porto, Typographia de António José da Silva Teixeira, 1891.
- IDEM — “Relatórios do Laboratório Municipal de Química da Porto no período de 1884 a 1896”. Porto, Typographia de A. Fonseca de Vasconcellos, 1898.
- IDEM — “Recursos e Peritos na Fiscalização Sanitária do Porto em 1903”. Porto, Imprensa Portuguesa, 1905.
- IDEM — “O Ácido Salicylico e a Questão dos Vinhos Portugueses no Brazil em 1900”. Coimbra, Imprensa da Universidade de Coimbra, 1906.
- FORJAZ, António Pereira — “Introdução à Análise Química Inorgânica”. Livraria Sá da Costa, Lisboa, 2.ª edição, 1946.

# Os tóxicos dos alimentos

Margarida Alice Ferreira <sup>a</sup>

## 1. — Introdução

Na biosfera podemos conviver com mais de um centena de elementos, isto é, com tantos quantas foram as previsões de Mendeléeff. Com eles, a natureza, utilizando mais uns do que outros, fez arquitecturas moleculares maravilhosas em utilidade, deslumbrantes em beleza e algumas tenebrosas pelo perigo que encerram. Os químicos, na sua missão de colaboradores no plano da criação, por mimetismo com o natural e graças à força criadora da imaginação, saber e técnica, criaram, estão criando e continuarão a criar novas moléculas, enriquecendo continuamente o arsenal natural. A Indústria Química encarrega-se das suas preparações, divulgação e disseminação, daqui resultando que milhões de moléculas, na forma de vida ou não, constituam o nosso habitat.

Com elas, de modo permanente e contínuo, vamos aprendendo a viver fazendo as adaptações necessárias ou possíveis às exigências que vão surgindo e nos são reclamadas.

Apenas a vinte e sete desta centena de elementos é reconhecido o estatuto de "bioelemento". Destes, somente o oxigénio, o hidrogénio, o azoto, o carbono e mais dezto ocupantes da tabela periódica, 9F, 11Na, 12Mg, 15P, 16S, 17Cl, 19K, 20Ca, 23V, 24Cr, 25Mn, 26Fe, 27Co, 29Cu, 30Zn, 34Se, 42Mo, e 53I são considerados "essenciais" ao homem pela imprescindibilidade à sua fisiologia e desenvolvimento normal.

Alguns têm que ser ingeridos em formas muito particulares:

O H é necessário na forma de água,

O Co na forma de cianocobalamina (vitamina B<sub>12</sub>) e

O S na de metionina, etc.

Todos estes elementos de que precisamos nos são garantidos pelos alimentos desde que ingeridos em quantidade satisfatória, de forma variada, adequada e harmónica.

A grande maioria dos milhares de compostos orgânicos participantes nos processos bioquímicos são sintetizados endogenamente, e tal só é possível a partir de um número mínimo de moléculas simples.

Pode resumir-se a vinte e cinco o número mínimo de substâncias orgânicas que nos são essenciais e que obrigatoriamente temos de ingerir "pré-formadas" nos alimentos:

— 10 aminoácidos, geralmente ingeridos na forma de proteínas.

— 13 vitaminas.

— Um ácido gordo dos considerados essenciais (linoleico, linolénico e araquidónico).

— Um hidrato de carbono assimilável em quantidade impeditiva da cetose.

O homem vê-se confrontado com uma pleiade de elementos e compostos de que não precisa (ou julga não precisar) e irremediavelmente dependente de outros sem os quais não sobrevive. Vê-se obrigado a manter uma luta em duas frentes. Luta ao ataque e se preciso até à exaustão para conseguir os últimos e na defensiva contra os primeiros.

Não surpreende pois, que simultaneamente com os gemidos dos famintos e dos padecentes de malnutrição ouçamos as vozes de outros com "slogans" contra os "produtos químicos" contidos nos alimentos. E afinal todos têm razão.

De facto em todo o mundo, os desequilíbrios alimentares constituem um dos mais importantes factores de risco para a saúde pública e não menos preocupante e gravoso do que o causado pelos compostos estranhos, indesejáveis e tóxicos dos alimentos. Não faz sentido mencionar os desequilíbrios que em matéria alimentar se cometem entre nós uma vez que a nossa proposta é abordar os tóxicos dos alimentos. Valeria a pena fazê-lo.

Voluntária ou involuntariamente é, por via oral, que o homem mais frequentemente se intoxica.

O tóxico e o alimento constituem um binómio íntimo e solidário, de difícil dissociação tal é a carga que os mantém unidos.

O alimento mais útil ao organismo pode tornar-se por si mesmo tóxico, sendo a sua utilidade ou toxicidade dependente do estado fisiológico do indivíduo a quem ele se destina e da quantidade em que for ingerido. Os diabéticos têm que ingerir dietas hipoglucídicas, mais pobres em glúcidos do que as prescritas para indivíduos sãos, os hiperlipodémicos, dietas hipolipídicas, certos doentes renais dietas hipoproteicas, etc. sob pena de priorarem os seus estados. Alguns desses bioelementos têm de ser usados em quantidades reduzidas, havendo que respeitar uma correcta correlação entre eles sob pena de perderem a sua utilidade e passarem a ser deletérios.

As substâncias estranhas, aleloquímicas ou não nutritivas dos alimentos apenas se comportam como xenobióticos quando a quantidade ingerida, ou melhor, a quantidade absorvida ultrapassar o limiar da capacidade do organismo para as suas destoxicações.

A nutrição e a alimentação humana pauta-se por este equilíbrio e balanceamento de risco e benefícios que os alimentos protagonizam.

<sup>a</sup> Laboratório de Bromatologia, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto.

## 2. — Os contaminantes dos alimentos e as suas toxicidades

Os contaminantes, substâncias potencialmente tóxicas, aparecem pré-formadas ou não nos alimentos.

Têm origem natural, resultando da elaboração do metabolismo animal, vegetal e microbiano ou resultam da contaminação furtiva do alimento como consequência do ambiente aéreo, do solo, das águas e biocenoses: pesticidas, radonuclídeos, metais, hidrocarbonetos policíclicos e em várias outras fontes.

— **No desenvolvimento microbiano:** toxonas microbianas e micotoxinas.

— **Nas operações culinárias e utensílios de cozinha,** tais como: produtos de oxidação, polímeros, especialmente resultantes das gorduras, resíduos plásticos e metálicos.

— **Nos produtos de migração das embalagens,** como: cloreto de vinilo, estireno, vernizes e colas, etc.

— **Produtos resultantes das interações entre aditivos, com outros contaminantes, com os nutrientes do alimento e hipoteticamente com drogas medicamentosas, como por exemplo:** as nitrosaminas resultantes de reacções de nitritos com aminas, uretanos da reacção do dietilpirocarbonato com amónia, etc.

— **Produtos formados durante o processamento quer pelo calor quer pelas radiações ionizantes,** como: o benzopireno e antracenos (resultantes da fumaça), radicais livres, epóxidos, etc.

— **Produtos resultantes do envelhecimento durante a armazenagem ou da alteração dos alimentos:** furanoterpenos na batata, por exemplo.

— **Produtos formados no tubo digestivo pela acção das bactérias:** aminas e nitrosaminas, produtos de alteração do triptofano e da metionina.

Quanto à toxicidade que se lhes reconhece é múltipla e oscila entre limites muito vastos. Pode estender-se desde a inocuidade ou muito reduzida até a uma toxicidade aguda e letal, passando por formas tóxicas, leves e indefinidas e por outras de tipo crónico, de sintomatologia muito diversificada, resultantes de bioacumulações por soma de efeitos e mecanismos indirectos. Entre as acções mais graves destacam-se: alterações sanguíneas, efeitos hepatotóxicos, neurotóxicos, embriotóxicos, mutagénicos, teratogénicos, carcinogénicos e alergizantes, entre os muitos que poderiam ser citados.

### 2.1. — Intoxicações alimentares agudas

As castástrofes por razões alimentares de que ainda hoje ouvimos falar resultam da ignorância, da inconsciência, da incompetência, e da ganância do lucro fácil por parte do homem. Basta recordar o caso ocorrido em Espanha, em 1981, com azeite. Dezasseis mil pessoas foram intoxicadas com um síndrome tóxico de pneumonia atípica, vitimando cerca de 350. E, tudo isto, em consequência de traficantes ávidos de lucro terem tentado, sem conhecimento dos resultados, eliminar por aquecimento do óleo de colza a anilina que lhe servia de revelador para assim o mascararem no azeite. Continuando no cenário de intoxicações agudas veiculadas por óleos alimentares, podemos citar as atribuídas ao tricresilfosfato e aos policloretos de bifenilo (PBC<sub>2</sub>).

— **Ao tricresilfosfato,** violento neurotóxico, atribui-se a responsabilidade de uma série de intoxicações ocorridas, nos Estados Unidos, em 1930, em Marrocos em

1959 e posteriormente em 1977/78 no Ceilão, tendo sido atingidas vinte mil, duas mil e vinte pessoas, respectivamente. Excepção feita para Marrocos, a intoxicação foi acidental. Deveram-se à contaminação de óleos com plastificantes, de ignífugos e fluídos de sistemas hidráulicos, contendo tricresilfosfato.

— No Japão, em 1968, a contaminação de óleo de arroz com **policloretos de difenilo** em doses maciças de 2000 e 3000 p.p.m. fez um milhar de vítimas. Posteriormente, em 1979, numa recidiva, mais 1100 pessoas foram atingidas por terem ingerido óleo de arroz preparado por uma unidade industrial que utilizava **Kanechlor 400**, um bifenil a 48%, num fluído de permuta de calor.

Neste e noutros domínios da alimentação, o historial da intoxicação aguda é pródigo em exemplos que não cabe exaustivamente relatar. Por isso, por aqui nos quedamos.

### 2.2. — Intoxicação alimentar crónica

Os surtos catastróficos e espectaculares de intoxicação alimentar aguda têm, hoje, reduzido peso na esperança de vida do homem. O mesmo não se põe relativamente às possíveis consequências na intoxicação alimentar crónica. A este respeito sabe-se pouco. Acerca dela muito resta por averiguar e saber, mas pensamos ser de grande acuidade.

A toxicidade por bioacumulação, por soma de efeitos e por mecanismos indirectos constituem uma realidade preocupante.

O carácter e a magnitude do risco de qualquer xenobiótico depende das suas características moleculares intrínsecas, dizem respeito ao indivíduo e ao alimento que o veicula e aos teores em que se encontra no alimento, etc.

No domínio da carcinogénese, um dos mais preocupantes da nossa era, várias estruturas merecem atenção: as **nitrosaminas**, o **4,4' dimetilaminoazobenzeno** (amarelo de manteiga), a **aflatoxina B<sub>1</sub>**, produzida pelo (*Aspergillus Flavus*), os **policíclicos aromáticos** especialmente o **benzo(a) pireno**, o **cloreto de vinilo** e **acrilonitrilo** que podem contaminar os alimentos por migração das embalagens de plástico, os **produtos hormonomiméticos do tipo do dietilestilbestrol (DES)** da **trembelona** e do **zernanol** empregue nas explorações de animais como anabolizantes, na produção de carne.

Noutros domínios da toxicologia alimentar muitas outras substâncias merecem destaque particular:

— **Os resíduos dos produtos cárneos** resultantes da utilização de medicamentos veterinários, de antimicrobianos (antibióticos coccidiostáticos) e de anabolizantes que podem ficar nestes produtos se não forem respeitadas as regras correctas da sua utilização.

— **Os pesticidas clorados (DDT, dieldrina, lindano),** dos organofosforados e dos carbamatos constituem uma arma perigosa para a saúde e deverão ser controlados dado o uso indiscriminado sobretudo na agricultura.

— **As dibenzodioxinas cloradas,** especialmente o isómero 2,3,7,8-tetraclorobenzodioxina (TCDD) são portadoras de gravíssima toxicidade devendo rejeitar-se os alimentos que as revelem em teores da ordem dos 50 ppt (partes por trilião).

— **Os radionuclídeos** constituem um problema obscuro entre nós, por não termos equipamento para o seu controlo, mas nem por isso se pode esquecer o seu perigo.

— Os metais bioacumuláveis, tais como, **mercúrio, arsênio, chumbo, cádmio e selênio** têm merecido larga prospeção quer a nível dos alimentos quer a nível de embalagens e materiais que com eles normalmente contactam e são responsáveis por síndromas de toxicidade crônica. Nesta matéria, temos larga experiência vivida, quer através dos ensaios realizados sobre os materiais citados (louças, embalagens, trens de cozinha, utensílios industriais, etc.) quer através das análises que exportadores de alimentos enlatados nos vão solicitando. O panorama também aqui não é tranquilizador, se bem que não mais alarmante do que em muitos países.

