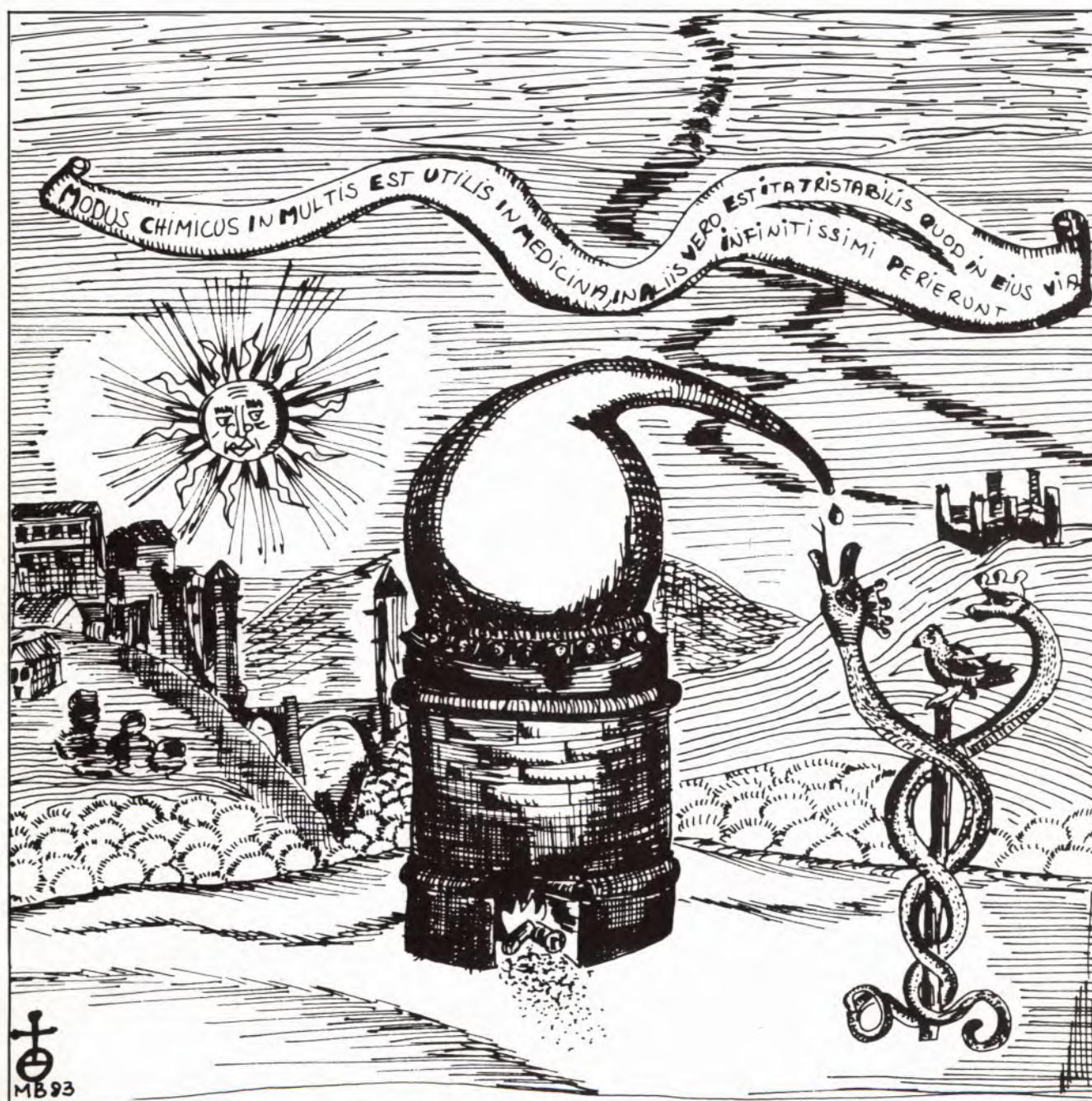


boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 35 (Série II) • Março de 1989



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **M.A.V. Ribeiro da Silva**
 Vice-Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário-Geral — **C. Nieto Castro**
 Secretários-Gerais Adjuntos
 — **Luisa Maria Abrantes** e **Fernando Jorge Pina**
 Tesoureiro — **Luis Paulo Rebelo**

Conselho Fiscal

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

Mesa da Assembleia Geral

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

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente — **Ana Lobo** — *Rev. Filomena Campos*
 1.º Secretário — **Ramôa Ribeiro** — *OK*
 2.º Secretário — **Fernando M.S. Fernandes** — *M. Graça Cortez*

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **César A.N. Viana** — *Romão Des*
 Secretário — **Carlos J.R.C. Romão** — *Jose Costa Reis*
 Vogal — **Manuel Nunes da Ponte** — *M. Helena Pereira*

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:

RAQUEL GONÇALVES (FCL)

Directores Adjuntos:

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

Redacção e Administração

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

(Horário de expediente:

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

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Informações, actualidade

Filomena Martins (FCL)

Educação em Química

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

Química e Indústria

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

Evolução Química

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

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (FFL)

Computadores em Química

Fernando Fernandes (FCL)
 Filomena Freitas (FCL)

História da Química

António Amorim Costa (Univ. Coimbra)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

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

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

SUMÁRIO

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

BIBLIOTECA DE PROGRAMAS

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

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

PROGRAMAS DISPONÍVEIS:

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

Informações, actualidade *

Pensar Devagar Gasta Mais

Ao contrário do que acontece com os automóveis, um cérebro rápido consome menos que um cérebro lento. É o que constatou o Prof. Richard Haier da Universidade da Califórnia depois de estudar o metabolismo de cérebros de voluntários durante provas de raciocínio abstracto.

O consumo de energia cerebral avaliado a partir da quantidade de glucose metabolizada, é menor no caso de indivíduos de Q.I. elevado. A glucose é, com efeito, o principal "carburante" do cérebro, e parece que as pessoas mais "dotadas" para provas de raciocínio abstracto têm circuitos cerebrais mais densos e mais eficazes. O seu cérebro seria, pois, comparável a um motor de alta performance e baixo consumo.

Para estes estudos, o Prof. Haier utilizou uma técnica de tomografia com emissão de positrões que permite avaliar o metabolismo da glucose seguindo-se a distribuição na rede cerebral dum traçador radioactivo inofensivo, injectado na circulação sanguínea.

Adaptado de "Science et Vie", Dez. 1988

Computadores: os Bugs, os Troianos e os Vírus

São várias as causas da perda de dados num computador, indo estas desde problemas de *hardware* a problemas de *software*. Neste último grupo, encontram-se os BUGS, cuja existência é accidental, e os TROIANOS e VÍRUS, cuja existência é provocada por mentes mal formadas.

Os BUGS resultam da existência de deficiências em determinados programas ou de incompatibilidades entre certos programas e as características da máquina e do sistema operativo utilizados. O modo mais simples, neste caso, de evitar a destruição de dados consiste em efectuar, previamente, uma cópia de segurança desses dados.

Os TROIANOS, concebidos propositadamente para arruinar um disco, actuam, a outros níveis, por exemplo: — destruindo o sector *boot* do disco, onde está armazenada toda a informação que permite a sua gestão pelo sistema operativo, tornando-o, assim, desconhecido; — destruindo a FAT, tabela de localização de ficheiros, utilizada pelo sistema operativo para indicar o ponto do disco a que pertence determinado ficheiro, e sem a qual não é possível ler os dados embora estes lá estejam.

Dado que nem sempre se torna possível recuperar um disco recorrendo a utilitários destinados a esse fim, uma das defesas será, neste caso, a utilização de *soft-*

ware cuja origem seja conhecida e de confiança, embora a melhor defesa seja, ainda, um bom sistema de cópias de segurança.

Os VÍRUS, programas que pelo modo como actuam, foram assim designados por analogia com o vírus biológico, embora sejam mais raros que os problemas anteriores, existem e podem definir-se como programas capazes de se autocopiarem sem que o utilizador o pretenda. Por exemplo, podem agregar-se ao comando FORMAT, correndo involuntariamente sempre que o utilizador formata uma disquete, ou a qualquer ficheiro executável. O código do vírus corre antes do programa original, passando em seguida o controlo para o programa real. Esse código copia o vírus para outro ficheiro doutro disco, reproduzindo-se assim automaticamente.

Há vírus que só «infectam» disquetes enquanto outros «infectam», também, discos rígidos. As «doenças» que provocam são variadas, assim como variado é, também, o seu grau de «malignidade». Por exemplo: — VÍRUS «ITALIAN BOUNCING» origina o aparecimento de uma pequena bola saltitante no écran que se torna irritante numa situação de trabalho contínuo; — VÍRUS «STONED» (nome derivado da mensagem «Your computer is now Stoned!...»), produz a destruição de todos os ficheiros a seguir ao ficheiro 96 ou 32, em disquetes de 360 kb e 1,2 Mb, respectivamente; — VÍRUS «BOOT KILLER», de efeitos «mortais», consistindo um dos efeitos na formatação da primeira pista da disquete com oito sectores (em vez dos nove normais), numerando depois os sectores de 2 a 9. Assim, o sistema operativo não consegue encontrar o sector 1, sector de arranque, ficando a disquete inutilizada e os dados perdidos; — VÍRUS BRAIN conduz ao aparecimento na disquete de um *volume label* dizendo «(c) Brain», e, até agora, parece não «infectar» discos rígidos.

O processo como se propaga o vírus é, também, diversificado, por exemplo o Vírus Brain arquiva o seu próprio código no sector *boot*. Assim o arranque faz correr o Brain que se instala na memória. A partir daí qualquer acesso a uma disquete provoca a instalação do Brain nessa disquete. Embora o vírus «Italian Bouncing» se instale da mesma maneira que o Brain, o efeito principal dá-se quando o relógio do sistema atinge determinados valores.

Nem sempre é fácil combater os vírus, no entanto, para os dois últimos vírus referidos, o «remédio» é simples, consistindo em arrancar com uma disquete sã e formatar todas as que estiverem contaminadas.

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

Um dos problemas dos vírus é o de os fazermos correr sem o querermos, não sendo, por isso fácil evitá-los, o que nos leva a que fiquemos à sua mercê.

Tal como o anti-vírus biológico, o anti-vírus computacional deve ser específico.

Um TROIANO ou um VÍRUS podem não actuar imediatamente — podem esperar por um data, por um certo número de ficheiros ou por qualquer outro detonador. Assim, os nossos dados podem ser corrompidos ligeira, insidiosa e progressivamente, de tal modo que quando damos conta já todas as cópias de segurança foram infectadas.

Já existem empresas que comercializam produtos destinados a detectar e combater os vírus, por vezes, diga-se, sem grande sucesso.

Adaptado de "Amstrad Magazine", 8, Jan. 1989

RMN: Extensível aos Sólidos

Dos métodos de análise de que dispõe o químico, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ocupa hoje um lugar privilegiado.

Até agora o método era aplicável com boa resolução a amostras líquidas e apenas em certos casos a sólidos. Tornava-se pois desejável poder aplicar a espectroscopia de RMN directamente sobre sólidos já que na sua solubilização perde-se frequentemente uma boa parte da informação sobre a organização molecular do material.

É neste contexto que se inserem os trabalhos efectuados simultaneamente em Saclay e na Universidade de Berkeley (A. Leloir e col.; A. Samoson e col.; Chem. Phys. Lett. — em public.).

Um sinal de RMN é obtido colocando a amostra sob acção dum campo magnético e está dependente da orientação das moléculas da amostra em relação à direcção do campo. Num líquido, os movimentos moleculares desordenados anulam estes efeitos ditos de anisotropia. Nos sólidos onde as orientações moleculares estão "congeladas", a sobreposição dos sinais criados traduz-se por uma perda considerável de resolução, que é neste caso cerca de dez mil vezes menor. Nos últimos 15 anos, os investigadores têm-se esforçado por "reconstituir" nos sólidos um movimento análogo ao das moléculas de um líquido, imprimindo-lhes um movimento de rotação. Como as velocidades necessárias são muito elevadas — cerca de 300 000 rotações por min — não se realizava esta rotação, a não ser sobre um eixo fixo, o que não reproduzia a agitação aleatória desejada, nem suprimia os efeitos de anisotropia excepto para uma classe de núcleos (de spin igual a 1/2 como o hidrogénio ou o carbono).

Os trabalhos agora efectuados pelas duas equipas, francesa e americana, mostraram justamente que a anisotropia de outros tipos de núcleos pode ser eliminada com a ajuda de um movimento suplementar. Desta feita, o eixo de rotação deixa de ser fixo: em Saclay o eixo oscila entre duas posições extremas enquanto que em Berkeley ele descreve um cone. A equipa de Berkeley já registou um primeiro espectro de alta resolução para um sal de sódio no estado sólido.

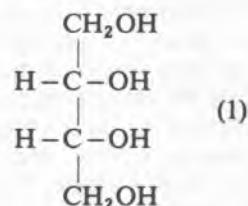
Não é demais referir que estes trabalhos vêm enriquecer o conhecimento do físico e do químico sobre materiais tão variados como o vidro, as cerâmicas ou os semi-condutores, cujos comportamentos e *performances* dependem da sua estrutura molecular.

Adaptado de "La Recherche", Jan. 1989

Erythritol: Baixo Valor Calórico

O erythritol (1) é um adoçante que se encontra em frutos e alimentos fermentados tais como vinho e molho de soja. Possui 75% da doçura do açúcar mas não tem calorias; é também resistente ao calor, menos higroscópico que o açúcar e não provoca cárie dentária ou diarreia. O erythritol é conhecido desde 1874 mas ainda não foi industrializado com sucesso.

Japoneses que trabalham na Companhia de Química Nikken em Tóquio encontraram, recentemente, um processo de fermentação à escala industrial que pode ser usado de modo contínuo, ou não, originando rendimentos de 43% a 52% de erythritol a partir de glucose. Aqueles investigadores recolheram microorganismos de diversas origens com vista à produção de erythritol. As melhores espécies encontradas foram as *aureobasidium*, mas estes micróbios levam, também, à formação de espuma no meio de cultura e são intolerantes à glucose. Para ultrapassarem estes inconvenientes, utilizaram radiação gama e ultravioleta juntamente com outros mutagenes de modo a produzir espécies mutantes com as propriedades adequadas. Podem ser utilizadas soluções saturadas de glucose e só se formam pequenas quantidades de produtos secundários.



O erythritol possui melhor sabor, propriedades gerais, estabilidade ao calor e pH do que os adoçantes de baixo valor calórico como o aspartamo e o *stevioside*. Os japoneses prevêem a sua utilização como um ingrediente em resinas e tintas.

Extraído de "Chemistry in Britain", 1186, Dez. 1988

Momentos Magnéticos

Paul Renne e Tullis Onstott desenvolveram recentemente uma nova técnica microanalítica que mede as características de magnetização de grão minerais em rochas com múltiplos componentes magnéticos. Contrariamente a outras técnicas microanalíticas, esta não requer a extracção dos grãos a partir da rocha-mãe uma vez que, através de uma desmagnetização selectiva por LASER, conseguem determinar-se momentos magnéticos em secções finas. Esta técnica permite ainda distinguir grãos que, tendo as mesmas propriedades físicas ou químicas, não poderiam ser facilmente separados para análise granular independente. O processo consiste em gerar impulsos a partir de um LASER de rubi e dirigi-los através do sistema óptico de um microscópio para secções finas da rocha; cada impulso produz uma «picada» e desmagnetiza uma pequena porção da rocha; os momentos magnéticos são medidos antes e depois de cada sequência de «picadas».

A resolução de grãos com propriedades magnéticas distintas trará novos conhecimentos sobre a história paleomagnética de rochas terrestres e extraterrestres que contenham conjuntos minerais heterogéneos.

(Adaptado de "Science", 242, 25 Nov. 1988

Os Quadros de Maggie

A primeira ministra britânica, Margaret Thatcher, a mais conhecida licenciada em Química do Reino Unido, embora tenha recusado aumentar o orçamento dedicado à Investigação, confessa que os seus melhores quadros são de cientistas. Assim, Michael Faraday está pendurado no corredor do n.º 10 da Downing Street, enquanto Isaac Newton se encontra na sala de jantar; Robert Boyle, Humphrey Davy, Edmund Halley e Dorothy Hodgkin são testemunhas de discussões de alto nível de assuntos de Estado e lembram, segundo Thatcher, a “enorme contribuição que os cientistas deram e estão a dar à nossa prosperidade e reputação como povo”. Tendo, recentemente, decorado o n.º 10, afirma ter vários lugares vagos que espera virem a ser preenchidos por cientistas de topo actuais. Porém, segundo a Sr.^a Thatcher, “muitos cientistas distintos nem sequer dedicam algum tempo a deixarem-se pintar por distintos artistas em telas de tamanho adequado”. Embora a ministra não especifique o que entende por tamanho adequado, diz que ficaria agradecida se a Royal Society “rectificasse este estado de coisas”...

Adaptado de “Science”, 242, 28, Out. 1988

NeXT: Uma Nova Forma de Programação

O computador NeXT recentemente apresentado nos EUA por Steve Jobs (co-fundador destronado da “Apple Computer”) é um produto tecnológico impressionante vocacionado para aplicações académicas, e foi já explicitamente designado como “uma máquina de sonho”.

Entre as inovações ao nível do *hardware* — são de salientar a incorporação de uma ligação em rede, um disco óptico de alta capacidade para armazenamento de dados, uma unidade central de processamento excepcionalmente rápida e o sistema operativo UNIX, tudo isto por cerca de 1/2 (ou, no máximo, 2/3) do que actualmente se paga por estações de trabalho igualmente poderosas.

O mais revolucionário é, no entanto, o *software*, dado que o NeXT é o primeiro computador “de massas” que adere à programação “orientada para o objecto”: uma metodologia de programação que emerge actualmente dos laboratórios computacionais e que promete multiplicar a velocidade de desenvolvimento de *software* por um factor de cerca de 10.

Uma analogia útil na percepção do significado deste tipo de programação consiste na visualização do funcionamento do escritório de uma empresa. Na abordagem tradicional, tipo procedimento, utilizada hoje por linguagens como o Pascal, Fortran, C e Basic, trata-se o computador como um trabalhador de escritório extremamente estúpido que necessita que lhe digam exactamente o que fazer a cada passo de determinada tarefa.

Este tipo de situação tem o mérito de uma certa eficiência pois o trabalhador pode ser eventualmente treinado para executar a tarefa sem qualquer movimento supérfluo, mas é também extremamente doloroso dado que basta cometer um erro na descrição de um dos passos a executar — o que acontece com facilidade — e a máquina começará, obediamente, a debitar aos

seus clientes contas de 0\$00 ou outra quantia igualmente disparatada.

Na programação orientada para o objecto, pelo contrário, o programador funciona mais como um executivo de alto nível que reúne e coordena uma equipa de especialistas treinados: “objectos” que já “sabem” como executar uma série de tarefas. Uma base de dados, por exemplo, seria uma porção de código com um método pré-programado que pode ser utilizado para escolher um conjunto de registos, outro método que pode ser usado para extrair registos por um determinado critério e ainda outro método para apresentar a base numa janela do *écran*, etc.

É claro que a tarefa do programador fica, então, muito simplificada e, por exemplo, a construção de um processador de texto relativamente elaborado no NeXT requer apenas 200 linhas de código contra 1300 no Macintosh utilizando a técnica convencional de procedimentos.

Perguntar-se-á então o leitor: Se este tipo de programação é tão eficiente porque é que não é utilizado habitualmente nas máquinas actuais?

A resposta não é simples mas pode resumir-se à resistência natural a qualquer técnica que nos obrigue a alterar radicalmente a nossa forma de encarar um dado problema e, não menos importante, à quantidade extremamente elevada de memória que é consumida por este tipo de programação. Relativamente a este aspecto, foi assim necessário, por um lado, tornar mais eficiente a implantação deste tipo de programação e, por outro, chegar a uma máquina de elevada performance e de preço muito razoável — o NeXT, que será vendido com um conjunto básico de *software*, o NeXTStep, que corre num ambiente UNIX orientado para o objecto e permitirá a já referida redução do tempo necessário ao desenvolvimento de uma aplicação, mesmo para um programador pouco experiente.

Adaptado de “Science”, 242, Nov. 1988

Conversa entre Vegetais

Desde 1982 que David Rhoades, biólogo da Universidade de Washington procurava saber como era possível que, sendo um salgueiro atacado por uma espécie de lagartas, os salgueiros vizinhos que não eram atacados segregassem uma substância que bloqueia o crescimento daqueles insectos.

Existiria algum tipo de comunicação?

A suposição de que as árvores «falavam» entre elas era nestes termos absurda. Em compensação, tornou-se aceitável a ideia de que as árvores difundiam certos produtos químicos que alertavam os indivíduos vizinhos, desencadeando neles reacções apropriadas.

Por outro lado, em períodos de seca, certas plantas emitem sons agudos (na zona dos ultrassons — 100 kHz) inaudíveis pelo homem, devido ao «rebentamento» das suas estruturas celulares.

Investigadores do Departamento Americano de Agricultura procuram saber se tais sons não alertam os insectos predadores e estudam a relação entre a emissão dos sons e a invasão por insectos parasitas.

Para uma informação mais ampla sobre o assunto pode tentar marcar uma «entrevista» com um dos vegetais.

Adaptado de “Science et Vie”, Dez. 1988

Ressurgimento da Importância dos Hidratos de Carbono

Estudos recentes indicam que os hidratos de carbono, dadas as suas inúmeras capacidades receptor-identificador, poderão desempenhar um papel importante na inibição da propagação e, até mesmo, na prevenção de determinadas doenças.

Baseada na ideia de que os glicolípidos e as glicoproteínas se fixam na superfície das células do corpo com a parte de hidratos de carbono saliente e apta a interagir com quaisquer outras células ou moléculas que se encontrem na sua vizinhança, constituindo, assim, pontos de ligação para ataque de vírus e bactérias, a BIOCARB possui alguns projectos de investigação, nomeadamente, no que diz respeito a:

— evitar a formação de metástases resultantes da cirurgia ao cancro, usando hidratos de carbono receptores, algum tempo antes da cirurgia;

— inibir a ligação de HIV às células T, humanas, no tratamento do SIDA;

— produzir uma droga contraceptiva que substitua a pílula hormonal, inibindo a ligação do ovo ao útero, sendo o problema principal, neste caso, o meio pelo qual se deve administrar o hidrato de carbono, uma vez que não pode ser tomado oralmente por ser digerível;

— testar a fertilidade, detectando a presença de hidratos de carbono receptores antes da reimplantação, de modo a melhorar as possibilidades de ligação do ovo ao útero.

G. Aniansson, B. Anderson e C. Svanborg-Éden da Universidade de Göteborg na Suécia têm vindo a investigar o papel desempenhado pelos hidratos de carbono como inibidores da *S. pneumoniae* e da *H. influenzae*. Os diferentes componentes do leite, humano e de vaca, foram testados analisando como inibiam a ligação bacteriana às células da garganta de um dador saudável. Os resultados mostraram que, enquanto que os componentes do leite de vaca não têm qualquer efeito, a K-caseína do leite humano inibia a ligação de ambas as bactérias. Dado que a K-caseína é a única glicoproteína comum à fracção de caseína de ambos os tipos de leite, pensa-se que a diferença de comportamento entre eles seja devida à parte de hidratos de carbono da molécula, concretamente, às diferentes estruturas de oligossacáridos. Porém, as estruturas pormenorizadas dos receptores ainda não se encontram bem elucidadas.

Devido à existência de uma grande variedade de hidratos de carbono, e ao elevado custo do equipamento necessário ao seu estudo, o progresso da química dos hidratos de carbono tem sido lento.

Se se conseguir interferir com a fixação das bactérias e dos vírus, será possível, então, evitar a sua colonização e, portanto, a doença.

Adaptado de "Chemistry in Britain", 973, Out. 1988

Catálise Supramolecular

A área da catálise supramolecular conheceu grande impulso nos últimos anos, conduzindo à atribuição, no ano de 1987, do prémio Nobel da Química (Jean-Marie Lehn, Charles Pedersen e Donald Cram).

A síntese molecular ocupa hoje um lugar dominante na ciência química, pois mais de 90% dos componentes

existentes são sintéticos. Nos processos «clássicos» a síntese obtém-se normalmente misturando dois compostos capazes de reagir simultaneamente em solução homogénea, mas o produto desejado não é o único a ser produzido. Formam-se simultaneamente outros compostos indesejáveis — produtos secundários — que contaminam o produto esperado.

Para obviar a estes problemas, tentou-se abordar a síntese de um outro ângulo: em vez de deixar os compostos reagirem de forma aleatória numa solução, organiza-se o encontro das duas moléculas que devem reagir utilizando uma terceira entidade que, actuando como catalisador, fixa as moléculas reagentes numa geometria bem determinada e favorável à reacção. Nasceu, desta forma, a catálise supramolecular, referente à acção de moléculas de grande porte que actuam como edifícios transitórios baseados em ligações fracas entre moléculas (por ex., associações hidrófobas e interacções de tipo electrostático) e não em ligações covalentes como acontece no caso da catálise «normal».

Reconhece-se actualmente a importância da acção enzimática na catálise de reacções no meio biológico e sabe-se também que fora do organismo, em condições adversas e a temperaturas diferentes de 37°C os enzimas perdem as suas propriedades. Uma das aplicações da catálise supramolecular é, precisamente, a criação de enzimas artificiais capazes de reproduzir as actividades dos enzimas naturais (foram já produzidos enzimas que reproduzem, por exemplo, a actividade do ATPase natural).

O recurso a receptores supramoleculares permitirá a síntese de qualquer molécula já existente, com todas as vantagens que apresentam as reacções catalisadas por enzimas — rapidez, condições de reacção como pH, temperatura e pressão amenas e especificidade, ou seja, ausência de reacções secundárias.

É mesmo possível prever já toda uma série de aplicações desta nova área da química:

— possibilitando a síntese de produtos fosforilados contribuirá para o progresso na síntese de novos medicamentos;

— a reprodução de fenómenos naturais conduzirá a uma melhor compreensão dos processos biológicos;

— a elaboração de estruturas catalíticas efectuando outras funções que não as conhecidas nos meios biológicos, mas de idêntica selectividade e eficácia poderá orientar a indústria química para condições reaccionais mais favoráveis, isto é, menos poluentes e mais económicas;

A catálise molecular já não é só uma esperança: são já conhecidas as vantagens dos enzimas artificialmente concebidos e é esta mesma concepção que permite antever a criação doutros enzimas sem analogias com os naturais e que levarão a catálise supramolecular dos bastidores para uma actividade de ponta.

Adaptado de "La Recherche", Jan. 89

Instrumentação: uma Forma de Diálogo

PROLABO inova: organizar jornadas científicas de alto nível não é, com efeito, corrente no domínio da instrumentação. Entre 7 e 9 de Fevereiro aconteceu em Paris na sede da PROLABO, um encontro entre o fa-

bricante e os investigadores/utilizadores de material científico no campo das técnicas separativas.

Os temas abordados foram: Ultracentrifugação, Cromatografia líquida iónica e Electroforese.

As três técnicas citadas, frequentemente complementares, permitem agora otimizar a separação de substâncias, de células, isolar conjuntos de moléculas, servindo campos tão vastos como os da biologia, saúde, bioquímica e química.

Refira-se que as últimas investigações sobre o SIDA — na Universidade da Califórnia —, recorreram precisamente à ultracentrifugação. Nos primeiros dias de Fevereiro foi apresentada neste campo uma novidade: um Ultracentrifugador (RC-28S) com a originalidade de se situar entre as duas «grandes velocidades», com a vantagem de por um preço menor, o utilizador poder efectuar tanto uma ultra centrifugação como uma centrifugação a mais baixa velocidade. O novo aparelho apresenta ainda outras qualidades: não tem necessidade de programação, faz vácuo e a escolha da velocidade e da aceleração faz-se automaticamente.

A electroforese tem sido usada recentemente no domínio da biologia e da bioquímica para separar cromosomas. Outra das recentes distribuições da PROLABO foi um gerador de corrente por campo pulsado equipado com microprocessador com inversor de polaridade integrada (GENE TIC/BIOCENT).

Quanto à cromatografia líquida, é uma técnica de importância crucial no estudo de águas e é usada particularmente nos domínios da farmacologia e da agro-alimentar.

A instrumentação é hoje alta tecnologia, mas é também razão para novos contactos entre as várias instituições de investigação científica e as jornadas referidas estão aí para o provar.

Mais uma Família de Supercondutores

Robet Cava, Bertram Batlogg e col. (Nature, 17 Nov. 1988), investigadores dos laboratórios AT & T Bell, descobriram outra família de supercondutores a temperatura elevada. Trata-se de um grupo de compostos de óxido de cobre que se tornam supercondutores a temperaturas da ordem dos 68 K, cujas estruturas cristalinas são semelhantes às de supercondutores de alta temperatura já conhecidos.

Embora as temperaturas críticas destes materiais não atinjam novos recordes, os compostos em questão constituem nova evidência para quem defende que as camadas piramidais duplas de átomos de cobre e oxigénio desenham um papel crucial na supercondutividade a altas temperaturas. No caso destas substâncias aparecem duas camadas piramidais de óxido de chumbo de cada lado do plano de óxido de cobre, que aceitam electrões das camadas piramidais Cu-O criando «buracos» nas camadas mais externas. Estes «buracos» parecem necessários para criar supercondutividade nas camadas de Cu-O.

A nova família de supercondutores apresenta a fórmula química $Pb_2Sr_2A Cu_3O_{8+y}$, onde A pode ser uma das terras raras, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, e Lu ou uma mistura de um destes elementos com Sr ou Ca. A temperatura mais alta atingida por estes investigadores foi obtida para a espécie $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$.

Adaptado de "Science", 242, 25 Nov. 1988

A Química ao Serviço da Aventura

Como sobreviver a 3000 m de altitude, com temperaturas até -70°C e velocidades do vento até 200 km/h? Os tiroleses Robert Peroni e Bartl Waldner começaram a 24 de Dezembro de 1988 a travessia da maior ilha do mundo — a Gronelândia — proeza nunca até aqui tentada em pleno Inverno. Durante os cerca de dois meses que durará a expedição estes exploradores não terão qualquer contacto com o mundo.