### 3. — Tóxicos naturais dos alimentos

Os resíduos químicos e tóxicos são conotados com os alimentos ditos pré-embalados. A indústria química é a principal responsável. Preferimos os alimentos em “natureza” por serem “genuínos”. Também eu tenho essa preferência. Mas haverá hoje alimentos genuínos? Também não podemos ignorar que os alimentos em natureza são intrinsecamente portadores de tóxicos violentos, já não falando nos que mencionamos e que vão adquirindo ao longo do circuito comercial até nossas casas e aqueles que aqui nós fabricamos mercê de erros que cometemos nas operações culinárias. Vejamos:

#### 3.1. — Enzimas inibidoras?

Na literatura, cereais e legumes indicam-se como contendo inibidores enzimáticos perturbadores do nosso normal processo digestivo. Assim, **inibidores tripsínicos e quimiotripsínicos** têm sido descritos em plantas comestíveis como batata, tomate e amendoim. **Inibidores da Amilase**, quimicamente glicoproteínas referem-se no Yam ou Inhame, **Dioscorea alata** muito usada como substituto da batata em muitos países da América do Sul, da África e até na Ilha da Madeira. No bróculo, no açúcar da beterraba, nos espargos, nas batatas, no rábano, nas cenouras e até nas laranjas e nas maçãs e em tantos outros alimentos têm sido detectados **inibidores das colinoesterases**.

#### 3.2. — Lectinas

Hemaglutininas e lectinas, substâncias da natureza proteica, têm sido referidas em algumas variedades de cultivares de **P. vulgaris** (feijões) e soja. Referem-se como depressoras do crescimento e do apetite.

#### 3.3. — Aminoácidos tóxicos

A maior luta, do ponto de vista alimentar, que o homem trava com a natureza é para adquirir aminoácidos e sobretudo alimentos ricos nos dez aminoácidos que lhe são essenciais.

Todavia, há alguns aminoácidos produzidos por plantas e que lhe são tóxicos, como por exemplo, o **oxalil L $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  diaminobutírico** e **propiónico** isolado do **L. sativus**.

Outros, como a **hipoglicina**, a **mimosina**, a **selenocisteína** e a **selenocistina** são também deletérios.

### 3.4. — Lípidos tóxicos

Os lípidos fazem parte da dieta humana, cabendo-lhes uma quota de 20% a 30% das necessidades energéticas diárias.

Porém, óleos derivados de algumas Crucíferas, **Brassica spp.**, tais como, o óleo de colza e de mostarda contêm ácidos gordos de efeitos tóxicos: **ácido erúxico** ou **13-cisdocosenoico** (C<sub>22:1</sub>) e **11-eicosenoico** (C<sub>20:1</sub>).

Na sintomatologia tóxica incluem-se: alterações cardíacas, adrenais e hepáticas e atraso de crescimento em animais de experiência.

O óleo de colza é consumido por milhões de pessoas, particularmente asiáticos. Nós também vamos ter que consumi-lo quer queiramos quer não e num futuro próximo. Acreditamos que os teores do ácido citado não excedam mais de 5% dos ácidos totais dos óleos alimentares, tal como a lei comunitária estipula.

### 3.5. — Carcinógenos e alérgenos naturais

Carcinógenos e alérgenos nos alimentos “em natureza” também os há.

#### 3.5.1. — Carcinógenos ou procarcinógenos

Aos **glucosinolatos** do óleo de colza e a **goitrina** (5-Viniloxazolidina-2-tiona) das Crucíferas (mostarda, repolho, nabças, etc.) são atribuídas acções carcinogénicas.

A goitrina inibe a incorporação do iodo nos precursores da hormona da tiroide conducentes à tiroxina, provocando hiperplasia e hipertrofia da glândola tiroide. Às agliconas dos glucosinolatos, geradores de tiocianeto e isotiocianato associam-se efeitos neurológicos.

#### 3.5.2. — Alérgenos

Há alimentos que manifestam mais frequentemente acções alergizantes do que outros, Estão neste caso: o leite, o cacau, o chocolate, os morangos, o trigo, etc. Urticária, rinites, asma, cefalalgia, conjuntivites, inflamações articulares, inflamações vesiculares e irritabilidade é todo um quadro sintomatológico bem conhecido dos médicos alergologistas e frequentemente com etiologia alimentar.

Estes efeitos estão particularmente conotados com histamina e outras amins e também com glicoproteínas, com o glúten (caso do trigo), dos alimentos citados.

As notas que aqui deixamos constituem uma pequena amostragem da vastidão do tema dos tóxicos alimentares. O leitor interessado poderá preencher as lacunas e ampliar os conhecimentos nesta temática consultando a bibliografia indicada [1-5].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] E.M. Boyd, *Toxicity of Pure Foods*, CRC Press, 1976.
- [2] I.E. Liener, *Toxic constituents of Plant Foodstuffs*, Academic Press, 1969.
- [3] I.E. Liener, *Toxic Constituents of Animal Foodstuffs*, Academic Press, 1974.
- [4] J. Gilbert, *Analysis of Food Contaminants*, Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
- [5] J.V. McLoughlin e B.M. McKenna, *Foods Science and Human Welfare*, Volume 4, Proceedings of the Sixth International Congress of Food Science and Technology, Boole Press, Dublin, 1983.



**SOFOEQUIP**

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

---

**DINAMISMO - QUALIDADE - SERVIÇO**  
**ESCOLHA - EFICIÊNCIA**

*PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS  
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!*

**Estamos à distância do seu telefone...**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12-1.º  
TEL. 259 44 62

2625 PÓVOA ST.ª IRIA  
TELEX 43926 DISO-P

**COLABORE  
COM A  
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE  
O PAGAMENTO  
DAS  
SUAS QUOTAS**

# Digestão metanogénica

## — Parametrização: algumas observações

H. Bilou Chaveiro, A. Romão,  
J.M. Santos Arteiro, C. Ferreira de Miranda <sup>a</sup>

*Situa-se a importância da biomassa como fonte de energia renovável e a digestão metanogénica como técnica de aproveitamento do potencial energético da biomassa. Dá-se um esquema de parametrização do processo permitindo tratar o digestor como uma caixa preta e indica-se o significado e utilização dos parâmetros mais representativos. Referem-se por outro lado algumas observações, baseadas na nossa experiência com digestores de laboratório, sobre a aquisição dos dados analíticos pertinentes. Procura-se também evocar as conotações didácticas (curriculares, de extensão) do assunto.*

### 1. Digestão metanogénica, novidade antiga com interesse actual.

A digestão metanogénica tem já uma tradição bastante longa como processo de remover matéria orgânica de águas residuais, à escala industrial (Birmingham, 1908) e de produzir gás combustível (1920-1930). Cerca de 50% das estações de tratamento de esgotos do Reino Unido são quase auto-suficientes em energia graças à inclusão da digestão anaeróbica no processo de tratamento de lamas de decantação e, em França, as estações modernas voltam a recorrer a digestores metanogénicos de grande volume (capacidade total na ETAR de Archères, Região Parisiense: 200 000 m<sup>3</sup>).

Assiste-se hoje a uma "redescoberta" desta técnica, num contexto mais alargado, como uma das duas principais vias de aproveitamento energético da biomassa residual húmida. o "digestor chinês", popularizado pelo divulgadores, utiliza uma tecnologia extremamente simples, apropriada no seu âmbito mas inadequada aos nossos hábitos e necessidades energéticas. O grau de sofisticação tecnológica adequado a países como o nosso não exige contudo mais que os conhecimentos técnicos correntemente dominados pelo engenheiro civil, pelo engenheiro mecânico e pelo químico. O próprio processo de digestão metanogénica apesar de complexo, apenas requer para correcta utilização um entendimento das suas linhas gerais, uma adequada parametrização e a avaliação e controle dum número restrito de parâmetros.

Encarado desta maneira, o assunto pode ser tema de formação de agentes técnicos capazes de assegurar a condução de digestores, cujo número é legítimo supor que sofra um incremento rápido no futuro imediato, dado o seu duplo benefício, importante na actual conjuntura energética e ambiental, como produtores de energia e redutores de poluição.

### 2. Biomassa, produção de energia e fermentação metanogénica

A biomassa é a fonte de energia renovável mais abundante a seguir à energia solar (1). Considerados o seu potencial energético e o grau de conhecimento e fiabilidade

das tecnologias, numa estratégia de custos mínimos e elevada segurança na produção de energia, a Agência Internacional de Energia dá-lhe prioridade 2 nos programas de ID & D (2). Em 1983 a biomassa cobria 3,5% do consumo total de energia nos Estados Unidos, e o nuclear 3,8%; prevê-se para 1985 que as respectivas contribuições sejam 4,5 e 5,2% (3).

O potencial químico da biomassa, referido ao estado de oxidação mais estável do carbono na atmosfera terrestre, isto é à formação de dióxido, pode avaliar-se pela relação de Patel e Erickson (4) entre a entalpia de combustão molar e o número de electrões transferidos formalmente do átomo de carbono ao de oxigénio:  $\Delta H_{298}^0 = -111 n_e \text{ kJ mol}^{-1}$ . Muito mais difícil é a avaliação da energia utilizável que representa a biomassa, porquanto: (i) é difícil recensear e quantificar as reservas; (ii) trata-se duma fonte de energia geralmente dispersa, associada portanto a elevadas quantidades de entropia cuja remoção é energeticamente dispendiosa. Cita-se para Portugal uma disponibilidade de biomassa equivalente a 2,4 Mtep (1 Mtep = 10<sup>13</sup> kcal) (1) que convém comparar com o nosso consumo de energia em 1980: 10,1 Mtep (ref. 1, p. 20).

Os processos termoquímicos de aproveitamento energético da biomassa — técnicas tradicionais ou melhoradas de queima, pirólise, gaseificação — deixam de dar balanço positivo para teores de humidade superiores a 80% e de ser praticáveis já para teores de humidade inferiores. Dos processos bioquímicos, adequados esses ao aproveitamento da biomassa húmida, a produção de etanol por fermentação alcoólica e a de metano por fermentação metanogénica são os que atingiram presentemente o estágio de viabilidade económica e os que mais convém desenvolver no nosso país (5).

A fermentação metanogénica, aplicável a grande variedade de substratos, produz combustível, o biogás (metano diluído com cerca de 40% de dióxido de carbono), que se separa espontaneamente da mistura reaccional em estado de pureza suficiente para utilização imediata (aquecimento) ou mediante purificação sumária (motores de explosão). O poder calorífico é maior que o de gás da hulha, mas menor que o do butano (26,19 e 126 kJm<sup>-3</sup> respectivamente). O metano não se pode porém liquefazer à temperatura ambiente. O processo de metanização decorre em condições de anaerobiose e em termos muito gerais pode descrever-se do seguinte modo (Fig. 1): num primeiro passo, uma comunidade bacteriana transforma a matéria sólida do substrato em moléculas mais pequenas, solúveis ("liquefacção") e, depois, estas ou em acetato de hi-

<sup>a</sup> Departamento de Química e Centro de Ecologia Aplicada da Universidade de Évora.

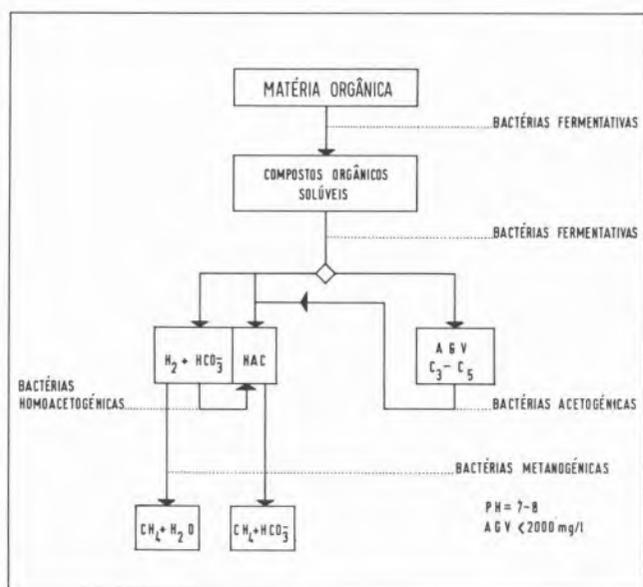
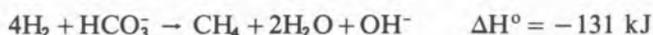


Fig. 1

Esquema muito simplificado da digestão metanogénica

drogénio ou em ácidos gordos voláteis em C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> (AGV), além de dióxido de carbono. Os AGV podem, por sua vez, ser degradados a acetato e hidrogénio. Finalmente, as bactérias metanogénicas utilizam o dihidrogénio ou, eventualmente, o acetato como fontes de energia, funcionando a molécula de metano como “despejo” final de electrões:



A primeira via é preferida já que o balanço energético da segunda apenas excede ligeiramente a energia necessária para a transformação de ADP em ATP. (30 kJ mol<sup>-1</sup> a 25 °C e pH=7). (Para mais detalhes veja-se por exemplo a ref. 6).