Para enfrentarem as condições adversas do planalto glacial desenvolveram, em conjunto com a BAYER, material apropriado com destaque para: botas de esqui de um elastómero de poliuretano que mantém a flexibilidade do material às temperaturas árticas; uma máscara respiratória em borracha de silicone com vários tubos postos em comunicação com o lado interior do vestuário pelos quais respirarão o ar aquecido pelo corpo e enriquecido com humidade (refira-se, a propósito, que as vias respiratórias são danificadas a uma temperatura de -55°C); roupa interior de uma fibra têxtil especial que absorve rapidamente o suor desviando-o da superfície do corpo de modo a que a pele permaneça seca. A humidade assim gerada é armazenada no lado exterior da roupa e conduzida para o ar de respiração através do sistema de tubos de silicone criando-se, assim, um microclima agradável no vestuário que funciona como uma célula climática aderente ao corpo.

Introduzindo Organismos Novos ou Geneticamente Modificados no Meio Ambiente

A alteração genética é um fenómeno biológico fundamental e o processo básico da evolução. Desenvolvimentos metodológicos recentes tais como avanços nas aplicações das técnicas de recombinação de DNA (rDNA), têm permitido enfrentar uma grande variedade de necessidades humanas prementes incluindo problemas ambientais.

Qualquer intervenção humana no ambiente acarreta um certo factor de risco que tem que ser ponderado face aos benefícios que daí poderão advir e aos riscos que podem resultar de uma não acção.

A introdução ambiental de qualquer organismo, modificado ou não, deve ser realizada numa perspectiva ecológica de modo a salvaguardar o ambiente e a saúde humana sem desencorajar a inovação. E já há alguma experiência neste campo; basta pensar nas vacinas, nas variedades agrícolas e no controlo biológico que constituem uma base para o desenvolvimento racional de protecções.

Há todavia, vários pontos a esclarecer no que diz respeito a questões de sistemática, estrutura comunitária, factores governadores da sobrevivência, crescimento e alastramento das populações de organismos introduzidos, bem como das técnicas para seguir todos estes aspectos.

Contudo, a nossa atenção não deve recair tanto sobre os métodos e técnicas usados para modificar os organismos mas sobre os produtos destas tecnologias e os usos que lhe serão dados.

O tamanho, a escala geográfica e a frequência da introdução do organismo são alguns dos factores im-

portantes para determinar se uma introdução particular será estabelecida ou espalhada e testes em pequena escala envolvem, em princípio, riscos menores e mais facilmente controláveis que aplicações em grande escala, por sua vez também nem sempre todas problemáticas.

Aliás deve-se reter que o maior impacto na biosfera é causado pela actividade humana. Desflorestação, uso de antibióticos, vacinas, herbicidas, pesticidas, introdução de um tipo único de organismos na agricultura, todos eles levam a uma perda de diversidade genética e consequentemente a uma degradação ambiental, a uma perda de estabilidade, ao rareamento de fontes biológicas e, em última análise, ameaçam a sobrevivência humana.

Para avaliar o factor de risco é fulcral conhecer-se as propriedades do organismo introduzido e o seu ambiente alvo. É além disso importante evitar generalizações desenvolvidas para alguns grupos de organismos, uma vez que as características genéticas e demográficas, os mecanismos de dispersão e reprodução e as posições tróficas são diferentes em cada caso.

É por tudo isto fundamental que haja a maior cooperação internacional possível e que a partilha de informação seja suportada por todos os países. Qualquer desenvolvimento na capacidade humana para modificar o ambiente implica que o façamos de uma forma responsável dando particular ênfase à manutenção da diversidade biológica.

Adaptado de "Chemistry International", 10, 4 (1988)

Sofrendo pela Arte

Milling Pederson e Henrik Permin do hospital universitário de Copenhague, realizaram um trabalho que lhes permitiu relacionar o tipo de tintas utilizadas nas pinturas dos quatro pintores Rubens, Renoir, Dufy e Klee e, de oito «brancos» — pintores contemporâneos são — com o aparecimento de doenças reumáticas nos primeiros.

De acordo com um artigo daqueles investigadores, em *The Lancet* (4 de Junho de 1988), as doenças de tipo reumático desenvolvidas pelos quatro pintores teriam sido provocadas pelos metais pesados tóxicos encontrados, especialmente, nos pigmentos de cor viva (mercúrio, cádmio, chumbo, cobalto, antimónio, etc.) usados na época, e que foram muito mais utilizados do que cores térreas que contêm compostos inofensivos de ferro e carbono. Cada um dos quatro pintores foram, também, comparados com dois «brancos» da época a que pertenceram.

Na sua profissão, hoje em dia, os artistas não estão tão expostos, dado que os tubos de tinta trazem advertências sobre o seu manejo e, espera-se, vivem em melhores condições que os seus antecessores que, em muitos casos, viviam, cozinhavam e comiam nos seus estúdios. No entanto, os pintores contemporâneos, tal como todos nós corremos esse risco, no nosso quotidiano, como sublinham Petersen e Permin ao mencionar a contaminação dos alimentos e da água.

Adaptado de "Chemistry in Britain", 972, Out. 1988

Um Banco de Ensaio para a Ciência e a Tecnologia

O Centro de Investigação Thomas J. Watson disporá, em breve, de três supercomputadores IBM 3090-600E, com processadores vectoriais, interligados por redes de comunicação óptica ultra-rápida, e um laboratório de visualização de imagens. A instalação de outros supercomputadores está, também, prevista para o Centro de Investigação de Almaden (Califórnia) e para o Laboratório de Pesquisas de Zurique.

Combinando a capacidade dos supercomputadores e o avançado *software* existente, o laboratório de visualização de imagens oferecerá aos cientistas técnicas de animação de gráficos extremamente evoluídas, como por exemplo, a apresentação em *écran*, em tempo real, das imagens pormenorizadas de átomos produzidos pelo microscópio de efeito de túnel.

Outras simulações de imagens, tais como as de electrões movendo-se através de semi-condutores, serão efectuadas em poucas horas em vez dos dias de cálculo anteriormente necessários com os computadores usuais. Tornar-se-á possível, pela extraordinária capacidade de cálculo, o desenvolvimento de novos programas de pesquisa em vários campos, nomeadamente, no da Química (Centro de Investigação de Almaden) e, no da Matemática (Centro Watson).

Adaptado de "Revista IBM", 12, 1988

Sobre o Simpósio Internacional: Formação de Professores de Química/Ciência — Desafios para um Mundo em Mudança (SPQ e IUPAC-CTC)

Aproveitando a presença em Lisboa em 1988 de participantes da reunião anual do Comité do Ensino da Química da IUPAC e de participantes da reunião especial com especialistas de Ciências convocados pela UNESCO, decorreu durante dois dias nas instalações da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa um Simpósio devotado ao tema Formação de Professores de Química/Ciências — desafios para um mundo em mudança.

A inscrição foi aberta a todos os interessados no tema e no programa que foi divulgado por meio de duas circulares em todas as escolas do ensino secundário e terciário. A presença neste Simpósio de especialistas/profissionais que há vários anos se dedicam de forma entusiástica a temas de Educação em Química levou a que os participantes se manifestassem comunicando o grande interesse e utilidade do mesmo. Ao lado das lições plenárias, seminários, oficinas de trabalho e mesa redonda por estes especialistas houve ainda a apresentação de pequenas comunicações orais e em painel por alguns professores que mais recentemente se iniciaram neste campo. Tirando também benefício dos momentos de encontro informal e social houve possibilidade de discussão alargada de pontos de interesse comum.

Mariana P.B.A. Pereira e Maria Elisa Maia Pestana

Proposta de um Instrumento para Análise de Manuais Escolares de Física e Química *

António F. Cachapuz ^a
 Isabel M.D. Malaquias ^a
 Isabel P. Martins ^a
 Marília F. Thomaz ^a
 Nilza M. Vasconcelos ^a

1. INTRODUÇÃO

O objectivo deste estudo é a elaboração de um instrumento para análise de manuais escolares *, M.E., de Física e de Química, com possibilidade de ser utilizado por professores. Tal objectivo decorre de três constatações.

(i) Os professores de Física e Química (bem como os das outras disciplinas), vêem-se confrontados com a *necessidade* de tomar decisões sobre o M.E. a adoptar. O processo de escolha dos manuais escolares tem sido objecto de alguns diplomas legislativos recentes sendo um dos mais polémicos, o Decreto-Lei n.º 108/86, de 31 de Maio, cuja ratificação foi recusada pela Resolução da Assembleia da República n.º 21/86, de 31 de Julho.

A Lei de Bases do Sistema Educativo (Lei n.º 46/86, de 14 de Outubro), no seu Artigo 41.º, n.º 2, define os manuais escolares como «recursos educativos privilegiados, a exigirem especial atenção» e no Artigo 44.º, alínea e) diz ser da responsabilidade da administração central, a «garantia da qualidade pedagógica e técnica dos vários meios didácticos, incluindo os manuais escolares».

O Decreto-Lei n.º 57/87, de 31 de Janeiro, fixa o prazo de vigência dos programas curriculares e as normas respeitantes ao processo de apreciação dos manuais escolares. Sobre o último aspecto estabelece este Decreto-Lei que «serão constituídas, no âmbito do Ministério da Educação e Cultura, comissões de apreciação dos manuais escolares, de âmbito nacional, para cada disciplina e para cada nível dos ensinos básico e secundário», as quais escolherão «até três manuais que, pelas suas qualidades científicas e pedagógicas, mereçam tal opção» (Artigo 3.º, n.º 1 e Artigo 4.º, n.º 1). «A aprovação dos manuais escolares para o ano lectivo de 1988-1989 far-se-á em regime experimental, apenas em casos expressamente estabelecidos por despacho ministerial» (Despacho Normativo n.º 23/87, de 31 de Janeiro).

No ano lectivo de 1987-1988, o processo de escolha dos manuais escolares processou-se de acordo com o Despacho 16/EBS/87, de 19 de Fevereiro, o qual estabelece no n.º 1 que, «a adopção dos manuais escolares será efectuada de acordo com critérios de natureza pedagógica-didáctica e científica, tendo em conta os conteúdos, comunicação e métodos».

(ii) *Não existem instrumentos* que permitam dar resposta eficaz a tal tomada de decisão. Com efeito, no que respeita à disciplina de Física e Química, apenas existe publicado um instrumento sucinto que pretende «servir de inspiração aos professores» para a análise de manuais escolares e que deixa ao critério da escola, a interpretação da pontuação a atribuir a cada manual, por cada item em análise (Campos, 1985).

(iii) O M.E. desempenha um *papel relevante* no processo educativo. A corroborar esta afirmação existem diversos estudos publicados sobre a qualidade, o impacto e a importância dos manuais escolares, bem como a realização, sobre o mesmo assunto, de conferências, simpósios e reuniões, em diversos pontos do mundo. Saliente-se o simpósio realizado aquando das celebrações do 1.º centenário da American Chemical Society, em 1976, em Now York, promovido pela Divisão de Educação em Química, subordinada ao tema «The Influence and Impact of Textbooks on Chemical Education». Foi então expressa a ideia de que «o manual escolar continua a ser um dos principais componentes no processo instrucional em Química» (Shakhashiri, 1977). Na literatura a importância dos manuais escolares é referida, por exemplo, por Dent (1976), segundo o qual estes representam uma das cinco variáveis da prática educacional — «professores, alunos, manuais escolares, curricula, escolas». Um outro autor (Bishop, 1961) refere que os manuais escolares se situam entre os principais meios de difusão do conhecimento sobre uma dada matéria. Tal como os equipamentos audio-visuais e os de laboratório, os manuais escolares são, em extensão variável, auxiliares do professor (Newton, 1983).

A importância da problemática dos manuais escolares reflecte-se num substancial número de estudos publicados na literatura e que se podem classificar em dois grandes grupos.

a) Os estudos de análise semântica de textos de índole predominantemente fundamentalista, normalmente com base na psicolinguística e dirigindo-se a questões como sejam o reportório linguístico do aluno ou a estruturação do seu sistema semântico, dos quais os trabalhos de Ehrlich et al (1982) são um bom exemplo.

b) Os estudos de índole essencialmente pragmática, dirigindo-se a questões educacionais mais de ordem prática relacionadas com a utilização que do M.E. podem fazer os professores e/ou os alunos, e onde se situam a elaboração de grelhas de análise (ver, por exemplo, Richaudeau, 1979).

Esta última é a problemática que nos preocupa no presente estudo.

* Este estudo insere-se no projecto de investigação «O Ensino e a Aprendizagem da Física e da Química: análise da situação actual no ensino secundário», subsidiado pelo Instituto Nacional de Investigação Científica, contrato n.º 85/CEX/3, de 27 de Dezembro de 1985

^a Departamento de Didáctica e Tecnologia Educativa, Universidade de Aveiro

Refira-se finalmente que, no caso da Física e da Química, uma análise mesmo superficial dos manuais escolares publicados nos últimos 30 anos permite detectar modificações sensíveis. Tais modificações acompanham de perto a evolução havida no ensino das ciências, nomeadamente a partir dos anos 60 com destaque para os «processos da ciência», e na década de 70, a importância dada à interligação Ciência-Tecnologia-Sociedade (Bybee, 1987). Esta evolução relacionada com alterações havidas ao nível dos contextos educacional, social e teórico, veio a traduzir-se em novos objectivos de ensino-aprendizagem das ciências (Fensham, 1980; Orpwood and Souque, 1984; ASE, 1985).

2. FUNDAMENTAÇÃO DO INSTRUMENTO

No essencial, os princípios orientadores subjacentes à construção do instrumento de análise basearam-se em três aspectos fundamentais: (i) o modelo de ensino-aprendizagem preconizado, (ii) a perspectiva perfilhada sobre a natureza da Ciência e (iii) a aplicabilidade desse instrumento na selecção do M.E. mais adequado. Apresentam-se a seguir as principais ideias relativas a esses princípios.

(i) O *modelo de ensino-aprendizagem* preconizado baseia-se numa teoria do conhecimento de raiz construtivista (Kelly, 1955). Segundo esta, por detrás dos juízos e conseqüente comportamento dum indivíduo, existe uma teoria implícita acerca do conjunto dos acontecimentos no contexto do qual esses juízos são feitos. Assim, nesta filosofia, é central a perspectiva pessoal. Nela se destacam dois aspectos (1) o comportamento do homem não é guiado pelos instintos, nem determinado por associação entre estímulo e resposta, (2) a aprendizagem significativa só terá lugar se o indivíduo compreender a relevância pessoal da matéria a ser aprendida.

No modelo construtivista do ensino-aprendizagem a construção da realidade é vista, como um processo activo, criativo, racional e emocional, centrado no indivíduo a quem é reconhecido o direito de ter oportunidades que lhes permitam desenvolver-se de modo a poder agir cientificamente na sociedade em que está inserido. Para tal, os conteúdos científicos serão os veículos através dos quais deverão ser desenvolvidas atitudes e capacidades julgadas necessárias para um tal proceder.

Neste modelo uma convicção básica é a de que o aluno é considerado como indivíduo activo e determinado, que está continuamente a construir e a reconstruir os seus conceitos pessoais, por ele usados na aprendizagem em ciência. Outra ideia básica deste modelo é a de que as mentes das crianças, jovens e adultos não se encontram vazias quando formalmente confrontados pela primeira vez com um dado conceito científico. Pelo contrário devido à sua interacção com o mundo que os rodeia construíram já uma «teoria» implícita através da qual explicam e interpretam aquilo que os cerca.

Assim, é preconizado neste modelo de ensino-aprendizagem que o aluno progrida por integração da nova informação num conjunto de ideias prévias ou intuiti-

vas, também designadas por *pré-concepções* (ver, por exemplo, Ausubel, 1968; Clement, 1982) ou por *ciência da criança* (Gilbert, Osborne e Fensham, 1982) em direcção a uma visão mais científica do mundo. Este processo implica que tal mudança conceptual esteja criticamente dependente duma abordagem experimental do ensino. Nela o aluno deverá ter oportunidades variadas para usar o seu próprio conceito em desenvolvimento a fim de investigar e explicar os fenómenos naturais. Devem desenvolver-se esforços no sentido de reconhecer este conhecimento prévio e ajudar-se o aluno a reconstruir os seus conceitos através de experiências apropriadas.

Foi esta perspectiva construtivista que decidiu, para a grelha de análise, a selecção de dimensões tais como Adequabilidade da Comunicação, Clareza da Comunicação, Utilização e Apresentação, que irão ser desenvolvidas na secção seguinte.

(ii) A perspectiva adoptada quanto à *natureza da ciência* implica que esta seja considerada não como uma acumulação de conhecimentos mas como um processo dinâmico de interpretação dos fenómenos naturais. Dentro desta perspectiva, é de destacar o carácter provisório do conhecimento e a necessidade de reconstrução do mesmo à luz de novos dados, quer experimentais quer teóricos. À filosofia baconiana, segundo a qual o conhecimento era induzido fundamentalmente a partir da observação, isenta de qualquer subjectividade, contrapõe-se uma filosofia segundo a qual qualquer observação é dependente do quadro de referência conceptual do observador. Neste contexto, uma abordagem histórica do desenvolvimento das ideias científicas, realçando o seu carácter problemático, e a perspectiva dinâmica dos seus princípios, é vista como suporte à filosofia da ciência preconizada anteriormente. Foi com base nesta perspectiva que se decidiu a inclusão na grelha de análise do parâmetro Natureza da Ciência.

Um outro aspecto da natureza da ciência considerado é o da interligação Ciência-Sociedade. A ideia de que a educação científica deve considerar essa relação é aqui perfilhada, como, por exemplo, através do uso da informação científica de uma maneira que seja mais útil ao cidadão na tomada de decisões, na compreensão e na resolução de problemas do dia-a-dia, numa sociedade de índole tecnológica e com relevância para o contexto nacional. É neste sentido aliás, que apontam objectivos recentes para o ensino das ciências (Yager, 1982).

Tal posição sobre o ensino das ciências, em particular da Física e da Química, foram tomados em conta na grelha de análise, nomeadamente nos parâmetros Contexto Histórico, Contexto Socio-Cultural e Contexto Tecnológico.

(iii) No que respeita à sua *aplicabilidade* o instrumento de análise apresentado foi elaborado de modo a poder ser utilizado pelos professores na selecção do M.E. mais adequado, de entre os manuais considerados para selecção. Daí que se tenham omitido aspectos de relevância secundária e destacado outros recentemente identificados como de grande importância no ensino-aprendizagem das ciências, nomeadamente, problemas da linguagem em ciência (ASE, 1980; Johnson, 1979; Newton, 1984), e a dificuldade de articulação entre correcção científica e nível de abordagem dos conceitos.

* Entende-se por manual escolar um livro destinado a ser utilizado pelo aluno como recurso didáctico, no âmbito da disciplina. Embora tal livro possa também ser usado pelo professor, a lógica da construção do instrumento de análise centrou-se no aluno como seu utilizador.

Tratando-se apesar de tudo de um instrumento detalhado quanto aos aspectos que devem ser tomados em consideração para análise dos manuais escolares de Física e de Química, a avaliação de cada manual será relativamente demorada. Pretendeu-se no entanto torná-la o menos subjectiva possível.

3. APRESENTAÇÃO DO INSTRUMENTO

Nesta secção pretende-se apresentar a metodologia na construção do instrumento (3.1), a escolha da escala de avaliação utilizada (3.2) e fazer uma descrição do instrumento (3.3).

3.1. Metodologia da construção

A metodologia utilizada para a elaboração do instrumento de análise teve por base a consideração de terminados níveis de generalidade, *categorias de análise*, os quais foram sendo hierarquicamente discriminados nos níveis seguintes, *dimensões*, *parâmetros* e *itens*.

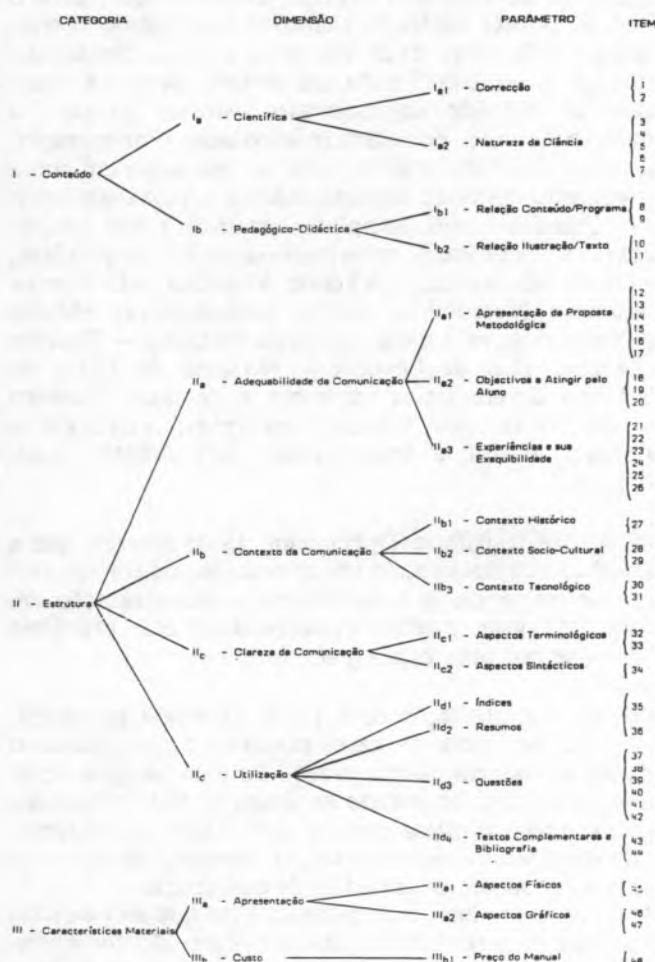


FIGURA 1
Níveis de análise

Consideram-se primeiramente três categorias as quais agrupam os aspectos mais gerais que podem ser avaliados num M.E.: o seu *conteúdo*, a sua *estrutura* e as suas *características materiais*. Definem-se a seguir estas categorias.

CATEGORIAS DE ANÁLISE

I — *CONTEÚDO*: a informação de índole científica e pedagógico-didáctica existente no M.E.

II — *ESTRUTURA*: os aspectos metodológicos da transmissão do conteúdo

III — *CARACTERÍSTICAS MATERIAIS*: os aspectos relativos à apresentação e ao custo do M.E.

Cada uma destas categorias engloba diferentes *dimensões de análise*, supostas com idênticos níveis de generalidade. Assim, considerou-se que a categoria *CONTEÚDO* podia ser analisada segundo duas dimensões: a *Científica* e a *Pedagógico-Didáctica*, que a seguir se definem.

I_a — *Científica*: aspectos relacionados com a informação científica: factos/leis/teorias/convenções

I_b — *Pedagógico-Didáctica*: toda a informação que visa integrar o conteúdo científico no contexto educativo

Na categoria *ESTRUTURA* consideram-se quatro dimensões de análise: II_a — *Adequabilidade da Comunicação*, II_b — *Contexto da Comunicação*, II_c — *Clareza da Comunicação*, e II_d — *Utilização*, definidas como se segue:

II_a — *Adequabilidade da Comunicação*: a articulação da comunicação com o fim a que se destina

II_b — *Contexto da Comunicação*: o contexto (histórico, socio-cultural e tecnológico) utilizado para a apresentação do conteúdo

II_c — *Clareza da Comunicação*: os aspectos terminológicos e sintácticos utilizados na comunicação

II_d — *Utilização*: os aspectos relativos à existência de questões, de índices, de resumos ou sínteses, por unidade, de textos complementares e de bibliografia

Na categoria *CARACTERÍSTICAS MATERIAIS* consideraram-se duas dimensões: III_a — *Apresentação*, e III_b — *Custo*, assim definidas:

III_a — *Apresentação*: os aspectos relacionados com as características físicas e gráficas

III_b — *Custo*: o preço de capa

Cada uma destas dimensões de análise pode englobar, por sua vez, diversos parâmetros de análise assim definidos.

Parâmetros de análise para a dimensão Científica

I_{a1} — *Correção*: concordância do conteúdo científico com o conhecimento divulgado pela comunidade científica segundo o modelo explicativo adoptado

I_{a2} — *Natureza da Ciência*: processo de construção do conhecimento científico

Parâmetros de análise para a dimensão Pedagógico-Didáctica

I_{b1} — *Relação Conteúdo/Programa*: concordância entre o conteúdo científico do M.E. e o programa em vigor

I_{b2} — *Relação Ilustração/Texto*: características da ilustração usada de modo a clarificar a informação

Parâmetros de análise para a dimensão Adequabilidade da Comunicação

II_{a1} — *Apresentação da Proposta Metodológica*: natureza da abordagem do programa

II_{a2} — *Objectivos a Atingir pelo Aluno*: explicitação dos objectivos a atingir pelo aluno

II_{a3} — *Experiência e sua Exequibilidade*: adequação entre as experiências propostas e as condições materiais existentes (materiais de uso corrente, equipamentos alternativos e segurança)

Parâmetros de análise para a dimensão Contexto da Comunicação

χ *II_{b1}* — *Contexto Histórico*: informação relativa à história da Ciência e da Tecnologia

II_{b2} — *Contexto Socio-Cultural*: informação relativa ao impacto socio-cultural da Ciência (F/Q) e Tecnologia incluindo aspectos éticos das suas aplicações

II_{b3} — *Contexto Tecnológico*: informação sobre processos e produtos da tecnologia com destaque para o contexto nacional

Parâmetros de análise para a dimensão Clareza da Comunicação

II_{c1} — *Aspectos Terminológicos*: existência de palavras com diversos significados, termos e símbolos novos

II_{c2} — *Aspectos Sintácticos*: tipo de construção gramatical, nomeadamente uso de frases pouco extensas e não utilização de dupla negativa

Parâmetros de análise para a dimensão Utilização

II_{d1} — *Índices*: existência de índice geral e índice de assuntos

II_{d2} — *Resumos*: existência de resumos sintetizando as ideias principais

II_{d3} — *Questões*: existência de questões de diferentes tipos e graus de dificuldade

II_{d4} — *Textos Complementares e Bibliografia*: existência de textos e/ou de referências para leituras complementares

Parâmetros de análise para a dimensão Apresentação

III_{a1} — *Aspectos Físicos*: apresentação de resistência, maneabilidade e dimensões adequadas ao uso frequente

III_{a2} — *Aspectos Gráficos*: qualidade da reprodução, da ilustração e texto

Parâmetros de análise para a dimensão Custo

III_{b1} — *Preço do Manual*: preço de capa

Finalmente consideraram-se em cada parâmetro, diversos níveis operacionais de análise, *os itens*. Os itens foram definidos de modo a evidenciar os aspectos considerados positivos (por exemplo, item 2 — «O M.E. esclarece sobre o uso incorrecto de expressões de utilização corrente») relativamente a cada um dos quais se poderá analisar o M.E.

3.2. Escala de avaliação

A escala de avaliação utilizada no instrumento de análise é uma escala de frequência de 6 graus.

Os critérios em que se baseou a sua escolha foram os seguintes.

(i) Optou-se por uma escala de frequência que, apresentando menos problemas de subjectividade, permite indirectamente uma avaliação qualitativa dos manuais escolares. Assim, na escala utilizada, os três primeiros graus, *nunca*, *quase nunca* e *algumas vezes*, reflectem uma apreciação negativa do M.E. relativamente a item em análise, e os três últimos, *bastantes vezes*, *quase sempre* e *sempre*, reflectem uma apreciação positiva.

Saliente-se que o grau *sempre*, (e consequentemente todos os outros) não traduz necessariamente a mesma medição, isto é, não representa o mesmo número de vezes para todos os itens. Por exemplo, para que o item 1 — «A informação é correcta do ponto de vista científico, incluindo apresentação de resultados, unidades, exemplos e analogias usadas» — seja classificado no grau 6 — *sempre* — o M.E. não deverá apresentar qualquer incorrecção científica, enquanto que, para o item 27 — «O conteúdo científico é apresentado sempre que relevante, tendo em conta a sua evolução histórica» — ser classificado em *sempre*, deverá a inserção do conteúdo no momento histórico ser feita o número de vezes considerado adequado. Por exemplo, no caso da Química do 8.º ano deverá ter-se em conta o contexto histórico a propósito dos tópicos seguintes: «A Química como disciplina científica e sua relação com as "práticas" anteriores (por ex. alquímia)»; «Teoria corpuscular»; «Teoria atómica»; «Elementos químicos (descoberta, nome, simbologia)»; «Massa atómica relativa e massa molecular relativa — Padrões usados»; «Lei de Lavoisier». No caso da Física do 9.º ano deverá ter-se em conta o contexto histórico a propósito dos tópicos seguintes: «Energia e Força»; «Calor e temperatura»; «Fenómenos luminosos».

(ii) Vários trabalhos (Oppenheim, 1979) sugerem que a existência de uma escala ímpar pode introduzir um factor de influência que condiciona a sua utilização em torno do grau médio. Para eliminar este problema optou-se por uma escala par.

(iii) Com a utilização de 6 graus na escala pretendeu-se abranger todos os casos possíveis contemplando o *nunca* a ausência da observação do item; *sempre* desde que o item seja observado ao longo de todo o manual; *quase nunca* e *quase sempre* significando a existência de excepções correspondentes. Os restantes graus representam situações intermédias de consecução.

Nos casos dos itens cuja resposta é do tipo sim ou não, usar-se-á o grau *nunca* quando o item não for observado e o grau *sempre* quando o for. Por exemplo, o item 18 — «O M.E. explicita *objectivos gerais* que o aluno deverá atingir ao longo do processo ensino-aprendizagem da disciplina».

3.3. Descrição do instrumento

Apresenta-se a seguir o instrumento na forma de grelha de análise.

GRELHA DE ANÁLISE DE MANUAIS ESCOLARES DE FÍSICA E DE QUÍMICA

Indicam-se a seguir aleatoriamente, para cada parâmetro de análise, os itens discriminados para avaliação. Utilizando a escala indicada, assinale a avaliação que faz de cada item.