O conhecimento pormenorizado da microbiologia e da bioquímica da fermentação metanogénica, essencial para a sua compreensão e para um eventual melhoramento da tecnologia, não é indispensável nem no projecto nem no controlo do funcionamento de digestores metanogénicos. Estes podem tratar-se como uma caixa preta (Fig. 2) a respeito da qual se sabe caracterizar e quantificar o que entra com o **afluente**, o que sai com o **efluente** e certos parâmetros que reflectem o bom ou mau funcionamento do digestor.

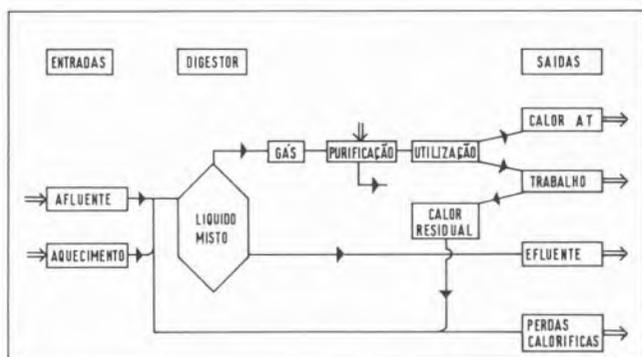


Fig. 2

O digestor metanogénico como “caixa preta”

### 3. Parametrização da digestão metanogénica

O afluente é caracterizado pela **temperatura** e pelas **concentrações** dos constituintes com incidência na fermentação metanogénica e ainda pela **velocidade** (cargas) a que é introduzido no sistema. O efluente é também caracterizado pela temperatura e por concentrações. A transformação é descrita em termos de **velocidade de produção** (produtividades) e de **rendimentos**. É que se resume no Quadro 1 em que se segue de perto o esquema de parametrização de Nyns (7).

#### Concentrações

As concentrações traduzem:

- O teor em matéria sólida. Interessa não só do ponto de vista do potencial metanogénico do substrato como também do das suas propriedades reológicas, as quais condicionam o tipo de digestor de dispositivos de bombagem a utilizar (cf. Quadro 2). Os ST indicam a concentração em matéria orgânica + matéria inorgânica; os SV a matéria orgânica; o RC, o teor em matéria inorgânica.
- O potencial metanogénico (SV, CQO) e a fermentescibilidade (CBO) do substrato.
- O nível dos nutrientes ([NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]; [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]).
- A toxicidade do meio (AGV; [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]; pH).
- A acidez e a sua estabilidade (pH e [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]).
- A capacidade metanogénica do digestor (concentração em F<sub>420</sub>).

Vários dentre estes parâmetros não são susceptíveis duma determinação analítica exacta. Assim, os sólidos totais podem identificar-se com o resíduo seco (RS) que se obtém por evaporação à secura a peso constante a 105 °C: há no entanto perda de compostos orgânicos voláteis e de carbonato de amónio; não seria porém fácil, nem valeria a pena, determinar exactamente aquilo que a designação de sólidos totais implica. É útil e suficiente a definição operacional, isto é, o resultado que se obtém operando em condições criteriosamente escolhidas e perfeitamente determinadas. O mesmo reparo se pode fazer a respeito dos SV, da CQO e da CBO. (As definições operacionais são consignadas em normas elaboradas por organismos idóneos e homologadas oficialmente: é o caso das Normas Portuguesas da Direcção Geral da Qualidade do Ministério da Indústria e das Normas AFNOR — Association Française de Normalisation). As determinações de ST, de SV e de CQO são consideradas com algum detalhe no ponto 5.

O teor em ácidos gordos voláteis é um indicador de funcionamento muito importante: se a simbiose entre as diferentes populações bacterianas é perturbada e se as bactérias metanogénicas deixam de consumir o hidrogénio disponível, a acumulação deste leva a que predomine a via AGV (cf. Fig. 1). Como os AGV são tóxicos para as bactérias metanogénicas (limite de toxicidade: 350 meq/l), a respectiva população pode diminuir de maneira catastrófica e o digestor entrar em fermentação rânvida. É então praticamente impossível restaurar as condições de fermentação metanogénica. O desequilíbrio pode ser provocado por variação brusca nas condições, nomeadamente de carga ou de acidez.

Quadro 1  
Parametrização da digestão metanogénica

1 — Concentrações		
Parâmetros	Unidades	é, condiciona ou exprime
Sólidos totais (ST)	g/l, kg	prop. reológicas
Sólidos voláteis (SV)	g/l, kg m <sup>-3</sup>	potencial metanogénico
Resíduo Calcinado (RC)	g/l, kg m <sup>-3</sup>	conc. em subst. inorgânicas
Carência Química de Oxigénio (CQO)	g(O <sub>2</sub> )/l, eq/l	potencial metanogénico
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)	g(O <sub>2</sub> )/l, eq/l	fermentescibilidade
Azoto Total (Kjeldahl)	g(N)/l, eq/l	nutriente
Amónio	g(N,NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )/l, eq/l	nutriente
Fosfato	g(P,PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )/l, eq/l	nutriente
Ácidos Gordos Voláteis (AGV)	mg/l	tóxico
Alcalinidade (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	g/l, eq/l	pH e estabilidade do pH
pH	—	
Coenzima F <sub>420</sub> (C <sub>F<sub>420</sub></sub> )	μmole/l	conc. da população metanogénica
2 — Velocidades		
Parâmetros	Unidades	é, condiciona ou exprime
<b>Cargas:</b>		
Carga hidráulica (C <sub>H</sub> )(*)	m <sup>3</sup> (afl.)/m <sup>3</sup> (dig.)/dia	Vol. afluyente por u.v. de digestor e por u.t.(**)
Carga volúmica (C <sub>V</sub> )	kg (SV)/m <sup>3</sup> (dig.)/dia	massa de SV por u.v. de digestor e por u.t.
Cargas mássicas (C <sub>M</sub> ) — relat. ao subst. (C <sub>MS</sub> )	kg (SV)/kg (SV)/dia	massa de SV por u.m. de SV no digest. e por u.t.
— relat. à popul. metanogénica (C <sub>MF<sub>420</sub></sub> )	kg (SV)/μmole F <sub>420</sub> /dia	massa de SV por qde de F <sub>420</sub> e por u.t.
<b>Produtividades:</b>		
Velocidade de produção de metano (V <sub>CH<sub>4</sub></sub> )	m <sup>3</sup> (CH <sub>4</sub> )/m <sup>3</sup> (dig.)/dia	volume de metano por u.v. digestor e por u.t.
Veloc. espec. de prod. de metano (Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (F <sub>420</sub> ))	l(CH <sub>4</sub> )/μmole F <sub>420</sub> /dia	volume de metano por qde de F <sub>420</sub> e por u.t.
Veloc. de conversão do substrato (V <sub>Le</sub> )	kg (SV)/m <sup>3</sup> (dig.)/dia	massa de subst. transf. por u.v. digestor e u.t.
Veloc. de síntese de F <sub>420</sub> (V <sub>F<sub>420</sub></sub> )	μmole (F <sub>420</sub> )/m <sup>3</sup> (dig.)/dia	qde de F <sub>420</sub> sintet. por u.v. digestor e por u.t.
Veloc. de formação de AGV (V <sub>AGV</sub> )	mg/l/dia	
Potência do digestor (P <sub>term</sub> , P <sub>elect</sub> )	KW	Prod. líquida de energia por u.t.
(*) O inverso da carga hidráulica é o tempo de retenção hidráulico, θ.		
(**) u.v., m., t. — unidade de volume, massa, tempo.		
3 — Rendimentos		
Parâmetros	Unidades	é, condiciona ou exprime
Conversão (Y <sub>conv</sub> )	—	fracção do subst. transformado
Conversão limite (Y <sub>conv.∞</sub> )	—	conversão para θ = ∞
Eficácia (Y <sub>ef</sub> )	l(CH <sub>4</sub> )/g, m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	vol. de metano/u.m. do subst. transformado
Rendimento (Y <sub>ec</sub> )	l(CH <sub>4</sub> )/g, m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	Vol. de metano/u.m. de subst. tratado
Rendimento limite (Y <sub>ec.∞</sub> )	l(CH <sub>4</sub> )/g, m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	rendimento para θ = ∞
Rendimento termodinâmico (Y <sub>term</sub> )	kJ (CH <sub>4</sub> )/kg (SV)	poder calorífico de CH <sub>4</sub> /u.m. de SV
Rendimento Y <sub>CH<sub>4</sub>/F<sub>420</sub> sint.</sub>	l(CH <sub>4</sub> )/μmole (F <sub>420</sub> )	vol. de metano/que qde de F <sub>420</sub> sintetizado
Rendimento Y <sub>Le/F<sub>420</sub> sint.</sub>	g (SV)/μmole (F <sub>420</sub> )	massa de subst. transf./qde de F <sub>420</sub> sint.

O pH é também um excelente indicador de funcionamento fácil de seguir: deve estar compreendido entre 6,5 e 8,5; uma descida rápida de pH deve ser prontamente detida por adição duma base (cal ou carbonato de cálcio) a fim de evitar a destruição da flora metanogénica. A presença de ião hidrogenocarbonato em con-

centrações relativamente elevadas é a garantia de estabilização do pH na zona adequada à fermentação metanogénica. Porém, o seu contra-íão é normalmente o ião amónio nos substratos de origem biológica, o qual se torna tóxico para concentrações elevadas, dependendo o limite de toxicidade do pH. No ponto 6

Quadro 2  
Teor em sólidos suspensos e propriedades reológicas (\*)

SS(%)	Fluidez de chorumes ou estrumes
< 10	aquoso
10 — 12,5	pouco espesso
12,5 — 15	pastoso
15 — 20	muito espesso
> 20	não escorre

(\*) Adaptado da ref. (8)

indicam-se algumas observações referentes a pH, alcalinidade e teor em amónio.

Enfim, a concentração em coenzima  $F_{420}$  permite avaliar directamente a densidade da população bacteriana metanogénica. Com efeito, este coenzima, específico das bactérias metanogénicas em que substitui o FAD como portador de hidrogénio (6) é caracterizado por uma emissão de fluorescência a 470 nm por excitação a 420 nm (9). Torna-se assim possível o doseamento fluorimétrico do coenzima  $F_{420}$  como medida directa da "concentração" em bactérias metanogénicas, difícil de avaliar por processos microbiológicos (10).

A concentração em substrato e a concentração em  $F_{420}$  representam os dois aspectos, as duas componentes, do potencial metanogénico do sistema às quais poderíamos chamar "potencial digerível" e "potencial digestor", compreendendo-se que uma deva equilibrar-se com a outra.

### Velocidade

Face ao "potencial digestor", a introdução do substrato a uma velocidade determinada constitui uma carga; para tomar a expressão desta independente do tamanho do digestor convém referi-la ou à unidade de volume deste, ou à unidade de massa de substrato nele contido, ou, melhor, à quantidade de  $F_{420}$  nele presente.

A performance do sistema no tratamento da carga que recebe pode traduzir-se por índice utilitário ou por um índice relacionado com o mecanismo da digestão. No primeiro caso, se se considera a produção de energia, poderá recorrer-se à velocidade de produção de metano (referida à unidade de volume do digestor para nos libertar do efeito de dimensão deste); se se considera a eliminação de substrato, visto como agente de poluição, convirá considerar a velocidade de conversão do substrato. No segundo caso, interessa a velocidade específica de produção de metano, volume de metano produzido por unidade de tempo e de quantidade de  $F_{420}$ .

Serão ainda parâmetros de interesse os que exprimem as velocidades de produção do próprio  $F_{420}$  que condiciona o "potencial digestor" e a de agentes tóxicos (AGV) que o contrariam.

Do ponto de vista da produção de energia convém definir a potência calorífica (útil),  $P_{term}$ , do digestor pela diferença entre o poder calorífico do metano produzido por unidade de tempo e a potência calorífica que é necessário dispender para manter o digestor à temperatura de trabalho. Poderá ainda definir-se, convencionalmente, uma potência mecânica ou uma potência eléctrica  $P_{elect} = 0,25 P_{term}$ .