Manual:

ITEM	CATEGORIA/PARÂMETRO	Nunca	Quase Nunca	Algumas Vezes	Bastantes Vezes	Quase Sempre	Sempre
	I - CONTEÚDO						
	I_{a1} - Correção						
1	A informação é correcta do ponto de vista científico, incluindo apresentação de resultados, unidades, exemplos e analogias usadas						
2	O M.E. esclarece sobre o uso incorrecto de expressões de utilização corrente						
	I_{a2} - Natureza da Ciência						
3	A diferença entre realidade e modelo explicativo, facto e teoria, é estabelecida de forma inequívoca						
4	É explícito que as situações-problema apresentadas não são senão aproximações da realidade						
5	As interpretações apresentadas são referidas em termos da sua validade temporal						
6	Dão-se exemplos de problemas não resolvidos em investigação ou que necessitem de ser investigados						
7	As experiências referidas no M.E. são precedidas de justificação do porquê da sua realização						
	I_{b1} - Relação Conteúdo - Programa						
8	O tratamento de conceitos não incluídos no programa, ao longo do texto e em textos complementares, é relevante para a compreensão						
9	A extensão e a profundidade da informação posta no tratamento dos conceitos é equilibrada tendo em conta o programa no seu todo						
	I_{b2} - Relação Ilustração - Texto						
10	A ilustração está incluída próxima do local onde é referida e é claramente referenciada						
11	Os aspectos referenciados no texto que pretendem ser destacados através da ilustração são inequivocamente ressaltados nesta						
	II - ESTRUTURA						
	II_{a1} - Apresentação da Proposta Metodológica						
12	A abordagem é feita de modo a que primeiro é discutida a ideia e só depois é introduzido o nome						
13	A abordagem dos conceitos é feita, desde que viável, com suporte experimental						
14	A apresentação dos conceitos está articulada com conceitos pré-requisitos						
15	As estratégias utilizadas promovem o desenvolvimento de capacidades científicas tais como observação, formulação de hipóteses, planeamento de experiências, análise crítica de resultados						
15	As estratégias utilizadas promovem o desenvolvimento de atitudes científicas tais como honestidade intelectual, tolerância, abertura à mudança						
17	A apresentação dos conceitos tem em conta ideias intuitivas dos alunos, identificadas em trabalhos de investigação educacional e/ou em práticas dos professores						

ITEM	CATEGORIA/PARÂMETRO	Nunca	Quase Nunca	Algumas Vezes	Bastantes Vezes	Quase Sempre	Sempre
	II_{a2} - Objectivos a Atingir pelo Aluno						
18	O M.E. explicita objectivos gerais que o aluno deverá atingir ao longo do processo ensino-aprendizagem da disciplina						
19	O M.E. explicita objectivos específicos em termos de conteúdo e em termos de atitudes e capacidades científicas, a desenvolver através do conteúdo, que o aluno deverá atingir após o tratamento de cada tema						
20	Os objectivos específicos estão articulados com os objectivos gerais						
	II_{a3} - Experiências e sua Exequibilidade						
21	O M.E. aproveita situações da vida corrente como ponto de partida para experiências a realizar na sala de aula						
22	O M.E. sugere experiências que o aluno poderá realizar em casa, individualmente e/ou com outros colegas						
23	Para o mesmo conceito o M.E. apresenta experiências em alternativa						
24	O M.E. dá sugestões para a improvisação de dispositivos experimentais alternativos						
25	O M.E. apresenta também experiências não dirigidas						
26	As experiências que envolvem riscos de segurança (manipulação, toxicidade) estão devidamente assinaladas com todos os cuidados a ter						
	II_{b1} - Contexto Histórico						
27	O conteúdo científico é apresentado, sempre que relevante, tendo em conta a sua evolução histórica						
	II_{b2} - Contexto Socio-Cultural						
28	O M.E. não discrimina profissões, actividades e atitudes em função do sexo						
29	O M.E. aborda o impacto social (vantagens e desvantagens nos aspectos éticos e económicos) de aplicação das descobertas científicas						
	II_{b3} - Contexto Tecnológico						
30	O M.E. apresenta exemplos actuais de aplicações tecnológicas						
31	A apresentação das aplicações tecnológicas é feita, desde que aplicável, utilizando exemplos nacionais						
	II_{c1} - Aspectos Terminológicos						
32	O uso dos termos utilizados não levanta ambiguidade						
33	O M.E. explicita claramente a leitura de linguagem simbólica usada pela primeira vez						
	II_{c2} - Aspectos Sintácticos						
34	O discurso literário é suposto ser adequado ao nível etário dos alunos e que o M.E. se destina, por ex., simples sem ser infantilizante						
	II_{d1} - Índices						
35	O M.E. apresenta índices (geral e assuntos) organizados de modo a que o aluno possa localizar qualquer tema						

ITEM	CATEGORIA/PARÂMETRO	Nunca	Quase Nunca	Algumas Vezes	Bastantes Vezes	Quase Sempre	Sempre
	II_{d2} - Resumos						
36	O M.E. apresenta resumos, sintetizando as ideias principais (sem apresentar definições)						
	II_{d3} - Questões						
37	O M.E. apresenta questões que promovem a aprendizagem de símbolos e convenções						
	II_{d3} - Questões						
38	O M.E. apresenta questões para avaliação de capacidades científicas						
39	O M.E. apresenta questões que visam gerar conflito conceptual tendo em conta presumíveis ideias intuitivas dos alunos						
40	O M.E. propõe a realização de mini-projectos, de ordem documental e/ou experimental						
41	O M.E. apresenta questões para auto-avaliação						
42	O M.E. apresenta problemas numéricos resolvidos para ilustração de conceitos						
	II_{d4} - Textos Complementares e Bibliografia						
43	As leituras complementares são devidamente assinaladas no texto						
44	O M.E. apresenta referências bibliográficas						
	III - CARACTERÍSTICAS MATERIAIS						
	III_{a1} - Aspectos Físicos						
45	O M.E. apresenta resistência e dimensões apropriadas ao seu uso						
	III_{a2} - Aspectos Gráficos						
46	O M.E. apresenta caracteres tipográficos (tipo, tamanho e cor de letra) e espaçamentos que facilitam a leitura						
47	O M.E. apresenta ilustrações bem reproduzidas						
	III_{b1} - Preço do Manual						
48	O M.E. tem um preço próximo do valor médio do preço (actualizado) dos outros M.Es. alternativos						

4. METODOLOGIA DA UTILIZAÇÃO DO INSTRUMENTO

A grelha ou instrumento de análise apresentado pode ser usado pelos professores com dois fins distintos:

(i) para avaliação e consequente opção entre dois ou mais manuais escolares alternativos;

(ii) para um melhor conhecimento de um instrumento de trabalho, o M.E., independentemente de se ter ou não que optar entre vários, o que poderá implicar uma maior eficácia pedagógica na sua utilização.

Para uma boa utilização da grelha é necessário ter em conta os seguintes aspectos:

(i) estudar bem a grelha, o seu conteúdo (ver 3.2) e a lógica da sua construção (ver 3.1) antes de procurar aplicá-la;

(ii) ler/conhecer bem, na totalidade o M.E. que se pretende avaliar;

(iii) familiarizar-se com o uso da escala de avaliação. Para isso sugere-se a seguinte metodologia. Seleccionar uma unidade do manual escolar para análise. Começar por fazer, para cada item, um reconhecimento global. Fazer em seguida uma apreciação na escala quantitativa, de 6 graus (ter em atenção que a maior parte dos itens só poderá ser avaliada tendo em conta o livro no seu todo, isto é, não são observáveis em parte do M.E.);

(iv) se possível comparar a pontuação atribuída com a de outro(s) avaliador(es), a fim de aferir critérios de fidelidade. Em caso de divergência entre os resultados será conveniente discutir as razões que estiveram na base da classificação atribuída por cada um;

(v) a qualidade de M.Es. alternativos, poderá, caso necessário, ser traduzida quantitativamente, de acordo com a seguinte correspondência: «nunca» — 0 pontos; «quase nunca» — 1 ponto; ...; «sempre» — 5 pontos;

(vi) poder-se-ão comparar M.Es. alternativos relativamente a cada parâmetro somando as pontuações obtidas em cada uma dos itens correspondentes.

5. REFERÊNCIAS

- ASE, 1980. *Language in Science*, ASE Study Series n.º 1, Hatfield
- ASE, 1985. *Planning for Science in the Curriculum*, ASE Occasional papers, Hatfield
- Ausubel, D.P., 1968. *Educational Psychology: A cognitive view*, New York, Holt, Rinehart and Winston
- Bishop, G.D., 1961. *Physics Teaching in England from early times up to 1850*, PRM Publications, 105
- Bybee, R.W., 1987. «Science Education and the Science-Technology-Society (S-T-S) Theme», *Science Education*, **71**, 667-683
- Campos, C.A.C., 1985. «A escolha de um manual escolar», *Boletim*, Sociedade Portuguesa de Química, **19**, 24-26
- Gilbert, J.K., Osborne, R.J., Fensham, P.J., 1982. «Children's Science and its Consequences for Teaching», *Science Education*, **66**, 623-633
- Clement, J., 1982. «Students' Preconceptions in Introductory Mechanics», *American Journal of Physics*, **50**, 66-71
- Dent, K. (ed.), 1976. *Victoria Education*, London, History of Education Society, 34
- Ehrlich, S., Passerault, J.M., Personnier, G., 1982. Levels of functioning in semantic memory and levels of comprehension of texts. In A. Flammer e W. Kintsch (eds.), *Tutorials on text processing*, Amsterdam, North-Holland Publishing Company
- Fensham, P.J., 1980. «A Research base for new objectives of science teaching», *Research in Science Education*, **10**, 23-33
- Herron, J.D., 1984. «Using Research in Chemical Education to Improve my Teaching», *J. Chem. Educ.*, **61**, 850-854
- Johnson, R.K., 1979, «Readability», *S.S.R.*, **60**, 562-568
- Kelly, G.A., 1955. *The Psychology of Personal Construct*, New York, Norton
- Kneller, G.F., 1980. *A Ciência como actividade humana*, Rio de Janeiro, Zahar Editions, S. Paulo, Editora da Universidade de S. Paulo
- Newton, D.P., 1983. «The sixth-form physics textbook 1070-1980», *Physics Education*, **18**, 192-198
- Newton, D.P., 1984. «Science textbooks and readability measures — a caveat», *S.S.R.*, **66**, 368-371
- Orpwood, G.W.F., and Souque, J.P., 1984. *Science Education in Canadian Schools, Volume I, Introduction and Curriculum Analyses*, Science Council of Canada, Background Study, 52
- Oppenheim, A.N., 1979. *Questionnaire Design and Attitude Measurement*, London, Heinemann
- Richaudeau, F., 1979. *Conception et production des manuels scolaires/guide pratique*, Paris, Unesco
- Shakhashiri, B.Z., 1977. «The influence and Impact of Textbooks on Chemical Education», *J. Chem. Educ.*, **54**, 266-272
- Yager, R.E., 1982. «Factors involved with qualitative syntheses: a new focus for research in science education», *Journal of Research in Science Teaching*, **19**, 337-350

Determinação de Coeficientes de Actividade de soluções electrolíticas pelas relações de Debye-Hückel

— alguns comentários

M.F. Camões^a
L.M. Abrantes^a

O modelo de Debye-Hückel para soluções electrolíticas pretende justificar o afastamento a um comportamento ideal; baseia-se num tratamento estatístico de sistemas onde se consideram determinado tipo de interações, advenientes das forças iónicas. Apesar das suas limitações intrínsecas, é de aplicação generalizada, sendo matéria corrente dos programas curriculares. Vencidas as dificuldades de carácter matemático, inerentes à formulação teórica, o estudante é, usualmente, conduzido a relações que possibilitam o cálculo de coeficientes de actividade iónicas médios*.

O presente trabalho tem como objectivo realçar alguns aspectos importantes, geralmente omissos na exposição do assunto, sem os quais os valores obtidos são passíveis de interpretação indevida.

Considerando, por simplicidade, uma solução binária, os potenciais químicos do solvente, μ_s , e do soluto, μ_s , são expressos em função das respectivas actividades, a_s e a_s ,

$$\mu_s = \mu_s^\ominus + RT \ln a_s = \mu_s^\ominus + RT \ln f_s x_s \quad (1)$$

$$\mu_s = \mu_s^\ominus + RT \ln a_s = \mu_s^\ominus + RT \ln f_s x_s \quad (2)$$

onde μ^\ominus representa o potencial químico do estado padrão, x a concentração em fracção molar e f o factor correctivo, coeficiente de actividade. Este traduz o afastamento da solução real do caso de idealidade

$$\mu - \mu^\ominus = RT \ln f, \quad (3)$$

onde μ^\ominus é o potencial químico da situação ideal. Recorrendo às escalas práticas de concentração, molar, m , e molar, c , (por razões bem conhecidas deve privilegiar-se a primeira), a relação (2) é, respectivamente, expressa por

$$\mu_s = \mu_{m,s}^\ominus + RT \ln \gamma_s m_s \quad (4)$$

ou

$$\mu_s = \mu_{c,s}^\ominus + RT \ln \gamma_s C_s \quad (5)$$

onde $\mu_{m,s}^\ominus$ e $\mu_{c,s}^\ominus$ são os potenciais dos estados padrão, γ_s e γ_s os coeficientes de actividade do soluto nas respectivas escalas.

No caso dum electrólito $M_{\nu^+} X_{\nu^-}$ em solução, o potencial químico do soluto, μ_s , advém da aditividade dos potenciais relativos às espécies iónicas i , j ,

$$\mu_s = \mu_{i^+} + \nu \mu_{j^-} \quad (6)$$

conduzindo à relação

$$\mu_s = \mu_s^\ominus + \nu RT \ln \vartheta_{\pm} f_{\pm} x \quad (7)$$

ou, nas escalas práticas, removendo por simplicidade o índice s ,

$$\mu = \mu^\ominus + \nu RT \ln \vartheta_{\pm} \gamma_{\pm} m \quad (8)$$

$$\mu = \mu^\ominus + \nu RT \ln \vartheta_{\pm} \gamma_{\pm} c \quad (9)$$

obtidas através da introdução das grandezas médias

$$\vartheta_{\pm} = (\vartheta_+ \vartheta_-)^{1/\nu} \quad (10)$$

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (11)$$

e de

$$\vartheta = \vartheta_+ + \vartheta_- \quad (12)$$

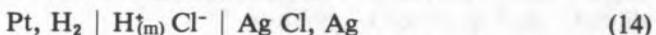
Os coeficientes de actividade podem ser determinados por via experimental, recorrendo a qualquer técnica que, em princípio, meça directa ou indirectamente o potencial químico, seja do soluto, seja do solvente, face ao inter-relacionamento existente pela equação de Gibbs-Duhem

$$X_s d\mu_s + x_s d\mu_s = 0 \quad (13)$$

Naturalmente, em casos concretos, a opção experimental recai sobre o método que propicie a maior simplicidade e rigor, condicionada pela solubilidade do electrólito, gama de concentração, natureza do solvente, temperatura e pressão do sistema.

Pela sua importância, como forma independente de avaliar a actividade do soluto e como complemento da informação obtida através de medidas isopiésticas do solvente, dentro das determinações directas destaca-se a Potenciometria — implicando a existência de eléctrodo reversível adequado.