### Rendimentos

O digestor pode ser encarado como um transformador do afluente em metano e efluente e ainda em produtos parcialmente retidos, como a própria massa bacteriana (Fig. 3). O sistema nunca está em equilíbrio mas pode atingir um estado estacionário. Cabe então definir rendimentos de transformação, os quais dependerão das condições operatórias, nomeadamente do fluxo de matéria através do sistema; este pode exprimir-se pelo tempo de retenção  $\theta$ , isto é, o tempo neces-

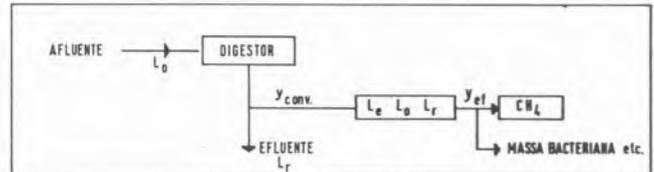


Fig. 3

O digestor metanogénico como "transformador" de substrato

sário para renovar todo o conteúdo do digestor suposto alimentado de maneira contínua.

Assim, se forem, num dado intervalo de tempo,  $L_0$  a quantidade de substrato introduzido com o afluente,  $L_r$  a quantidade que sai no efluente e  $L_c = L_0 - L_r$  a quantidade transformada, o rendimento de conversão do substrato, abreviadamente a **conversão**, será:

$$Y_{conv} = \frac{L_c}{L_0}$$

e a **eficácia** com que o substrato transformado o é em metano virá dada por:

$$Y_{ef} = \frac{V(CH_4)}{L_c}$$

correspondendo a um **rendimento** de transformação do substrato em metano dado por:

$$Y_{ec} = \frac{V(CH_4)}{L_0} = Y_{conv} \cdot Y_{ef}$$

Todos estes rendimentos dependem da maior ou menor proximidade entre o estado estacionário e o equilíbrio, que seria atingido para um tempo de retenção infinitamente longo ( $\theta \rightarrow \infty$ ); atingiriam então por sua vez os correspondentes valores limite,  $Y_{\infty}$ .

Considerando o sistema do ponto de vista da transformação numa fonte de energia (biomassa) noutra (metano) poderá definir-se um rendimento termodinâmico, correspondendo ao poder calorífico do metano que se obtém por cada unidade de masa de substrato (SV) introduzida no digestor.

Vendo no digestor um produto de energia (sob a forma de potencial químico do metano), tem interesse como indicador de funcionamento a produtividade de metano referida à unidade de concentração de  $F_{420}$ . Com efeito, para um digestor bem projectado que conserve o máximo de massa bacteriana, uma adequada relação de forças entre as diferentes espécies de bactérias e boas condições do meio traduzir-se-ão por uma optimização deste indicador.  $Y_{CH_4/F_{420}}$  parece não poder ultrapassar 1,5 m<sup>3</sup> de metano por dia por micromole de  $F_{420}$  por litro (7). Semelhantemente, se se considera o diges-

Quadro 3

Valores típicos de alguns parâmetros da digestão metanogénica

SV = 30-100 kg/m <sup>3</sup>	(≈ 3-10 %)
C <sub>F<sub>420</sub></sub> < 1,5 μM	
C <sub>v</sub> = 2-6 kg (SV)/m <sup>3</sup> .dia	
θ = 10-25 dias	
T = 35 ± 5°C	
pH = 7-8	
V = 0,5-1 m <sup>3</sup> (biogás)/m <sup>3</sup> .dia	%CH <sub>4</sub> ≈ 70%
Y <sub>conv</sub> = 0,3-0,5	
Y <sub>ef</sub> = 0,3-0,7 m <sup>3</sup> (biogás)/Kg (SV eliminado)	
Y <sub>conv</sub> = 200-300 l (biogás)/kg (SV introduzido)	

- 10 — Volume de substrato introduzido periodicamente (x)
- 11 — Volume de gás produzido por dia (x)
- 12 — Composição do gás (x)
- 13 — Energia consumida para aquecer o afluente e manter a temperatura do digestor.

Além do conhecimento do volume do digestor e da temperatura de trabalho, é indispensável conhecer os parâmetros marcados com (x). (Se em 3 se escolher os SV, terá obrigatoriamente de se passar pela determinação de 1 e 2). (a), (d) e (e) indicam que as análises dever fazer-se em tomas retiradas do afluente, do

Quadro 4  
Características e performances de alguns digestores

	Achères	MPHD	Gobar	Lisovo
Volume do digestor (m <sup>3</sup> )	200.10 <sup>3</sup> (*)	400.10 <sup>3</sup> (**)	9	900
L <sub>o</sub> (kg (SV)/m <sup>3</sup> )	?	4	100	?
C <sub>v</sub> (kg (SV)/m <sup>3</sup> .dia)	3	1,5		
Remoção de matéria orgânica (%)	30	45		
Produção diária de biogás (m <sup>3</sup> /dia)	100.10 <sup>3</sup>	250.10 <sup>3</sup>	0,09	1,3.10 <sup>3</sup>
Produtividade de biogás (m <sup>3</sup> (biogás)/m <sup>3</sup> .dia)	0,5	0,6	0,01	1,4
Y <sub>ec</sub> (l/kg (SV introd.))	160	150	15	
Potência (KW)	30 Mw	49 Mw	0,020	300

(\*) os dados referem-se à totalidade dos digestores de cada uma das ETAR: Achères — Estação de tratamento de esgostos da região parisiense; NPHD — Metropolitan Public Health Division of the Thames Water Authority, região londrina; Gobar — Instituição para a implementação da produção de biogás, Índia; Lisovo — Aviário, Leiria; Trauste — Criação de gado bovino, Tauste, perto de Samora, Espanha.

tor como um eliminador de CQO no afluente, terá interesse avaliar o rendimento  $Y_{L_c/F_{420}}$  que dá a massa de substrato transformado por unidade de concentração de  $F_{420}$  sintetizada durante o mesmo intervalo de tempo.

Nos Quadros 3 e 4 indicam-se alguns valores típicos dos principais parâmetros da digestão metanogénica e as *performances* de digestores representativos de aplicações mais correntes.

#### Parâmetros suficientes

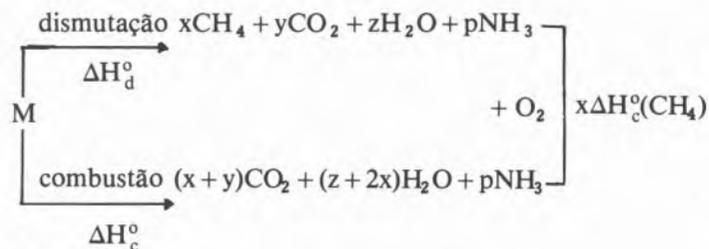
Os diferentes parâmetros **característicos** do sistema acima referido podem determinar-se a partir dum número mais restrito de **parâmetros suficientes**:

- 1 — Resíduo seco
- 2 — Resíduo calcinado
- 3 — Sólidos voláteis ou melhor, CQO (x) (a) (e)
- 4 — pH (x) (d)
- 5 — Alcalinidade (d)
- 6 — Teor em amónio (a)
- 7 — Teor em ácidos gordos voláteis (d)
- 8 — Teor em fosfato (a)
- 9 — Concentração em coenzima  $F_{420}$  (d)

digestor ou do efluente, respectivamente. No caso de substratos de origem animal a alcalinidade permite fazer uma estimativa do teor em amónio (cf. ponto 6). O teor em fosfato só necessita de ser avaliado se se de-sejar conhecer o valor fertilizante do efluente ou se, dada a natureza do substrato (resíduo industrial, por exemplo), se suspeitar de deficiência neste nutriente. Outros “nutrientes” importantes nesse caso não são mencionados aqui, tais como oligoelementos, vitamina B<sub>12</sub>, etc. A CBO raramente é determinada.

#### 4. Energética da fermentação metanogénica. Potenciais metanogénico e energético, composição e carência química de oxigénio dum substrato

Consideremos uma molécula orgânica M contendo, além de oxigénio e hidrogénio, azoto; outras espécies de composição mais complexa são irrelevantes no presente contexto dada a sua muito baixa abundância relativa. Suponhamos, por um lado, que M sofre dismutação passando totalmente a C<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e, por outro lado, que M é submetida a combustão; admita-se que em ambos os casos o azoto mantém o seu estado de oxidação III, isto é, aparece sob a forma de NH<sub>3</sub> no final da transformação. Considerando ainda a combustão do metano, pode estabelecer-se o seguinte diagrama (\*):



onde

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_d^\circ + x\Delta H_c^\circ(\text{CH}_4)$$

A equação de dismutação mostra que o número de oxidação total do carbono em M é  $4y-4x$ , pelo que a combustão implica um incremento igual a  $8x$ . A relação de Patel e Erickson e a entalpia de combustão do metano dão então:

$$-8x \cdot 111 = \Delta H_d^\circ - x \cdot 888$$

isto é

$$\Delta H_d^\circ \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1)$$

visto que a digestão metanogénica consiste na dismutação do carbono (dado ter lugar na ausência dos outros redutores ou oxidantes), o processo da metanogénese não é pois exotérmico e a diminuição de entalpia livre que o torna possível resulta essencialmente duma contribuição entrópica ou de associação com reacções exergónicas.

Vejamos agora quantas moles de metano se podem obter, por dismutação, a partir de M. Se M contiver  $a$  átomos de carbono por mole e o total dos respectivos números de oxidação for  $n=4y-4x$ , com  $a=x+y$  vem:

$$x = 4a - n/8 \text{ moles de CH}_4/\text{mole de M.}$$

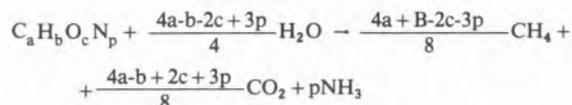
Corresponde-lhe um poder calorífico dado pela entalpia de combustão:

$$Q = 888x = 111(4a-n) \text{ kJ mol}^{-1} = 26,5(4a-n) \text{ kcal mol}^{-1}$$

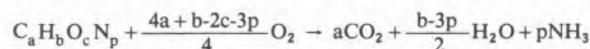
que é, naturalmente, o resultado que se obteria pela aplicação directa da regra de Patel e Erickson. Finalmente, a composição do gás, mistura de metano e dióxido de carbono, será:  $x = (4a-n)/8$  moles e  $y = (4a+n)/8$  moles respectivamente ou, em percentagem em volume,

$$\text{CH}_4 \% = 50 - 12,5 n/a \quad \text{CO}_2 \% = 50 + 12,5 n/a$$

(\*) Não é necessário aqui indicar com mais pormenor coeficientes estequiométricos. Eles podem no entanto estabelecer-se facilmente para  $M = C_a H_b O_c N_p$  recorrendo à conversação do número de oxidação total e ao balanço de H para a dismutação e ao balanço de O e de H para a combustão. Obtém-se:



e



O conhecimento da fórmula molecular dum composto, que fornece a e n permite, como se vê, calcular o seu potencial metanogénico e energético. Seria fácil também exprimir estes, no caso de uma mistura, a partir das fórmulas dos constituintes e da sua abundância relativa. Suponhamos porém que da mistura se conhece apenas a composição centesimal. Esta permite passar à fórmula bruta que fornecerá o número médio de oxidação do carbono,  $\bar{n}$ . Se for t o teor da mistura em carbono, tem-se, por grama, t/12 moles de carbono a que corresponde por combustão um incremento do número de oxidação igual a  $(4-\bar{n})t/12$ . Isto é, o poder redutor da mistura é  $(4-\bar{n})t/12$  moles de electrões por grama. Como, após dismutação, todo este poder redutor se encontra sob a forma de metano cujo mole corresponde a 8 equivalentes, tem-se para expressão do potencial metanogénico,  $(4-\bar{n})t/12 \times 22,4/8$  litros de  $CH_4$  por grama ou seja:

$$V = 0,223 t (4-\bar{n}) \text{ l/g}$$

O potencial energético (calor de combustão) correspondente é  $111 (4-\bar{n})t/12$  kJ/g

$$Q = 9,25 t (4-\bar{n}) \text{ kJ/g}$$

Quanto à composição do gás, tem-se  $(4-\bar{n})t/12 \times 8$  moles de  $CO_2$ , ou seja, em volume,

$$\text{CH}_4 \% = 50 - 12,5 \bar{n} \quad \text{CO}_2 \% = 50 + 12,5 \bar{n}$$

Enfim, consideremos o caso de apenas conhecermos dum substrato o número de equivalentes redutores, n, por unidade de massa (ou, no caso duma solução ou suspensão aquosa, por unidade de volume). Por força do argumento já invocado, o volume de metano que se pode obter por fermentação metanogénica total é  $n/8 \times 22,4$  l/g (ou l/l),

$$V = 2,8 n \text{ l/g}$$

e o potencial energético

$$Q = 111 n \text{ kJ/g.}$$

Neste caso não se dispõe de meios para calcular o volume de  $CO_2$  produzido e é portanto impossível prever a composição do gás.

Em resumo, o teor dum substrato em matéria orgânica e a composição centesimal desta permitem calcular todos os parâmetros que podem caracterizar o seu potencial metanogénico. O número de equivalentes redutores por unidade de massa ou de volume conduzem à mesma informação, exceptuada a composição do gás. Na prática é muito mais expedito determinar o poder redutor do substrato que a sua composição elementar. Recorre-se para isso à determinação da carência química de oxigénio. A estimativa assim obtida pode porém excluir certas espécies orgânicas que não são oxidadas nas condições operatórias e incluir em contrapartida, moléculas orgânicas não fermentescíveis na digestão (reparo igualmente válido sendo conhecida a composição centesimal), bem como redutores inorgânicos.

Os sólidos voláteis dão uma estimativa do teor em matéria orgânica, muito embora incluam a perda de peso devido à decomposição de componentes inorgânicos

(carbonatos, sais de amónio). Se a composição qualitativa dum dado tipo de substrato não variar excessivamente o quociente SV/CQO será aproximadamente constante, pelo que a simples determinação dos sólidos voláteis bastará para obter uma estimativa do potencial metanogénico.

CQO, ST e SV são assim parâmetros cujo conhecimento é fundamental para a condução dum digestor metanogénico, muito embora o seu significado esteja sujeito às reservas que ficaram apontadas. As respectivas determinações requerem por isso condições operatórias bem definidas que exigem cuidados apropriados. A comodidade, rapidez e economia das determinações tem também importância já que se trata de análises repetitivas que fazem parte duma rotina de controle.

##### 5. Observações sobre a determinação de sólidos suspensos, sólidos voláteis e carência química de oxigénio. Relação SV/CQO

Indicam-se a seguir as técnicas que, segundo a nossa experiência com digestores de laboratório, parecem adequadas e algumas observações por elas suscitadas.

##### Sólidos suspensos e sólidos voláteis

É adequada uma toma, p.e. 50 ml, susceptível de dar 0,3 a 3 g de resíduo seco (RS=ST). A amostra deve ser homogeneizada, ainda que sumariamente, bastante para tanto um simples *mixer* (cf. Quadro 5, a precisão das determinações em amostras homogeneizadas e não homogeneizadas). É preferível, e não menos cómoda, a pesagem (balança técnica) à medição em proveta. A evaporação à secura faz-se com a maior comodidade e rapidez no forno de microondas que deve preferir-se ao banho-maria: o tempo necessário para evaporação completa e obtenção de resíduo a peso constante vai de 20 minutos para a água a 60 minutos para um chorume a 10% de SV.

O resíduo seco assim obtido deve ser calcinado a uma temperatura de 625 °C mantida durante 2 horas. Calcinção a temperaturas mais baixas deixa por vezes resíduo carbonoso.

Nas condições especificadas obtém-se facilmente, no caso de chorumes de porco ou de lamas de decantadores secundários de estações de tratamento de águas residuais, uma precisão de 0,3 a 19 na determinação de sólidos voláteis, pelo menos na gama dos 20-80 g/l (Quadro 5).

##### Carência química de oxigénio

Para substrato diluídos, como sejam águas residuais, é impossível conseguir levar a concentração em ácido sulfúrico a valores muito elevados aquando da oxidação pelo dicromato, sendo então indispensável empregar  $Ag^+$  como catalisador de oxidação (11). No caso de amostras com elevado teor em m.o. (lamas, resíduos sólidos) pode, pelo contrário, proceder-se à oxidação em meio sulfúrico concentrado (12) o que permite operar com maior rapidez (20 minutos em vez de 2 horas) e economia (sem catalisador e em tubos de ensaio em vez de balões com refrigerante de refluxo).

A medição de tomas de chorumes e de estrumes para determinação de CQO é particularmente delicada devido à heterogeneidade do material e constitui um problema geralmente reconhecido como importante e difícil (13). Com efeito, para um chorume 10N em CQO, correspondendo a uns 60g/l de SV é necessária uma toma de 0,2 ml — ou de 2 ml após a diluição a 1/10 — operações extremamente difíceis de realizar com precisão. Pode rodear-se a dificuldade mediante homogeneização prévia, muito fina, do substrato, o que implica recurso a homogeneizadores especiais, nomeadamente de ultra-sons.

Verificámos que é possível no entanto obter comodamente resultados precisos operando, não sobre o chorume, mas sobre tomas (20-40 mg) do resíduo seco. Este pode ser reduzido a pó perfeitamente homogéneo triturando-o em almofariz juntamente com cerca de 30% de vidro (só por si, o resíduo seco tende a aglomerar-se em flocos que resistem à pulverização). A comparação do Quadro 6 com o Quadro 7, coluna 3, evidencia o ganho de precisão que se consegue pela técnica que indicamos: o desvio máximo entre determinações passa de 10% no caso das tomas directas a menos de 1% no caso das tomas sobre o resíduo seco (este

Quadro 5  
Precisão das determinações de RS e SV em chorumes de porco. Tomas de 50 ml

Amostra	RS (g/l)	Desvio max, %	SV (g/l)	Desvio max. %	N.º de tomas	Homogeneização
2	3,93	4	1,95	2	6	—
4	14,4	16	9,1	18	5	—
5	24,9	15	15,7	10	6	—
6*	38,6		27,9	0,4	3	—
7	81,2	0,2	48,6	1	2	+
8	83,4	0,1	49,5	0,8	2	+
9	76,9	0,3	58,2	0,4	2	+
10	90,3	0,1	59,3	0,5	2	+
11	77,2	0,3	61,7	0,3	2	+
12	88,7	2	71,3	2,2	2	—
13	89,7	1,4	75,0	1,9	2	—

(\*) lama de decantador secundário de ETAR, muito homogéneo.

Quadro 6  
Precisão da determinação de CQO com tomas directas de chorume de porco

Amostra	CQO (eq/l)	Desvio max. (%)
1	0,23 ± 0,03	13
3	1,30 ± 0,14	11
4	1,54 ± 0,16	10
5	1,94 ± 0,20	10

último susceptível por seu turno de determinação com erro inferior a 0,5% em amostras homogeneizadas com *mixer*).

Os resultados consignados no Quadro 7 mostram uma tendência sistemática do método expedito, sem catalizador, para dar valores mais baixos que o método de referência. Desde que não se exija uma exactidão superior a 90% relativamente a este último poderá contudo empregar-se o método expedito. Note-se, de resto, que para o ácido benzóico, recomendado para testar o método, se obtém excelente concordância com o valor teórico (cf. Quadro 7). Tal concordância, assim como a que se observa no caso do método de referência para o ácido evidenciam doutra parte a fiabilidade dos operadores.

#### Relação entre a CQO e os SV para um dado substrato

Indica-se no Quadro 8 o valor do quociente SV/CQO obtido para chorumes de porco de diversa concentrações e para uma lama de decantador secundário duma

estação de tratamento de águas residuais (amostra n.º 6). Abstracção feira do resultado obtido com a amostra n.º 5 (influenciado talvez pelo erro inerente à técnica das tomas directas após diluição) e do resultado relativo à amostra n.º 6 que se refere a um substrato de natureza diferente, tem-se  $SV/CQO = 6,1 \pm 0,3$ . É interessante notar que para a matéria vegetal cuja composição média é C:H:O = 50:6:44 (14) se tem uma fórmula empírica global  $CH_{1,43}O_{0,65}$ , com  $\bar{n} = -0,1$ ; corresponde-lhe assim uma CQO igual 0,17 eq/g ou seja  $SV/CQO = 5,9$  g eq<sup>-1</sup>.

#### 6. Observações sobre pH, alcalinidade e concentração em amónio em chorumes

As bactérias metanogénicas apenas podem subsistir num meio cujo pH se mantenha dentro dum intervalo bastante estreito, de preferência entre 7 e 8. Uma acidificação que leve o pH abaixo de 6,2 constitui acidente grave que é imperativo evitar e representa uma preocupação constante do condutor de digestores.

Nas fermentações de chorume de porco que até agora estudámos e que abrangem já uma larga gama de condições (digestão descontínua e em contínuo, teores de SV de 1 a 80 g/l) observámos sempre uma boa estabilidade do pH, sem tendência para acidificação. No caso dos substratos inicialmente mais alcalinos o pH evolui rapidamente, de 8,3 a 7,6 por exemplo, mantendo-se assim até final da digestão. No caso dos substratos mais ácidos inicialmente, o pH mantém-se geralmente na faixa 7,1-7,3, não tendo nunca descido abaixo de 6,9.

Quadro 7  
Precisão da determinação de CQO com tomas de resíduo seco. Comparação das Normas AFNOR n.ºs U 44-161 e T 90-101

Amostra	CQO (1) eq/gRS	CQO (2)/eq/gRS	erro = $\frac{(1)-(2)}{(1)} \%$
6	0,164 ± 0,002	—	—
9	0,125 ± 0,001	0,142 ± 0,001	-12
11	0,138 ± 0,001	0,142 ± 0,002	-2,8
12	0,132 ± 0,005	0,146 ± 0,001	-9,6
13	0,130 ± 0,001	0,136 ± 0,001	-4,4
Ac.º benzóico	0,244 ± 0,002	—	-0,6*
Ac.º oxálico	—	0,0160 ± 0,0001	+0,6**

(\*) em relação ao valor teórico 0,2456 eq/g

(\*\*) em relação ao valor teórico 0,01586 eq/g ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ )

(1) — Método rápido, norma AFNOR U 44-161 (em meio  $H_2SO_4$  conc.)

(2) — Norma AFNOR T 90-101 (com catalizador)

Quadro 8  
Relação SV/CQO para chorumes de porco

Amostra	1	3	4	5	6*	10	11	12	13
SV g/l	1,4	8,5	9,1	15,7	27,9	59,3	61,7	71,3	75,0
CQO eq/l	0,23	1,30	1,54	1,93	6,33	9,6	10,7	11,7	11,7
SV/CQO	6,1	6,5	5,9	8,1	4,4	6,2	5,8	6,1	6,4

(\*) lama de decantador secundário de ETAR

As curvas de titulação dos chorumes são praticamente idênticas à uma solução de hidrogenocarbonato de amónio (Fig. 4) e indicam que, já à partida, a espécie neutralizada é  $\text{HCO}_3^-$ . O andamento da curva para o carbonato de amónio mostra um poder tampão respectivamente igual a 1,4 equivalentes de ácido forte/equivalente de carbonato entre pH 8 e 7,3; 1,8 entre 7,3 e 6,8; e 2,5 entre pH 6,8 e 6 — o que explica a evolução da acidez durante a fermentação e a ausência de tendência para acidificação.

A presença de hidrogenocarbonato nos chorumes, resultante da decomposição da ureia em presença da atmosfera, constitui portanto pela sua acção tampão ácido-base um factor de segurança na digestão metanogénica. Há pois interesse em combinar substratos menos ricos em  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , como por exemplo polpa de vegetais, com excretos. Convém lembrar porém que teores muito elevados em amónio têm acção tóxica, que depende do pH, sobre a digestão:  $\text{NH}_4^+$  é tóxico

para concentrações superiores a 0,2N a pH=7 e para concentrações superiores a 0,09N a pH=8.

O teor em azoto amoniacal dos chorumes de porco é aproximadamente igual ao de hidrogenocarbonato (em equivalente/litro) (Quadro 9). A concentração em amónio depende pouco da concentração em SV, variando por um factor de 3 apenas (e sem regularidade) para chorumes cujos teores em SV variam na razão de 1 para 40: os iões hidrogenocarbonato e amónio estão presentes na fase líquida em quantidades que obviamente pouco dependem do grau de sedimentação do chorume na fossa de recolha. Após a fermentação ou, no caso das digestões em contínuo, após um período igual ao tempo de retenção hidráulica, o teor em azoto amoniacal é sempre superior (10 a 30%) ao valor inicial.

Para fins aproximados, nomeadamente para avaliar o valor fertilizante dum chorume, poderá estimar-se a concentração em amónio a partir da alcalinidade, mais fácil de determinar por titulação acidimétrica automática ou manual até pH 3,8. Os nossos dados conduziram à recta de regressão

$$C_{\text{NH}_4^+} = 0,013 + 0,89 C_{\text{HCO}_3^-}$$

com um coeficiente de correlação igual a 0,84; os desvios entre os valores calculados e os experimentais podem atingir  $\pm 20\%$ .