O sistema mais rigoroso é



obtendo-se o coeficiente de actividade através da medição da f.e.m., E , da célula (14),

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\pm}^2 \quad (15)$$

A reprodutibilidade dos resultados é da ordem de $\pm 0,02$ mV, a que corresponde um erro de 2 na 4.^a casa decimal de $\log \gamma_{\pm}$, i.é., $\pm 0,05\%$ em γ_{\pm} . Este rigor é, no entanto, condicionado pelo da preparação das soluções

* A teoria permite o cálculo de coeficientes individuais. No entanto, a compatibilização com a realidade experimental justifica o critério aceite

^a CECUL, Faculdade de Ciências de Lisboa

e do conhecimento das suas concentrações, temperatura e ruído do equipamento. Outros sistemas fornecem valores de E menos rigorosos. Mesmo com uma aproximação de ± 1 mV obtém-se o coeficiente de actividade com um erro de $\pm 2,5\%$, muitas vezes suficiente para testar aspectos teóricos e, com certeza, melhor aproximação que considerar $\gamma_{\pm} = 1$, isto é, um comportamento ideal.

Nos métodos indirectos, a técnica isopiética, baseada em diferenças da pressão de vapor no solvente (água), é a mais vulgarizada. O coeficiente de actividade do solvente é calculado a partir do coeficiente osmótico, ϕ ,

$$\phi = -\frac{55,51 \ln a_s}{\sum_i \nu_i m_i} \quad (16)$$

A principal vantagem reside no facto duma pequena diferença da actividade do solvente — a que corresponde, porém, uma diferença muito superior para o soluto — ser significativamente ampliada nos correspondentes valores de ϕ , como se exemplifica na Tabela 1.

TABELA 1
Actividade e Coeficiente Osmótico da Água
Solução aquosa 1 mol kg⁻¹ NaCl, a 25°C

Solução	a_s	ϕ
Real	0,9668	0,936
Ideal ($a_s = x_s$)	0,9652	0,982

A obtenção de valores por via experimental para o maior número possível de soluções é altamente desejável. No entanto, tal tarefa é dificultada, ou mesmo impossibilitada, face a questões processuais ou limitação temporal.

Assim, o desenvolvimento dum modelo matemático lógico e amplamente testado é indispensável, quer como meio de confirmação quer para avaliar/prever valores de sistemas não testados.

Nesse âmbito, embora limitado na simplicidade postular [1], o modelo de Debye-Hückel equaciona o desvio da realidade gerado pelas forças iónicas, através do cálculo do trabalho, W , necessário para carregar electricamente o equivalente sistema ideal, mantendo a mesma distribuição. Com base num raciocínio formalmente electrostático, usa a lei da distribuição de Boltzmann para determinar a distribuição média da carga na vizinhança de um ião. Recorrendo a necessárias simplificações matemáticas e aproximações de natureza física que obrigam a assumir um carácter de extrema diluição para a solução, obtém-se

$$\Delta\mu = \mu - \mu^0 = W = L \int_{z_i^0}^z \Psi(o) dq, \quad (17)$$

onde $\Psi(o)$ representa o potencial produzido num ião de referência pelos restantes presentes na solução.

Atendendo a (3),

$$\ln f = -\frac{W}{RT} \quad (18)$$

que por dedução matemática [1] conduz a

$$\log f_i = -\frac{A Z_i^2 I^{1/2}}{1 + Ba I^{1/2}}, \quad (19)$$

onde i denota uma espécie iónica de carga $Z_i e$.

A equação (19) converte-se na usual expressão de utilização prática, com validade razoável até $I = 0,1$

$$\log f_{\pm} = -Z_{\pm} | Z_{\pm} | \frac{A I^{1/2}}{1 + Ba I^{1/2}} \quad (20)$$

Para soluções fortemente diluídas, $Ba I^{1/2} \ll 1$ ($I \leq 10^{-3}$), tem-se a conhecida lei limite

$$\log f_{\pm} = -Z_{\pm} | Z_{\pm} | A I^{1/2} \quad (21)$$

Deve colocar-se a questão: são as constantes A e B independentes da escala de concentrações adoptada para o cálculo da força iónica I?

A Tabela 2 mostra que não, chamando a atenção para a coerência com a relação $c \approx \rho m$, válida em soluções muito diluídas. A Tabela 3 concretiza e exemplifica a inferência.

TABELA 2
Cálculo de A e B nas escalas práticas de concentração

Molal (m)	Molar (c)
$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$	$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$
$A = \frac{1,825 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \sqrt{\rho S}$	$A = \frac{1,825 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$
$B = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}} \sqrt{\rho S}$	$B = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}}$

TABELA 3
Constantes da equação de Debye-Hückel a várias temperaturas [2]

t°/C	A		B	
	conc/mol dm ⁻³	conc/mol kg ⁻¹	conc/mol dm ⁻³	conc/mol kg ⁻¹
15	0.5002	0.5000	0.3267	0.3266
25	0.5092	0.5085	0.3286	0.3281
35	0.5190	0.5175	0.3307	0.3297
45	0.5296	0.5270	0.3330	0.3314
55	0.5410	0.5371	0.3353	0.3329
65	0.5534	0.5480	0.3379	0.3346
75	0.5668	0.5596	0.3406	0.3363
85	0.5814	0.5722	0.3434	0.3380
95	0.5972	0.5857	0.3466	0.3399

Mas, mais importante é realçar a incorrecção, vulgarmente verificada, de considerar o coeficiente de actividade calculado por (20) ou (21) como o correspondente à escala utilizada na determinação de I, isto é

$$m \triangleq \gamma_{\pm}$$

$$c \triangleq \gamma_{\pm}$$

o que é obviamente incorrecto pois, independentemente da escala usada para a força iónica (e respectivas constantes A e B), o coeficiente de actividade obtido será sempre o correspondente à fracção molar f_{\pm} .

Com efeito, a teoria determina a variação do potencial químico referente às interacções ião-ião relativamente à solução ideal.

Exemplificando para a escala molal

$$\mu = \mu_m^0 + \nu RT \ln \nu_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m}{m_0} \quad (22)$$

onde $m_0 = 1$ mol kg⁻¹.

Uma vez que $\gamma_{\pm} = f_{\pm} x_s$ [3]

$$\mu = \mu_m^0 + \nu RT \ln \nu_{\pm} f_{\pm} x_s \frac{m}{m_0} \quad (23)$$

sendo

$$\mu^{\circ} = \mu_{\text{m}}^{\circ} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} \times S \frac{m}{m_0} \quad (24)$$

$$\mu - \mu^{\circ} = \vartheta RT \ln f_{\pm} \quad (25)$$

A "confusão" [4,5] advém de, nas escalas práticas, se considerar como potencial químico da solução ideal

$$\mu^{\circ} = \mu_{\text{m}}^{\circ} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} m \quad (26)$$

ou

$$\mu^{\circ} = \mu_{\text{c}}^{\circ} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} c \quad (27)$$

em vez da expressão correcta, relação (24) ou equivalente para o caso da escala molar.

Embora, na aplicação a soluções muito diluídas — o limite de validade da teoria seja 10^{-2} mol kg⁻¹ — e em solvente aquoso, se obtenha

$$f_{\pm} \approx \gamma_{\pm} \approx y_{\pm} \quad (28)$$

como se exemplifica para um electrólito simétrico com $m = 10^{-2}$ mol kg⁻¹

$$\gamma_{\pm} = f_{\pm} \times S = f_{\pm} \frac{1}{\vartheta m M_S + 1} = 0,9996 f_{\pm} \quad (29)$$

importa explicitar perfeitamente o rigor do conceito, evitando eventuais erros em situações diversas dos casos mais vulgares, nomeadamente:

Determinação correcta do coeficiente de actividade quando se utilizam leis estendidas

$$f_{\pm} = -Z_{+} |Z_{-}| \frac{A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} + C I \quad (30)$$

aplicáveis a soluções mais concentradas

Ex.: NaCl, 1 m, $\gamma_{\pm} = 0,9653 f_{\pm}$

Soluções em solventes orgânicos de elevada massa molecular

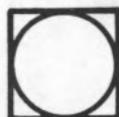
Ex.: CH₃CONHCH₃, 0,03 m, $\gamma_{\pm} = 0,9959 f_{\pm}$

Uso de modelos mais sofisticados aplicáveis a casos particulares e cobrindo concentrações elevadas

Ex.: Electrólito simétrico, meio aquoso, $m = 2$, $\gamma_{\pm} = 0,9328 f_{\pm}$

Referências

- [1] J.O'M. Bockris e A.K.N. Reddy, «Modern Electrochemistry», Plenum, 3.^a ed. (1972)
- [2] G. Kortum, «Treatise on Electrochemistry», Elsevier, Amsterdam, 2.^a ed. (1965)
- [3] Luisa M.D.A. Abrantes e M. Filomena G.F.C. Camões, «Soluções Iónicas: Sobre os Conceitos de Estado Padrão e Potencial Padrão de Eléctrodo», Submetido à Rev. Port. Quím.
- [4] J.P. Morel, J. Chem. Educ., 57, 246 (1980)
- [5] G. Jaucso e D.V. Feuby, J. Chem. Educ., 60, 382 (1983)



SOPOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE SERVIÇO ESCOLHA - EFICIÊNCIA

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

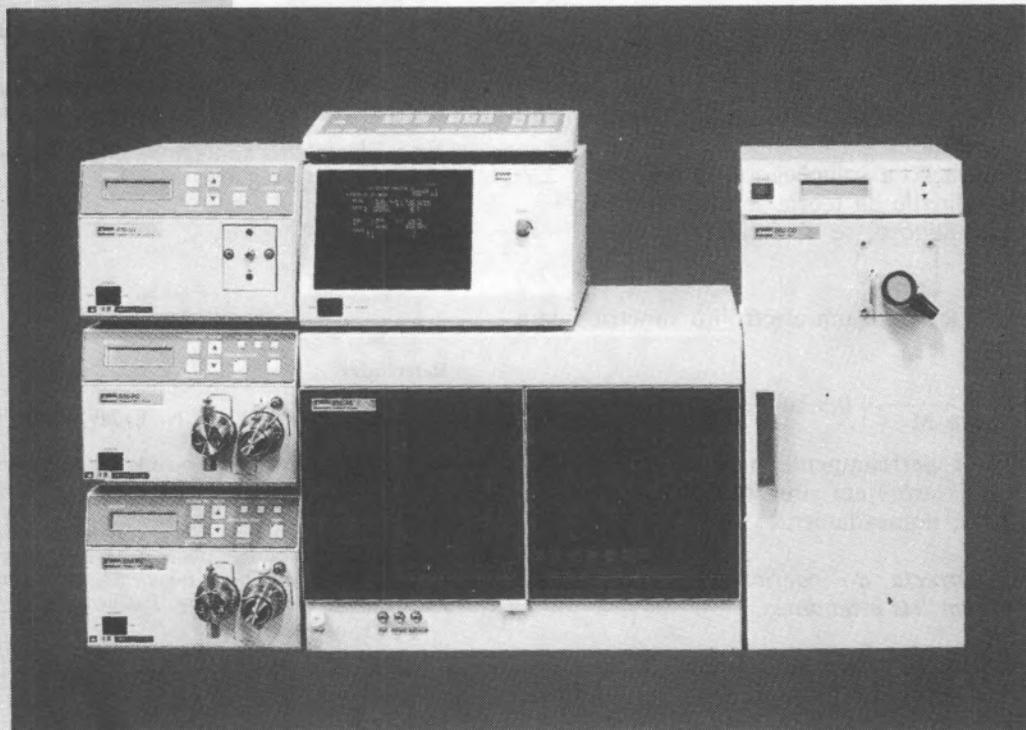
Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.º
TEL. (01) 259 44 62 - 259 46 15

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

JASCO®

O HPLC INTELIGENTE



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

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

O SISTEMA QUE CRESCE COM AS SUAS NECESSIDADES!

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

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

ELNOR

EQUIPAMENTOS TÉCNICOS E DE LABORATÓRIO S.A.

A Electrocatalise: um domínio científico-tecnológico

Inês Fonseca ^a

Introdução

À *Electrocatalise* tem sido dado, na última década, lugar de relevo em muitos congressos e reuniões científicas, tendo mesmo sido dedicadas exclusivamente ao tema duas grandes conferências [1,2]. Alguns artigos de revisão têm sido publicados [3-5], mas é sobretudo o número de publicações, resultantes de projectos em curso nesta área, que justificam o interesse e a actualidade do tema.

O que é a Electro(catalise)?

Para os processos electroquímicos tal como para os processos químicos, catalisar significa aumentar a velocidade do processo sem consumir «mais energia», ou mesmo reduzindo o valor da energia consumida. Para os processos químicos a velocidade é uma função exponencial da energia livre de activação segundo a equação de Arrhenius,

$$v_c = c \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^*G^\circ/RT} \quad (1)$$

em que Δ^*G° representa a energia livre de activação, T a temperatura absoluta, k_B a constante de Boltzman, h a constante de Planck e c a concentração da espécie reactiva.

Porém, para os processos electroquímicos a velocidade, além de ser função da energia livre de activação é também, função do potencial, pois que:

$$v_c = \frac{i}{nF} \left(\frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^*G^\circ/RT} \right) e^{-\alpha n F \Delta\Phi/RT} \quad (2)$$

em que α representa o coeficiente de transferência de carga ($\alpha < 1$); i a densidade de corrente devida ao processo de transferência de carga e $\Delta\Phi$ a diferença de potencial na interface eléctrodo/solução. Assim, a catalise de um processo electroquímico pode ser conseguida, quer através de uma diminuição de Δ^*G° , quer através de uma redução do sobrepotencial η ($\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e$), ou ainda, através de ambos. Como para um processo electroquímico se tem, de acordo com Tafel,

$$|\eta| = \frac{2,303 RT}{\alpha n F} \log(i/i_0) \quad (3)$$

então, um bom catalisador é o que conduz a um valor de i_0 elevado e/ou a um valor de α pequeno.

Em *Electrocatalise*, a actividade de dois catalisadores, para um determinado processo, deve ser comparada para o mesmo valor de sobrepotencial, que pode ser o sobrepotencial $\eta = 0$ ($\Delta\Phi = \Delta\Phi_e$), o que significa comparar valores das densidades das correntes de troca, i_0 .

A *Electrocatalise* por tratar, em geral, dos processos que ocorrem na interface eléctrodo/solução, processos heterogéneos de transferência de carga, apresenta certas analogias com a catalise enzimática e também com a catalise heterogénea sólido/gás.

Há, contudo, diferenças importantes entre a *Electrocatalise* e a catalise química heterogénea. Assim, em *Electrocatalise* trabalha-se com temperaturas relativamente baixas ($t < 150^\circ\text{C}$), em comparação com temperaturas utilizadas em catalise química ($150-500^\circ\text{C}$). Também as energias de activação associadas aos processos de *Electrocatalise* são muito menores do que as associadas aos processos de catalise química ($5-35 \text{ kcal mol}^{-1}$ em comparação com os valores de $10-100 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Em *Electrocatalise* o calor de activação Δ^*H para um dado processo pode ser diminuído, usando para o efeito o sobrepotencial η , pois que,

$$\Delta^*H_\eta = \Delta^*H_0 - \alpha n F \quad (4)$$

sendo Δ^*H_0 o calor de activação na ausência de sobrepotencial aplicado ao sistema.