A experiência mostrou-nos que é conveniente separar a fase sólida por centrifugação antes da titulação: o pH estabiliza-se assim imediatamente após cada adição de ácido, ao passo que em presença da fase sólida se requer mais de uma dezena de minutos para cada ponto. Obtém-se com maior comodidade e rapidez essencialmente os mesmos resultados. A estabilização lenta do pH em presença dos sólidos suspensos não parece estar ligada à perturbação, pelas suspensões, do potencial de junção do eléctrodo de referência (bem conhecida no caso de solos), já que a medição de pH de chorumes, sem titulação, não oferece tal dificuldade.

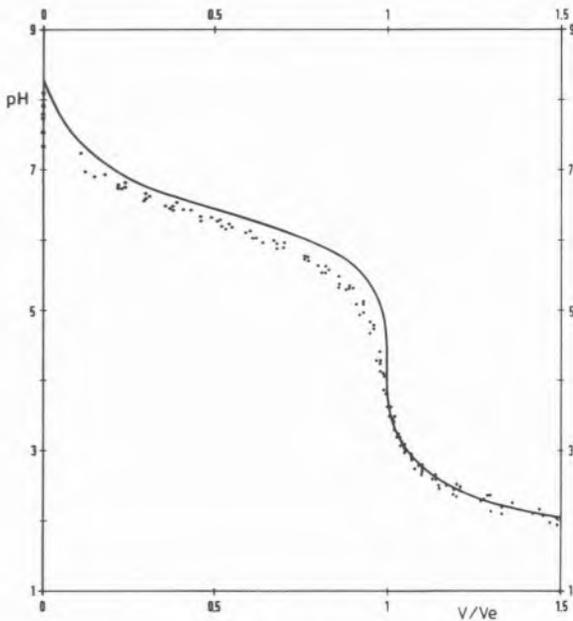


Fig. 4

Curva de titulação de  $\text{HCO}_3^-$ . A cheio:  $\text{NA}_4\text{HCO}_3$  0,1M. Pontos: seis chorumes diferentes 0,053 a 0,097M em hidrogenocarbonato. Titulante,  $\text{HCl}$  0,1M. Volume inicial, 10 ml + 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Quadro 9  
Alcalinidade e teor em amónio

Amostra	pH	Alcalinidade ( $\text{HCO}_3^-$ , eq/l)	Amónio (eq/l)
4	7,4	0,127	0,106
4f	7,2	0,112	0,140
5	8,3	0,085	0,077
5f	7,6	0,87	0,080
10	7,55	0,066	0,084
7*	7,75	0,095	0,107
8*	7,87	0,097	0,107
12	7,36	0,066	0,063
9**	8,11	0,083	0,086
13	7,81	0,042	0,052
11***	7,94	0,071	0,071

\* Amostra 10 após fermentação

\*\* Amostra 12 após fermentação

\*\*\* Amostra 13 após fermentação

## BIBLIOGRAFIA

- Plano Energético Nacional, Relatório de Síntese. Direcção Geral da Energia. Outubro 1982, p. 30-34.
- M.A. BRANDÃO — "Actividades de ID & D na Área das Energias Renováveis", LNETI, Seminário sobre Tecnologias das Novas Energias, Vimeiro, Outubro 1982.
- J. HAGGIN e J.H. KRIEGER — Chem. and Eng. News, 1983, 61, 28.
- S.A. PATEL e L.E. ERICKSON — Biotech. and Bioeng., 1981, 23, 2501.
- Conclusões e Recomendações da Reunião Sectorial sobre Biomassa, LNETI, Seminário sobre Tecnologias das Novas Energias, Vimeiro, Outubro 1982.
- E.J. NYNS, Trib. Cebedeau, 1981, 34, 351.
- E.J. NYNS, Technique de l'Eau, 1980, n.º 406; id. Proclim E Etudes Thermiques et Aérauliques, 1981, 12E, 101.
- P.J. MEYNELL, Methane: Planing a Digester, Prism Press, Dorset (U.K.), 1976, p. 15.
- P. CHESSMAN, A. TOMS-WOOD and WOLFE, J. Bacteriol., 1972, 112, 527.
- M.J. DELAFONTAINE, H.P. NAVEAU and E.J. NYNS, Biotechnol. Lett, 1979, 1, 71.
- Norma AFNORT T 90-101, Association Française de Normalisation.
- Norma AFNORT U 44-161, Association Française de Normalisation.
- 1.º Curso Internacional Europeu sobre a Produção de Energia por Digestão Metanogénica de Biomassa, Dijon (França) 8-20/12, 1980, cf. Bol. Soc. Port. Quím., 1981, n.º 6, 20.
- Agriculture et Energie, Doc. para o Salon International de l'Agriculture, Paris, Março, 1980, preparado pelo C.N.E.C.A., p. 51.

**1.º ENCONTRO NACIONAL  
DE INFORMÁTICA NO ENSINO  
sobre  
«O Computador na Aprendizagem  
das Ciências»**

Lisboa, 9 a 11 de Julho de 1986

---

Escola Secundária dos Olivais

---

O encontro incluirá conferências, *workshops*, debates, exposição bibliográfica, exposição / demonstração de equipamento e *software* adequado

Durante o mês de Março de 1986 seguirá para as escolas a 1.ª circular do encontro

Organização: *M.ª Helena Pereira*  
*Vitor Cardoso*  
(Projecto VÉRTICE)

Para mais informações contactar:

M.ª Helena J. Pereira  
Escola Sec. n.º 1 Olivais — Rua Cidade de Benguela  
1800 LISBOA

# Simulação de microagregados moleculares

## I. O método da Dinâmica Molecular

Fernando M.S. Silva Fernandes <sup>a</sup>

### 1. Introdução

O método da Dinâmica Molecular foi estabelecido por Alder e Wainwright [1,2]. O objectivo do método é a resolução numérica, num computador, das equações de Newton para cada uma das moléculas dum dado conjunto, a partir de posições e velocidades iniciais e do conhecimento da força que actua em cada molécula num instante determinado. Calculam-se, assim, as posições e velocidades de cada molécula do sistema ao fim de intervalos de tempo sucessivos, ou seja, a evolução temporal do sistema. Uma vez obtido um número conveniente de configurações para o sistema em equilíbrio calculam-se as médias temporais das propriedades termodinâmicas e estruturais e pode estudar-se, também, a evolução do sistema até ao equilíbrio.

O método tenta resolver, deste modo, o problema fundamental da Mecânica Estatística supondo que as moléculas obedecem às leis da Mecânica Clássica. O problema da Mecânica Clássica versus Mecânica Quântica será tratado adiante.

O objectivo deste trabalho é introduzir o método da Dinâmica Molecular e aplicá-lo ao estudo de microagregados moleculares, isto é, conjuntos de  $N$  moléculas ( $N \geq 2$ ) interagindo segundo potenciais intermoleculares bem definidos.

Um estudo desta natureza oferece a possibilidade de seguir a evolução no tempo dum conjunto de moléculas e de analisar a termodinâmica e a estrutura de sistemas pequenos bem como a sua transição para sistemas macroscópicos. Por outro lado, os microagregados moleculares desempenham um papel muito importante em diferentes áreas nomeadamente no crescimento de cristais, nucleação em fase gasosa, estrutura de materiais amorfos, catálise e química da atmosfera [3]. Neste artigo tratamos dos aspectos computacionais fundamentais do método da Dinâmica Molecular. Em próximos artigos trataremos de aspectos computacionais complementares e apresentaremos resultados de simulações para diferentes tipos de microagregados.

À medida que o número  $N$  de moléculas aumenta as exigências em memória central e tempo de computação aumentam também. O tempo de computação cresce proporcionalmente a  $\sim N^2$  o que implica que quando  $N \sim 10000$  as exigências são de tal modo que podem tornar proibitiva a aplicação do método na maioria dos computadores actuais. O uso de supercomputadores como o CRAY ou o CYBER 205 é, então, inevitável. No entanto, o estudo de sistemas com valores de  $N$  pequenos, da ordem de 10, é perfeitamente exequível com microcomputadores.

### 2. Posições e Velocidades Iniciais

O primeiro passo num programa de Dinâmica Molecular é armazenar em variáveis indexadas as posições e velocidades iniciais das  $N$  moléculas. Vamos supor, em primeiro lugar, sistemas simples e de um só componente, isto é, constituídos por moléculas monoatómicas iguais e esfericamente simétricas. A generalização para moléculas poliatómicas e misturas será feita nos próximos artigos.

As posições iniciais,  $\bar{r}_i$ , podem ser escolhidas ao acaso. Num cálculo inicial, contudo, elas são usualmente assumidas como as de uma rede cristalina. Alternativamente, podem escolher-se as posições correspondentes a qualquer configuração dum cálculo prévio que tenham sido armazenadas em banda ou disco magnéticos.

As velocidades iniciais,  $\bar{v}_i$ , podem também ser escolhidas ao acaso. A única condição é que o momento linear total seja nulo e que as velocidades correspondam a uma temperatura inicial pré-estabelecida,  $T_0$ .

Da Mecânica Estatística sabemos que:

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} NkT \quad (1)$$

A "temperatura instantânea"  $T_{in}$  define-se como:

$$T_{in} = \sum_i m_i v_i^2 / 3Nk \quad (2)$$

onde  $m$  é a massa da molécula  $i$  e  $k$  a constante de Boltzmann.

Para sistemas dum só componente, obtem-se, da eq(2), a velocidade quadrática média:

$$\sqrt{\sum_i v_i^2 / N} = \sqrt{3kT_{in} / m} \quad (3)$$

Um modo simples de obter velocidades iniciais correspondentes a uma temperatura  $T_0$  é dar o valor:

$$v_i = \sqrt{3kT_0 / m} \quad (4)$$

a todas as moléculas. Substituindo  $v_i$  na eq(3) obtem-se  $T_{in} = T_0$ . Para garantir um momento linear total nulo é suficiente dar a parte das moléculas velocidades em várias direcções do espaço e, à outra parte, precisamente as direcções opostas. Como, posteriormente, o sistema

<sup>a</sup> Departamento de Química e CECUL, Faculdade de Ciências de Lisboa.

é abandonado a si próprio, ele evoluirá para um estado de equilíbrio e as velocidades moleculares deverão tender para uma distribuição de Maxwell-Boltzmann.

### 3. Energia Potencial e Forças

Se o potencial intermolecular efectivo for  $u(r_{ij})$  a energia potencial das  $N$  moléculas é dada por:

$$U_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (5)$$

onde  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ .

Um potencial efectivo bastante utilizado na simulação de sistemas simples é o potencial de Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

onde  $\epsilon$  é a profundidade do fosso de potencial e  $\sigma$  é aproximadamente o diâmetro molecular. Estes parâmetros variam conforme o sistema e para o argon, por exemplo, podem utilizar-se os valores  $\epsilon = 119.8$  K e  $\sigma = 3.405$  Å.

A componente  $x$  da força que actua na molécula  $i$ , devido às outras moléculas do sistema, será:

$$F_i^x = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N - \frac{\partial [u(r_{ij})]}{\partial r_{ij}} \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}} = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N x_j F \quad (7)$$

onde  $x = x_i - x_j$  e  $F = - \frac{\partial [u(r_{ij})]}{\partial r_{ij}} (r_{ij})^{-1}$ .

As expressões para as outras componentes das forças são análogas.

Supondo o potencial de Lennard-Jones é fácil concluir que:

$$F = (48\epsilon \sigma^{12}/r_{ij}^{14}) - (24\epsilon \sigma^6/r_{ij}^8) = 24\epsilon \left[ 2[(\sigma/r_{ij})^{12}/r_{ij}^2] - [(\sigma/r_{ij})^6/r_{ij}^2] \right] \quad (8)$$

Seguidamente apresentamos um algoritmo, em notação algorítmica [4], para a determinação da energia potencial e das forças que actuam em cada molécula supondo que as moléculas interactuam segundo o potencial de Lennard-Jones. A modificação para outros potenciais não é difícil. Tudo o que se encontra entre chaves são apenas comentários.

Repare-se que o algoritmo permite a determinação separada das partes repulsiva e atractiva da energia potencial, PER e PEA respectivamente. A energia potencial será  $4 * \text{EPS} * (\text{PER} + \text{PEA})$  e o seu cálculo é feito após o ciclo terminar.

Por outro lado pressupõe-se que as variáveis FX, PER e PEA são inicializadas a zero antes de entrar no ciclo. O ciclo do algoritmo anterior é o ciclo principal num programa de Dinâmica Molecular no que diz respeito a tempo de computação. Para cada configuração o ciclo funciona  $1/2 * N(N-1)$  vezes, isto é, o tempo de computação aumenta com  $\sim N^2$  como referimos no parágrafo 1.