O termo *Electrocatalise* é, em geral, aplicado no seu significado mais restrito, ou seja, processos de eléctrodo que envolvem ligações ou pelo menos interacções fortes dos reagentes, produtos ou intermediários com a superfície do eléctrodo. O catalisador é assim, o próprio eléctrodo ou o eléctrodo modificado.

As Origens da Electrocatalise

A *Electrocatalise* nasceu para dar resposta a um certo número de problemas de índole tecnológica, em particular, problemas associados ao desenvolvimento das células de combustível, à produção do O_2 e do H_2 por electrólise da água, à extracção do Al e à produção do Cl_2 , de entre outros.

Em qualquer processo de electrólise a energia consumida é proporcional à diferença do potencial V , apresentada pelos terminais da célula electrolítica e relacionado com os sobrepotenciais dos processos anódico e catódico pela igualdade,

$$V = \Delta E_e - \eta_a - \eta_c - IR \quad (5)$$

em que, ΔE_e representa a diferença entre os potenciais de equilíbrio dos dois processos, η_a e η_c os sobrepotenciais associados respectivamente aos processos anódico e catódico e IR a queda óhmica.

Tornar a célula mais eficiente implica reduzir η_a , η_c bem como IR .

^a Departamento de Química da Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa

Para as células de combustível os alcoóis (sob-produtos da biomassa) são combustíveis anódicos de grande interesse, assim como o são os hidrocarbonetos. Como combustíveis catódicos tem-se o O_2 que pode ser reduzido e o ião H^+ , que por redução dá H_2 .

Cada um dos processos de eléctrodo mencionado, justifica per si um estudo exaustivo, com o objectivo de para eles serem encontrados bons catalisadores. Contudo, mesmo quando um bom catalisador já foi encontrado para um dos processos, o funcionamento da célula de combustível pode ainda ser pouco eficiente, em particular, quando para o mesmo valor de sobrepotencial os dois processos têm velocidades muito diferentes. Este é um dos problemas que está associado à baixa eficiência das células de O_2/H_2 em meio ácido, com eléctrodos de platina e a temperaturas não muito elevadas. A velocidade é limitada pela velocidade específica da reacção de redução do O_2 . Assim, para o mesmo sobrepotencial há uma grande diferença na velocidade dos dois processos, a oxidação do H_2 é muito mais rápida que a redução do O_2 , pelo que há perda de energia no processo global.

A oxidação do $HCOOH$ e do CH_3OH tem sido também objecto de numerosos estudos, no domínio da *Electrocatalise*. Compreender o mecanismo da oxidação catalítica do $HCOOH$ e do CH_3OH é fundamental para a concepção de novos catalisadores mais económicos e estáveis.

Objectivos da Electrocatalise

A *Electrocatalise* pretende encontrar respostas para questões como:

— *O que determina a actividade catalítica de um catalisador?*

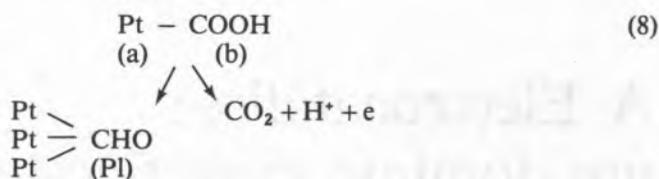
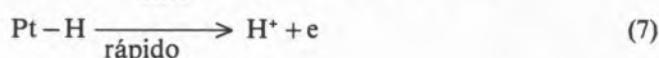
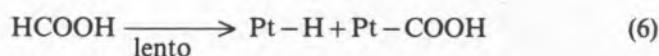
— *Como controlar essa actividade?*

Quando a estas grandes questões for dada uma resposta em termos das propriedades fisico-químicas e estruturais dos materiais, então, será possível conceber e produzir, de um modo racional, bons catalisadores. Acontece, porém, que as questões que se colocam são talvez demasiado ambiciosas e o interesse tecnológico dos processos que motivaram o nascimento da *Electrocatalise* não pode esperar o tempo necessário para que as teorias sejam formuladas e testadas. Assim, a concepção de novos catalisadores é ainda feita, senão de um modo empírico, pelo menos, numa base semi empírica, ou seja, experimentam-se para os diferentes processos materiais que verifiquem alguns dos requisitos que a experiência tem demonstrado serem decisivos para a actividade catalítica.

Acresce ainda, que um bom catalisador de um processo não o é, necessariamente de outro — a actividade catalítica tem que ver com o mecanismo da reacção — a *Electrocatalise* apresenta especificidade.

Que respostas têm sido encontradas?

Os estudos de *Electrocatalise* têm concluído que os processos susceptíveis de serem catalisados de um modo mais significativo são os processos heterogéneos que envolvam a formação de ligações ou interacções fortes entre o eléctrodo e os reagentes ou as espécies intermediárias. É o que se verifica na oxidação do $HCOOH$, cujo processo é descrito, segundo Capon e Parsons [6], pelas equações:



A etapa (6), que controla a cinética do processo, é um processo dissociativo que envolve ligações ao eléctrodo de Pt. Também a espécie (Pl) envolve a formação de ligações ao eléctrodo, só que esta é uma espécie não desejável para o bom rendimento do processo.

Para os processos referidos e em particular, para a oxidação do $HCOOH$ tem-se verificado que:

Os metais de transição e, em especial, os metais nobres são os melhores catalisadores variando contudo, a actividade de metal para metal, como o demonstram os resultados da Tabela 1

TABELA 1

Densidade das correntes de pico para a oxidação do $HCOOH$ nos metais nobres [6]

Metal	$2ip/mA \text{ cm}^{-2}$
Pt	140
Pd	6.4
Rh	24.6
Ir	0.8
Au	0.1

As diferenças de actividade encontradas para os metais nobres (Tabela 1) têm sido atribuídas ao n.º de electrões d não emparelhados e às diferenças dos níveis energéticos dos referidos electrões, factores esses que por sua vez se reflectem nos valores do calor de sublimação do metal e no valor do calor de formação das espécies adsorvidas. As curvas como as da Figura 1 designadas por curvas "vulcano", mostram também que a Pt é o metal nobre com maior actividade catalítica para a oxidação do $HCOOH$, como aliás o é para um grande número de processos susceptíveis de serem catalisados.

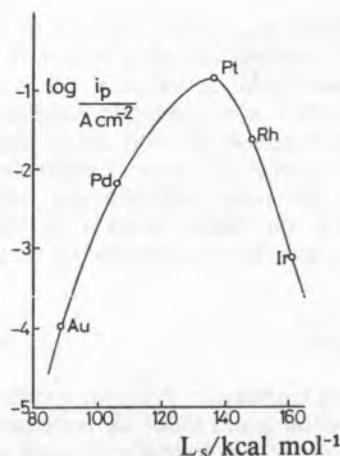


FIGURA 1

Densidade da corrente de pico para a oxidação do $HCOOH$ (0.265 M) em função do calor latente de sublimação do metal [7]

A actividade catalítica depende da estrutura cristalográfica do metal

Neste domínio os monocristais são uma ferramenta preciosa para demonstrar os efeitos da estrutura. Clavilier e col. [8] forma pioneiros nestes estudos. Os resultados apresentados na Figura 2 são bém ilustrativos das diferenças devidas à orientação estrutural da superfície do eléctrodo.

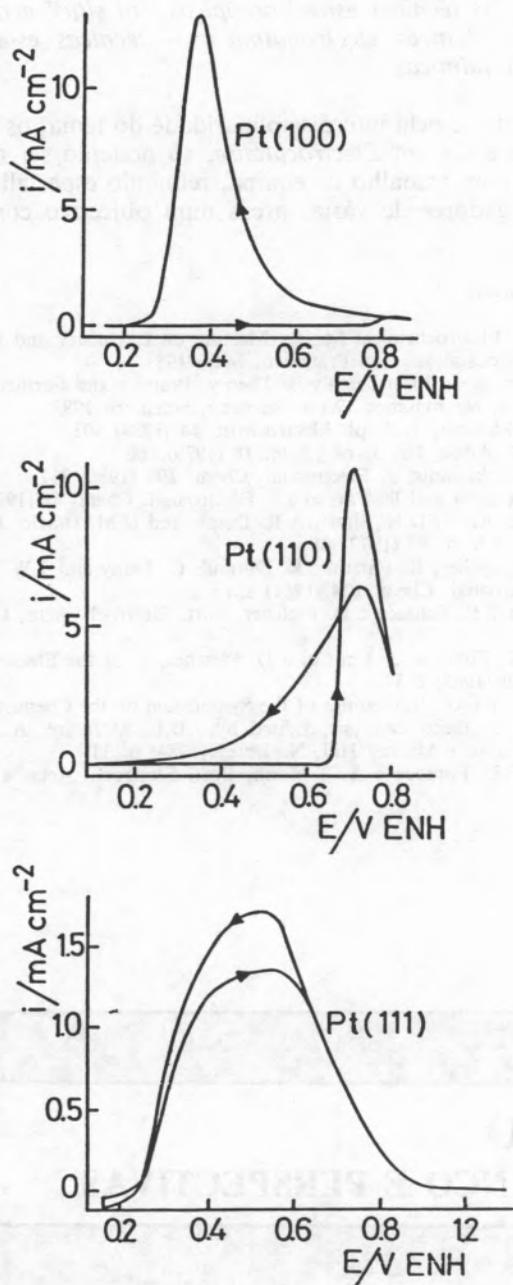


FIGURA 2

Voltamogramas cíclicos da oxidação do HCOOH (0.1 mol dm^{-3}) em Pt/ $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, nas faces cristalinas indicadas (Resultados de Clavilier et al. [8])

A deposição de monocamadas ou sub-monocamadas de adatomos de metais pesados modificam a actividade catalítica dos metais nobres — electrocatálise por adatomos

O efeito dos adatomos tem sido estudado por diferentes escolas. A Figura 3 exemplifica o referido efeito.

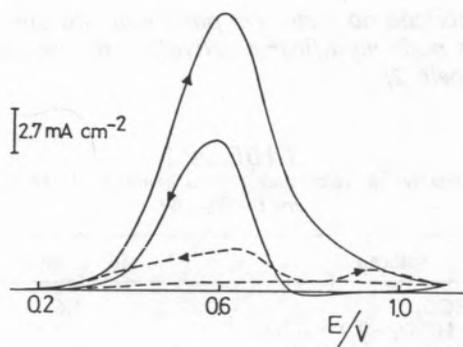


FIGURA 3

Voltamogramas cíclicos da oxidação do HCOOH (0.1 M) em Pt, na ausência (---) e na presença (—) de Pb. $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ [9]

Observa-se assim, que a presença do Pb na platina faz aumentar a densidade de corrente de pico para a oxidação do HCOOH de um factor de cerca de 30. Contudo, verifica-se também que a actividade induzida depende do adatoms escolhido, como o demonstram as curvas da Figura 4.

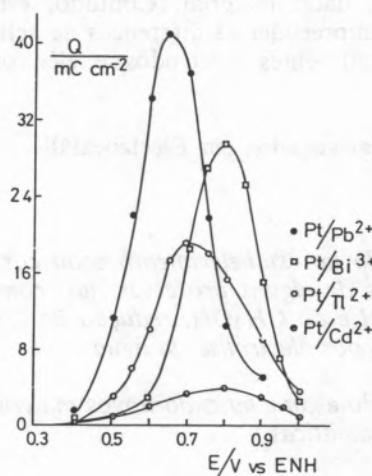


FIGURA 4

Curvas da carga (1s) para a oxidação do HCOOH em função do potencial para vários metais — adatomos — ([10])

A actividade induzida pelos adatomos é função do grau de recobrimento do eléctrodo (vejam-se os resultados da Figura 5)

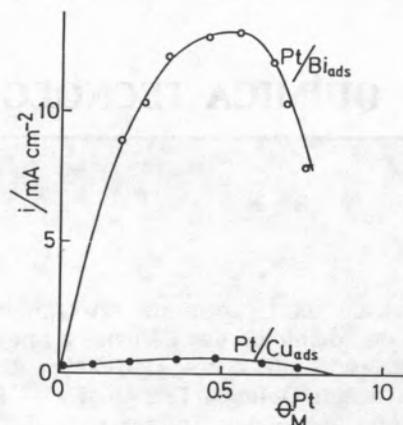


FIGURA 5

Densidade de corrente para a oxidação do HCOOH 1 M em H_2SO_4 0.5 M , para $E = 0.25 \text{ V}$ e $t = 40^\circ \text{C}$ em função do grau de recobrimento da Pt por adatoms (Resultados de Motoo et al [11])

A composição do meio, em particular, no que se refere a aníons pode modificar a actividade de um catalisador (ver Tabela 2)

TABELA 2

Constantes de velocidade para a oxidação do HCOOH em Pt/Pb_{ads}[9]

Solução	10 ² k/cm s ⁻¹
1M HClO ₄	1.6
0.1M HClO ₄ + 0.9 NaClO ₄	3.2
1M HClO ₄ + 10 ⁻⁵ M Cl ⁻	0.7

Verifica-se, da análise da Tabela 2, que o ião Cl⁻ diminui significativamente a velocidade de oxidação do HCOOH. O efeito foi atribuído à adsorção do ião Cl⁻ pela Pt [9,12].

De um modo geral, pode dizer-se que os estudos exaustivos que vêm sendo realizados no domínio da *Electrocatalise*, têm permitido chegar a algumas conclusões sobre os factores que determinam a actividade catalítica de um dado material. Contudo, estamos ainda longe de compreender as diferenças de actividade reveladas por diferentes eléctrodos e eléctrodos modificados.

Objectivos alcançados em Electrocatalise

Tem-se:

— *Avançado no estabelecimento e/ou confirmação de mecanismos de alguns processos, tais como, oxidação do HCOOH e do CH₃OH, redução do O₂ e produção de O₂ e H₂ por electrólise da água*

— *Produzido e caracterizado novos materiais com propriedades catalíticas*

— *Progredido na "performance" e eficiência das células de combustível, bem como nos processos de electrólise da água*

Os objectivos alcançados em *Electrocatalise*, como em tantas outras áreas, dependem da teoria de que se dispõe e das técnicas capazes de dar informação. Neste sentido, surgem como meios promissores:

— (i) *Os monocristais de diferentes materiais*
 — (ii) *As técnicas espectroscópicas "in situ" acopladas às técnicas electroquímicas — técnicas espectro-electroquímicas*

Contudo, e pela interdisciplinaridade do tema, os grandes sucessos em *Electrocatalise*, só poderão ser alcançados com trabalho de equipa, reunindo especialistas e investigadores de várias áreas num objectivo comum.