### ALGORITMO PARA A DETERMINAÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL E FORÇAS

```
{N-número total de moléculas}
{XNOW(I)-coordenada x da molécula i}
{FX(I)-componente x da força que actua na molécula i}
{SIG ≡ σ; EPS ≡ ε}
SIG6 ← SIG6
E24 ← 24*EPS
K1 ← N-1
Para I variando de 1 a K1 repetir
  K2 ← I+1
  Para J variando de K2 a N repetir
    X ← XNOW(I)-XNOW(J)
    ...{cálculos semelhantes para as outras coordenadas}
    R2 ← X*X+Y*Y+Z*Z
    LJA ← SIG6/(R2*R2*R2)
    LJR ← LJA*LJA
    PER ← PER+LJR
    PEA ← PEA-LJA
    F ← E24*((2*LJR-LJA)/R2)
    XF ← X*F
    FX(I) ← FX(I)+XF
    ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
    FX(J) ← FX(J)-XF {3 lei de Newton em acção!}
    ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
```

### 4. Integração das Equações de Newton

Uma vez determinadas as velocidades iniciais e a energia potencial da configuração inicial, a energia total do sistema dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + U_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) \quad (9)$$

é naturalmente fixada comportando-se o sistema como um sistema isolado. Além disso, como as forças que actuam em cada partícula foram determinadas no ciclo anterior, as configurações do sistema ao fim de incrementos de tempo sucessivos,  $\Delta t$ , podem ser calculadas pela resolução numérica das equações de Newton para cada molécula:

$$m_i \frac{d^2 \bar{r}_i}{dt^2} = - \bar{\nabla}_i U_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) \quad (10)$$

Como o sistema é isolado, a energia total e o momento linear total devem permanecer constantes ao longo da sua evolução temporal. Estas condições devem ser bem obedecidas em qualquer programa de Dinâmica Molecular. É claro que devido aos erros implícitos nos algoritmos de integração e aos erros de arredondamento, inevitáveis num computador, a energia total e o momento não se mantêm precisamente constantes. Flutuam em torno dum valor médio e flutuações entre 0.01% e 0.1% são consideradas aceitáveis.

Existem vários métodos numéricos para a resolução das equações (10), mas um dos métodos mais simples e fiável é o método de Verlet [5]:

$$x_i(t + \Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t - \Delta t) + \frac{F_i^x(t)}{m_i} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (11)$$

$$v_i^x(t) = [x_i(t + \Delta t) - x_i(t - \Delta t)] / 2\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (12)$$

Para iniciar este método precisamos saber  $x(t - \Delta t)$  que é dado por:

$$x_i(t - \Delta t) = x_i(t) - v_i^x(t) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (13)$$

$O(\Delta t^n)$  designa a ordem dos erros que afectam as expressões.

As expressões para as outras componentes são análogas. O método anterior deduz-se facilmente desenvolvendo em série  $x(t + \Delta t)$  e  $x(t - \Delta t)$ . Da soma desses desenvolvimentos obtém-se a expressão (11) e da sua diferença, dividida por  $\Delta t$ , obtém-se a expressão (12). Um programa de Dinâmica Molecular implica, assim, a resolução de um sistema de  $3N$  equações simultâneas para as  $N$  moléculas do sistema. O incremento de tempo,  $\Delta t$ , deve ser suficientemente pequeno de modo a obter uma boa conservação da energia total. Deve, também, ser menor do que os tempos de relaxação molecular de forma a obter trajetórias correctas para as moléculas. Para sistemas simples, como o argon, o tempo de relaxação cinético é da ordem de  $10^{-13}$  s e a experiência mostra que  $\Delta t = 10^{-14}$  s é uma boa escolha. O valor de  $\Delta t$  depende, evidentemente, do sistema em estudo e devem realizar-se cálculos prévios para decidir sobre o melhor valor de  $\Delta t$ .

Seguidamente apresentamos um algoritmo para a integração das equações de Newton de acordo com o método de Verlet. Tudo o que se encontra entre chavetas são apenas comentários.

#### ALGORITMO PARA A INTEGRAÇÃO EQUAÇÕES DE NEWTON

```
{MASSA-massa de cada molécula}
{XNEW ≡ x(t + Δt); XNOW(I) ≡ x(t);
  XOLD(I) ≡ x(t - Δt)}
{VX(I) ≡ vx(t)}
{TSTEP ≡ Δt}
{VCMX-componente x da velocidade do centro
  de massa}
{SQV-soma dos quadrados das velocidades}
VFACT = 1/(2 * TSTEP)
FORF = TSTEP * TSTEP / MASSA
Para I variando de 1 a N repetir
  XNEW = FX(I) * FORF + (XNOW(I) - XOLD(I)) +
    + XNOW(I)
  ...{cálculos semelhantes para as outras coordenada}
  VX(I) = (XNEW - XOLD(I)) * VFACT
  ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
  VCMX = VCMX + VX(I)
  ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
  SQV = SQV + (VX(I) * VX(I) + VY(I) * VY(I) +
    + VZ(I) * VZ(I))
  XOLD(I) = XNOW(I)
  XNOW(I) = XNEW
  ...{cálculos semelhantes para as outras coordenadas}
```

A forma de calcular XNEW, no algoritmo anterior, pode parecer confusa, mas traduz tão somente o princípio bem conhecido de que as somas devem ser realizadas na ordem das quantidades mais pequenas para as maiores. A forma de XNEW, que é perfeitamente equivalente à eq(11) foi sugerida por Adams [6] e melhora notavelmente a conservação do momento total do sistema.

Note-se, também, que no algoritmo anterior são calculadas as grandezas VCMX e SQV a partir das quais se determinam, após o fim do ciclo, o momento linear total, a energia cinética e a temperatura para cada configuração do sistema. É claro que se pressupõe que as respectivas variáveis sejam inicializadas a zero antes de entrar no ciclo. A inicialização das variáveis XOLD é feita no início do programa, após terem sido estabelecidas as posições e velocidades iniciais.

Após a geração das novas posições e velocidades o controlo passa para o ciclo principal (o ciclo do algoritmo do parágrafo 3) e os cálculos são repetidos tantas vezes quantas o número total de configurações, NCONF, que se pretendam gerar para o sistema.

#### 5. Organização de um Cálculo de Dinâmica Molecular

Se estivermos interessados nas propriedades de equilíbrio, antes de calcular as médias temporais das propriedades termodinâmicas e estruturais temos de assegurar que o sistema se encontra em equilíbrio. De facto, as posições e velocidades iniciais impostas não correspondem, em geral, à distribuição mais provável. Sob o ponto de vista termodinâmico um sistema está em equilíbrio quando as propriedades macroscópicas não variam com o tempo. Sob o ponto de vista estatístico, uma condição necessária para o equilíbrio é que se verifique (pelo menos para sistemas com  $N \rightarrow \infty$ ) a distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades.

Para examinar se o estado de equilíbrio dum sistema foi atingido, é conveniente fazer-se um cálculo prévio, designado por cálculo de equilíbrio, onde se determinam as médias cumulativas de uma ou várias propriedades termodinâmicas e se segue o seu comportamento ao longo do tempo. Por exemplo, pode seguir-se a média cumulativa da temperatura obtida da eq(2):

$$T = \frac{\langle \sum_i m_i v_i^2 \rangle}{3Nk} \quad (14)$$

Após a geração de um certo número de configurações, a média cumulativa deverá flutuar em torno de um valor médio e, a partir daí, assume-se que o sistema está em equilíbrio. O tempo necessário para tal depende do sistema e do número de moléculas. Sistemas simples serão certamente mais fáceis de equilibrar do que sistemas polares ou iónicos. Por outro lado, um sistema com 2 moléculas será certamente mais difícil de equilibrar, sob o ponto de vista termodinâmico, do que um sistema com 1000 moléculas, por exemplo.

A distribuição das velocidades é uma outra quantidade indicativa do equilíbrio. Pode construir-se um histograma, mas é mais fácil calcular, em cada incremento de tempo, a razão entre a velocidade quadrática média e a velocidade média. Para uma distribuição de Maxwell-Boltzmann essa razão dever ser  $\sim 1.08$  [7].

Parece claro, então, que a análise da evolução de um sistema (por mais pequeno que seja) até ao "equilíbrio termodinâmico" se torna possível através da Dinâmica Molecular.

Logo que um sistema seja considerado em equilíbrio pode iniciar-se um novo cálculo, chamado cálculo de produção, onde são calculadas as médias temporais das propriedades pretendidas. O número de configurações necessárias num cálculo de produção para se obter uma boa estatística depende do sistema em estudo e do número de moléculas no sistema. De qualquer modo, um cálculo de produção nunca deve ter menos do que 1000 configurações.

Podemos esquematizar, agora, a estrutura geral dum algoritmo de Dinâmica Molecular:

```

Estabelecer Posições e Velocidades Iniciais:
  XNOW...VX...
Estabelecer Posições Prévias: XOLD...
Para c variando de 1 a NCONF repetir
  | Calcular Forças
  | Integrar Equações de Newton
  | Calcular Energia Potencial, Energia Cinética,
  |   Energia Total e Temperatura Instantâneas
  | Calcular Médias Temporais
  
```

## 6. Algumas Questões

Do que dissémos até agora emergem algumas questões que nos parecem importantes sublinhar.

Os microagregados moleculares que propomos analisar pelo método anterior são sistemas isolados de  $N$  moléculas com volume e temperatura variáveis e com pressão externa constante e igual a zero. Nestas condições, não devemos esperar que os microagregados possam atingir um estado de verdadeiro equilíbrio. No entanto, poderão atingir estados metaestáveis com tempos de vida suficientemente longos.

É possível impor constrangimentos aos microagregados de modo a manter-lhes o volume constante e a pressão variável ou, então, mantê-los a pressão constante (diferente de zero) e a uma temperatura constante.

As propriedades dum sistema macroscópico com  $N \sim 10^{23}$  moléculas não podem, evidentemente, ser reproduzidas por um microagregado com algumas centenas ou milhares de moléculas onde os efeitos de superfície são necessariamente consideráveis. É possível, todavia, impor aos microagregados condições de fronteira apropriadas de modo a poder inferir as propriedades dos correspondentes sistemas macroscópicos. Abre-se, assim, a possibilidade de estudar detalhadamente as leis da Termodinâmica e da Mecânica Estatística, as quais são enunciadas para sistemas macroscópicos, e analisar até que ponto elas são válidas para microagregados. Por outras palavras, como método da Dinâmica Molecular é possível explorar a Termodinâmica e a Mecânica Estatística de sistemas pequenos. Estudos desta natureza conduziram à descoberta surpreendente que mesmo os sistemas simples, com duas ou três partículas, já têm implícito o comportamento dissipativo irreversível descrito pelo segundo princípio da Termodinâmica, o qual é usualmente enunciado para sistemas macroscópicos [8].

Por outro lado, o método da Dinâmica Molecular permite o cálculo de propriedades de transporte e funções de correlação e tem dado uma contribuição importante no estudo dos processos irreversíveis [8,9].

Relativamente ao comportamento clássico que em geral é admitido num cálculo de Dinâmica Molecular é sabido que, correctamente, as partículas microscópicas obedecem às leis da Mecânica Quântica. Para graus de liberdade translacionais, no entanto, o comportamento clássico é aproximado quando o comprimento de onda de de Broglie de uma molécula é menor do que a distância média entre duas moléculas, isto é, quando [10]:

$$\frac{h}{(2mkT)^{1/2}} \ll \Delta r \quad (15)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $m$  a massa da molécula,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta e  $\Delta r$  o percurso livre médio. A condição (15) verifica-se em geral para a maioria dos sistemas a temperaturas e pressões normais, excepto para os líquidos hidrogénio e hélio. Daqui, que se utilize a Mecânica Clássica na Dinâmica Molecular de sistemas simples.

Para graus de liberdade rotacionais o comportamento clássico é aproximado quando as diferenças de energias entre os níveis rotacionais da molécula livre sejam pequenas em comparação com  $kT$  e as moléculas se encontrem praticamente no nível vibracional fundamental. Nestas circunstâncias, e para sistemas moleculares ordinários, as rápidas vibrações intramoleculares estão aproximadamente desacopladas das rotações e translações sendo válida a aproximação do rotor rígido. Tal aproximação é, por conseguinte, frequentemente utilizada na simulação de espécies poliatómicas. Todavia, em muitos sistemas com interesse químico as rotações internas e as vibrações são importantes na determinação do equilíbrio e das propriedades dinâmicas. Em tais casos terão de ser introduzidas correcções quânticas [11].

Nos próximos artigos veremos como é possível complementar o algoritmo apresentado neste trabalho de modo a introduzir constrangimentos e condições de fronteira, assim como o tratamento de moléculas poliatómicas e o cálculo de outras propriedades termodinâmicas e de propriedades estruturais.

Com o presente algoritmo os leitores ficarão aptos a escrever um programa de Dinâmica Molecular e a aplicá-lo a microagregados simples.

Finalmente, esperamos que de alguma forma, este trabalho contribua para interessar os leitores no método da Dinâmica Molecular: uma técnica de investigação poderosa e um bom auxiliar pedagógico.

## REFERÊNCIAS

1. ALDER, B.J. e WAINWRIGHT, T.E., *J. Chem. Phys.*, 27, 1208 (1957).
2. ALDER, B.J. e WAINWRIGHT, T.E., *J. Chem. Phys.*, 31, 459 (1959).
3. BRIANT, C.L. e BURTON, J.J., *J. Chem. Phys.*, 63, 2045 (1975).
4. FERNANDES, F.M.S.S. e NEVES, L.A.T.P., *Boletim da Soc. Portug. Quím.*, 22, 67 (1985).
5. VERLET, L., *Phys. Rev.*, 159, 98 (1967).
6. ADAMS, D.J., Comunicação privada.
7. FERNANDES, F.M.S.S., Ph. D. Thesis, University of Southampton (1977).
8. HOOVER, W.G., *Phys. Today*, 37, 44 (1984).
9. HOOVER, W.G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34, 103 (1983).
10. WOODCOCK, L.V. in "Organic Liquids", ed. Buckingham, Lippert e Bratos, p. 209, John Wiley (1978).
11. HERMAN, M.F. e BERNE, B.J., *J. Chem. Phys.*, 78, 4103 (1983).

# Conferências e Congressos

## ABRIL

- 8-11**  
Warwick (GB)  
RSC Annual Chemical Congress.
- 14-18**  
Schlob Elman (RFA)  
Euchem Conf. "The Use of Synchrotron Radiation in Chemistry".
- 16-18**  
Nuremberga (RFA)  
1st World Congress on Particle Technology.
- 22-25**  
Ostende (B)  
4th World Filtration Congress.
- 24-25**  
Munique (RFA)  
2nd Intern. Symp. on Biological Reference Materials (IUPAC).

## MAIO

- 5-6**  
Funchal (P)  
Conf. on Thermal Analysis.
- 8-9**  
Funchal (P)  
10th European Conf. on Flammability and Fire Retardants.
- 8-9**  
Interlaken (Suíça)  
4th Modern Synthetic Methods Seminar.
- 11-16**  
Uppsala (Suécia)  
3rd Meeting on Recovery of Bioproducts.
- 11-16**  
Helsingor (D)  
4th Intern. Conf. on Fluid Properties and Phase Equilibria - Process. Design.
- 12-13**  
Bruxelas (B)  
9th World Conf. on Chromatography.
- 12-13**  
Funchal (P)  
7th World Conf. on Spectroscopy.
- 15-16**  
Funchal (P)  
7th European Conf. on Environmental Pollution.
- 19-21**  
Philadel. (PA, USA)  
ISCRE 9 - Intern. Symp. on Chemical Reaction Engineering.
- 19-22**  
Brighton (GB)  
5th BEAMA Intern. Insulation Conference.
- 19-22**  
Kanazawa (Japão)  
5e Réunion de la Société Franco-Japonaise de Chimie Fine et Thérapeutique.
- 26-29**  
Lerici (I)  
Congrès de la Chemometrics Society. Thème: *Chimie analytique et optimisation*.
- 27-30**  
Bruxelas (B)  
2nd Intern. Symposium on Drug Analysis.
- 29-31**  
Regensburg (RFA)  
3rd European Conf. on Solid State Chemistry.

## JUNHO

- 1-6**  
Jerusalém (Israel)  
Intern. Symp. on Organic Chemistry of Technological Processes (IUPAC).
- 3-5**  
Londres (GB)  
Salon du Génie Chimique.  
Salon du Contrôle de l'Instrumentation.
- 3-6**  
Spa (B)  
8th European Experimental NMR Conf.
- 3-6**  
Birmingham (GB)  
Eurochem 86 Intern. Chemical and Process Engineering Show + Conference.
- 3-6**  
Munique (RFA)  
ANALYTICA 86

- 23-26**  
Blois (F)  
23-27  
Copenhaga (D)  
30-4/7  
Nijmegen (H)  
30-4/7  
Baden-Baden (RFA)

## JULHO

- 6-13**  
Berlim (RFA)  
33rd Intern. Field Emission Symposium.
- 7-10**  
Bordéus (F)  
2e Réunion Intern. sur les senseurs chimiques.
- 7-10**  
Praga (Checosl.)  
29th Microsymp. on Macromolecules.
- 7-11**  
Düsseldorf (RFA)  
Conf. Intern. sur la métallurgie des poudres.
- 7-11**  
Lião (F.)  
XVIIe Congrès des Chimistes Théoriciens d'Expression Latine.
- 7-11**  
Kent (GB)  
4th Intern. Conf. on Mechanisms of Reactions in Solution.
- 14-17**  
Praga (Checosl.)  
9th Discussion Conf. on Macromolecules.
- 14-18**  
Nottingham (GB)  
3rd Intern. Conf. on Natural Products.
- 14-18**  
Lisboa (P)  
9th IUPAC Conf. on Chemical Thermodynamics.
- 15-19**  
Novosibirsk (URSS)  
Relations between homogeneous and heterogeneous catalysis.
- 20-25**  
Paris (F)  
6e Conf. Intern. sur la conversion photochimique et le stockage de l'énergie solaire.
- 20-26**  
Bristol (GB)  
SAC 86 Intern. Conf. on Analytical Chemistry.
- 21-25**  
Univ. Califórnia, Berkeley (USA)  
8th Intern. Conf. on the Origins of Life. 5th Meeting of the Intern. Society for the Study of the Origin of Life.
- 27-2/8**  
Lisboa (P)  
XI IUPAC Conf. on Photochemistry.

## AGOSTO

- 3-8**  
Munique (RFA)  
21th Intern. Symp. on Combustion.
- 10-17**  
Otava (Can.)  
6th Intern. Pesticide Chemistry Congress (IUPAC).
- 12-15**  
Newark (NJ, USA)  
2nd Intern. Symp. on Solubility Phenomena (IUPAC).
- 17-22**  
S. Francisco (USA)  
8e Conf. Intern. sur le transfert de chaleur.
- 17-21**  
Lovaina (B)  
10th Intern. Conf. on Non-Aqueous Solutions.
- 17-22**  
Haia (H)  
15th IUPAC Intern. Symp. on the Chemistry of Natural Products.
- 18-22**  
Nova Deli (Índia)  
6th Intern. Symp. on Surfactants in Solution.

- 18-22 Intern. Symp. on Technician Education and Training.  
Dublin (Irlanda)
- 21-2/9 Intern. Solvent Extraction Conf. (ISEC).  
Muniqué (RFA)
- 24-29 8th IUPAC Conf. on Physical Organic Chemistry.  
Tóquio (Japão)
- 24-29 24th Intern. Conf. on Coordination Chemistry (IUPAC).  
Atenas (G)
- 25-29 10th Intern. Symp. on Microchemical Chemistry.  
Antuérpia (B)
- 31-5/9 10th Intern. Conf. on Raman Spectroscopy (IUPAC).  
Eugene (Oregon, USA)
- SETEMBRO**
- 1-5 Intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry.  
Pequim (China)
- 1-7 4th Intern. Symp. on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts.  
Louvain-la Neuve (B)
- 1-7 Intern. Congress on Phosphorus Chemistry.  
Bona (RFA)
- 7-10 World Chemical Congress of Marketing and Business Research. Theme: "The Chemical Industry: Where the World is-it going?".  
Newport Beach (Cal., USA)
- 8-12 5th Intern. Conf. on Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead.  
Pádua (I)
- 8-12 5e Conf. Intern. sur "Polymères en Médecine et Chirurgie".  
Noordwijkerhout (H)
- 15-18 2nd Intern. Symp. Models of Enzyme Action.  
Sussese (GB)
- 15-19 5th Intern. Symp. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry.  
Cannes (F)
- 15-19 IXth Intern. Symp. on Medicinal Chemistry.  
Berlim (RFA)
- 21-25 World Congress III of Chemical Engineering.  
Tóquio (Japão)
- 21-26 16th Intern. Symp. on Chromatography.  
Paris (F)
- 23-25 RSC Autumn Meeting.  
Balth (GB)
- OUTUBRO**
- 6-10 Chemrawn 86 - Current and Future Contributions of Chemistry to Health - The New Frontiers.  
?
- 8-10 3rd Symp. on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography.  
Palma de Maiorca (E)
- 20-23 7e Symp. sur les carburants alcoolisés.  
Paris (F)
- NOVEMBRO**
- 11-15 2nd Intern. Chemical, Process Engineering, Contracting and Instrumentation Exhibition.  
Jacarta (Indon.)
- 16-20 10th Intern. Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavors.  
Washington (USA)
- 17-21 7e Salon Intern. d'installations et d'outillage pour l'industrie chimique et les procédés - KEM TEK 7.  
Copenhaga (D)
- 20-22 2.º Encontro Luso-Galaico de Química.  
Porto (P)
- 1987**
- ? IUPAC: 25th Intern. Conf. on Coordination Chemistry (ICCC).  
Nanquim (China)
- MAIO**
- 17-22 CHEMRAWN VI - World Conf. on Advanced Materials needed for Innovations. Energy - Transportation and Communications (IUPAC).  
Tóquio (Japão)
- JUNHO**
- 21-26 25th Colloquium Spectroscopum Internationale.  
Toronto (C)
- SETEMBRO**
- ? EUROANALYSIS VI (Fed. of Eur. Chem. Soc.) (GAMS, SFC, SCI).  
Paris (F)
- 1988**
- ? 8th Intern. Symp. on Cationic Polymerization and Related Process.  
Muniqué (RFA)
- JUNHO**
- 5-11 Intern. Meeting of Chemical Engineering andACHEMA - Chemical Engineering Exhibition Congress.  
Frankfurt (RFA)
- 26-1/7 9th Congress on Catalysis.  
Calgary (C.)

# 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 57 26 16 ext 266 (Eng.ª Matilde Marques)

## NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

## PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

### Página interior (só preto)

1/8 de página.....	5 000\$00
1/4 de página.....	7 000\$00
1/2 página.....	10 000\$00
1 página.....	15 000\$00

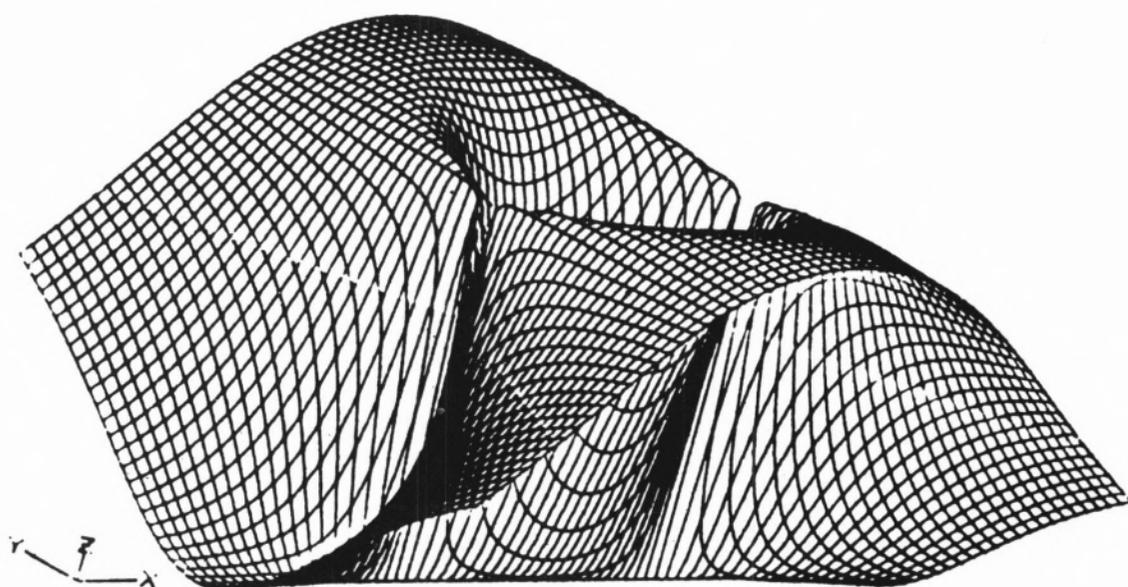
### Capa 3 (a duas cores)

1/8 de página.....	7 000\$00
1/4 de página.....	10 000\$00
1/2 página.....	15 000\$00
1 página.....	25 000\$00

Capa 4 (a duas cores) .....	35 000\$00
-----------------------------	------------

IX ENCONTRO ANUAL DA   
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

**ESTRUTURA E REACTIVIDADE MOLECULAR**



COIMBRA

2-4 JUNHO 1986