Referências

- [1] The Electrochemical Society Meeting on Chemistry and Physics of Electrocatalysis, San Francisco, Maio 1983
- [2] Meeting on Electrocatalysis: Theory, Practice and Further Developments, Neunkirchen, West Germany, Setembro 1983
- [3] D. Pletcher, J. Appl. Electrochem. **14** (1984) 403
- [4] R.R. Adzic, Isr. J. of Chem. **18** (1979) 166
- [5] G. Kokkinidis, J. Electroanal. Chem. **201** (1986) 217
- [6] A. Capon and R. Parsons, J. Electroanal. Chem. **45** (1973) 205
- [7] R.R. Adzic, D.N. Simic, A.R. Despic and D.M. Drazic, J. Electroanal. Chem. **80** (1977) 81
- [8] L. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy and J.W. Leger, J. Electroanal. Chem. **124** (1981) 321
- [9] Inês T.E. Fonseca e D. Pletcher, Port. Electroch. Acta, **1** (1983) 219
- [10] Inês Fonseca, J. Lin-Cai e D. Pletcher, J. of the Electrochem. Soc. **130** (1983) 2187
- [11] S. Motoo, Proceedings of the Symposium on the Chemistry and Physics of Electrocatalysis, Edited by J.D.E. McIntyre, A.T. Bell Laboratories e Murray Hill, N. Jersey (1984) p. 331
- [12] I.T.E. Fonseca e A.C. Marin, Port. Electroch. Acta, **4** (1986) 131

COLÓQUIO QUÍMICA TECNOLÓGICA — BALANÇO E PERSPECTIVAS

Os Finalistas da Licenciatura em Química Tecnológica da Faculdade de Ciências de Lisboa, no âmbito da cadeira de Sociologia das Ciências e integrado nas actividades de fim de curso, realizam no próximo dia 4 de Maio, pelas 15 horas, no Salão Nobre da Reitoria da Universidade Clássica de Lisboa, um Colóquio subordinado ao tema: Química Tecnológica — Balanço e Perspectivas. Pretendem com esta iniciativa, divulgar esta licenciatura junto das Empresas do Sector Químico ou com ele relacionado, Instituições Universitárias e Público em Geral, avaliar das necessidades e especificidades das Empresas e Institutos de Investigação em termos da formação de recursos humanos na área da Química Tecnológica.

Separação de Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos por CFG utilizando a fase estacionária OV-275 a diferentes temperaturas

Júlio Lopes Rodrigues^a
M. Teresa Vilhena^a
Eva Jacobsohn Raposo^a

INTRODUÇÃO

Diversos produtos de interesse industrial são constituídos por misturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e podem ser utilizados quer como solventes, diluentes ou com outras funções. As indústrias de tintas, vernizes e produtos afins bem como de detergentes, têxteis, etc., aplicam estes produtos.

Em estudos anteriores [1,2] utilizou-se, para a separação de hidrocarbonetos aromáticos em "hexano", respectivamente colunas com os enchimentos de Porapak Q e de OV-275 a 10% sobre Chromosorb P AW.

No presente trabalho, estudou-se a separação de um maior número de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (n-alcenos) por cromatografia em fase gasosa (C.F.G.), utilizando uma coluna com a fase líquida OV-275 a 20% sobre Chromosorb P AW-DMCS e a influência da temperatura na separação destes compostos.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

— Cromatógrafo de fase gasosa Varian 3700 equipado com detector de ionização de chama
— Registador-Integrador Hewlett Packard 3390-A

Reagentes

— n-alcenos, de metano (C₁) a n-hexadecano (n-C₁₆)
— hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, cumeno, pseudocumeno, mesitileno

Coluna cromatográfica

Fase líquida OV-275 a 20% sobre Chromosorb P AW-DMCS, 80-100 "mesh", em tubo de aço inox de 2 m x 1/8" (3,17 mm).

O enchimento da coluna foi preparado por diluição da fase líquida em acetona, adição do suporte seguida de evaporação do solvente a pressão reduzida em evaporador rotativo. O enchimento preparado foi colocado no tubo de aço, previamente lavado, com auxílio de funil e vibração.

Condições operacionais

Azoto: 10 cm³ min⁻¹
Caudais dos gases Ar: 400 cm³ min⁻¹
Hidrogénio: 30 cm³ min⁻¹

Temperatura do injector: 170°C
Temperatura do detector: 170°C

Temperaturas do forno: 100°C
125°C
150°C
170°C

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variação do índice de retenção função da temperatura

Após condicionamento da coluna, determinaram-se, com base nos tempos de retenção dos n-alcenos, os índices de retenção dos diferentes hidrocarbonetos aromáticos. Na Tabela 1 figuram os valores dos índices de retenção obtidos às temperaturas de 100°C, 125°C, 150°C e 170°C.

TABELA 1
Índices de retenção função da temperatura

Temperatura	100°C	125°C	150°C	170°C
Composto				
Benzeno	1200	1259	1323	1391
Tolueno	1278	1344	1405	1471
Etilbenzeno	1341	1411	1474	1543
m-Xileno	1350	1423	1477	1546
p-Xileno	1347	1419	1474	1543
o-Xileno	1409	1491	1553	1625
Cumeno	1361	1437	1488	1559
pseudocumeno	1467	1553	1610	1690
mesitileno		1478	1529	

Pela análise desta tabela pode-se verificar que o benzeno apresenta um índice de retenção igual ao do n-dodecano (n-C₁₂) enquanto que a 150°C este valor é ligeiramente superior ao do n-tridecano (n-C₁₃) e a 170°C ligeiramente inferior ao do n-tetradecano (n-C₁₄). Aumentos semelhantes dos índices de retenção se verificam para os restantes hidrocarbonetos aromáticos.

O aumento do índice de retenção, com o aumento da temperatura, nos compostos aromáticos é muito marcado nesta coluna. Facto idêntico encontra-se descrito por diferentes autores [3,4], especialmente com fases polares.

^a LNETI — Departamento Central de Estudos e Análises Industriais, Azinhaga dos Lameiros, 1600 Lisboa.

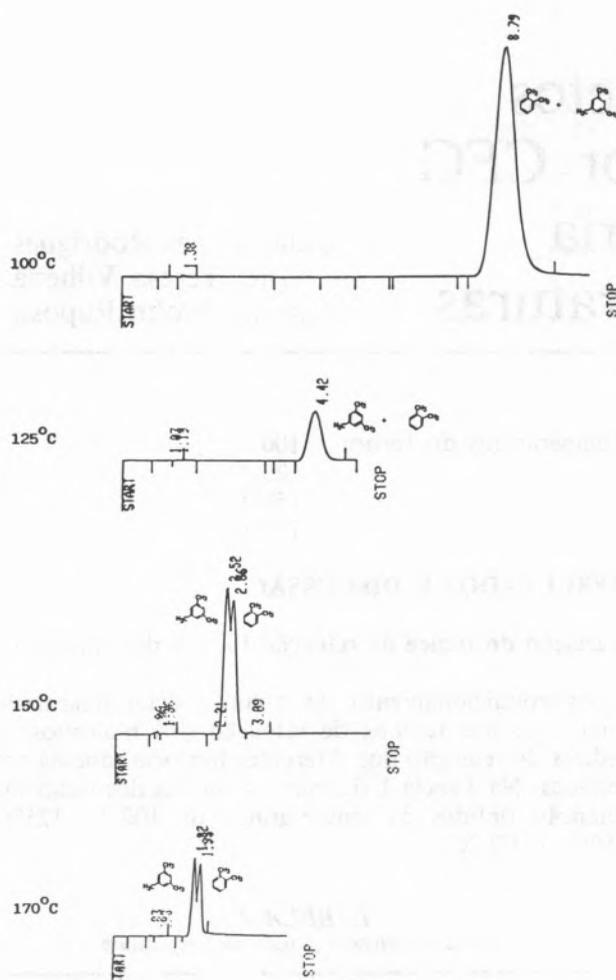


FIGURA 1

Cromatograma da mistura de mesitileno e o-xileno às temperaturas de 100°C, 125°C, 150°C e 170°C

Separação por CFG de mesitileno e o-xileno em função da temperatura

A fim de estudar melhor o comportamento da coluna de OV-275 face à variação da temperatura foram escolhidos os hidrocarbonetos o-xileno (1,2-dimetilbenzeno) e mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno) para analisar a influência deste parâmetro na separação cromatográfica, quando injectados separadamente e em mistura. Na Tabela 2 apresentam-se os valores dos tempos de retenção obtidos respectivamente a 100°C, 125°C, 150°C e 170°C.

TABELA 2

Tempos de retenção (em minuto), de mesitileno e o-xileno a diferentes temperaturas

Temperaturas	Mesitileno	o-Xileno
100°C	8,87	8,80
125°C	4,35	4,50
150°C	2,52	2,66
170°C	1,82	1,99

Verifica-se que o tempo de retenção do mesitileno é superior ao do o-xileno a 100°C, havendo inversão desta ordem às outras temperaturas.

Na Figura 1 estão representados os cromatogramas obtidos com a mistura dos dois hidrocarbonetos, às temperaturas em estudo.

A mistura destes dois hidrocarbonetos não se resolve nos seus componentes a 100°C e a 125°C, enquanto que a 150°C se esboça separação, que melhora a 170°C.

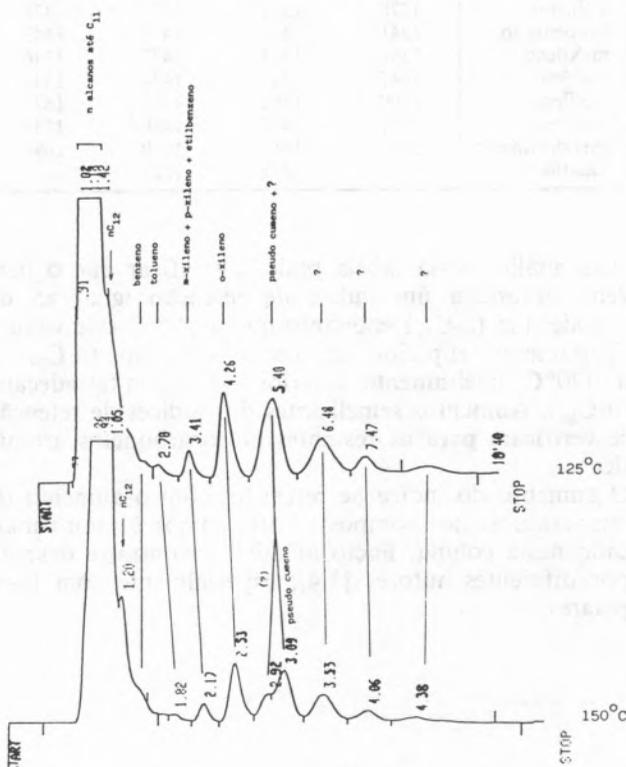


FIGURA 2

Cromatogramas de "White Spirits" às temperaturas de 125°C e 150°C

Análise de amostras de "White Spirits"

Como aplicação do método desenvolvido efectuou-se a análise de amostras de "White Spirits", apresentando-se na Figura 2 dois cromatogramas de uma amostra a duas temperaturas.

A análise destes cromatogramas permite verificar que o pico com o tempo de retenção 5,4 min (125°C) se resolve em dois picos a 150°C.

Referências

- [1] Rodrigues, J.L.; Vilhena, M.T.; Raposo, E.J., 8.º Encontro da S.P.Q., C 133. Universidade do Minho, Braga (1985)
- [2] Rodrigues, J.L.; Raposo, E.J.; Vilhena, M.T., 10.º Encontro da S.P.Q., A-20. Universidade do Porto, Porto (1987)
- [3] Jennings, W., *Gas Chromatography with glass capillary columns*, Academic Press., New York (1973)
- [4] Tranchant, J., *Manuel Pratique de Chromatographie en fase gazeuse*, 3.ª Ed., Masson, Paris (1982)

Um Curso Prático de Cinética Química

2. Termodinâmica de activação de sistemas reaccionais

Ana M.N. Simões^a
 António R.T. Calado^a
 Lídia M.P.C. Albuquerque^a
 Raquel M.C. Gonçalves^a

Um curso prático de Cinética Química, no ensino superior, deve incluir, prioritariamente, determinações de ordens e de velocidades específicas de sistemas reaccionais. A diversidade de reacções, métodos e técnicas a utilizar para este fim deve ser elevada, de modo a permitir ao aluno perspectivar as potencialidades da Química actual naquele domínio [1].

Por outro lado, quando se pretende numa fase mais avançada do curso analisar reacções, recorrendo à termodinâmica de activação, a diversidade apontada parece-nos indesejável.

O comportamento de apenas dois sistemas reaccionais — a variação da velocidade específica com a temperatura — deverá ser estudado em condições experimentais de intersecção nula mas complementares, pressupondo a divisão dos alunos de uma turma prática em pequenos grupos. Os resultados, assim obtidos, seriam posteriormente interpretados, com a participação de toda a turma, tendo em vista uma possível análise de carácter mecanístico.

As reacções

As reacções a estudar sob o ponto de vista da termodinâmica de activação — efeito da temperatura — devem ser escolhidas criteriosamente de modo a obedecerem às seguintes cláusulas:

— O mecanismo reaccional ser bem conhecido e inalterável no decurso das experiências e no intervalo de temperatura experimental

— Os reagentes existirem comercialmente com grau de pureza suficiente para evitar interferências significativas de possíveis reacções secundárias

— As diversas experiências a realizar concluírem-se no tempo regulamentar das aulas práticas

Uma escolha apropriada recaiu nas reacções:

I. Solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) em etanol [2]

II. Reacção de Menshutkin do iodeto de etilo (EtI) com a trietilamina (Et₃N) em etanol [3]

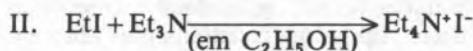
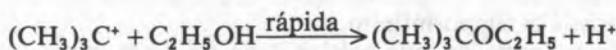
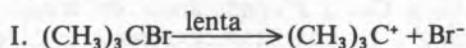
nas condições experimentais de concentração inicial $[t\text{-BuBr}]_0 = 0.01 \text{ M}$ e $[\text{EtI}]_0 = [\text{Et}_3\text{N}]_0 = 0.05 \text{ M}$ e no intervalo de temperatura (30,55)°C.

Os mecanismos

As reacções de solvólise dos halogenetos de butilo terciário em água e alcoois de constante dieléctrica elevada apresentam um comportamento típico de mecanismo de substituição nucleofílica S_N1, enquanto que

as reacções de Menshutkin, de halogenetos de alquilo com aminas terciárias apresentam-no de S_N2.

No que respeita às reacções em estudo, os respectivos mecanismos podem traduzir-se por:



No primeiro caso forma-se o ácido bromídrico além do éter *t*-butiletilico e, no segundo, o par-iónico iodeto de tetraetilamónio.

Os mecanismos adaptáveis a estas reacções acordam, evidentemente, com as ordens observadas experimentalmente: 1.ª ordem para a reacção I, 2.ª ordem para a reacção II.

O método

A velocidade específica das reacções pode ser convencionalmente determinada recorrendo a medidas da concentração em função do tempo de um ou vários reagentes ou produtos da reacção. As leis cinéticas integridas, correspondentes às duas reacções em estudo, nas condições experimentais estipuladas, são:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \quad (/s^{-1}) \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{[A]_0 ([A]_0 - x)} \quad (/dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (2)$$

onde k representa a velocidade específica, $[A]_0$ a concentração do reagente (ou reagentes) ao tempo inicial e x a concentração de um produto ao tempo t .

A velocidade específica pode ainda ser determinada, com vantagem, por recurso a uma propriedade do sistema reaccional, a condutância G , nos casos em estudo, uma vez que a produção de iões H^+ e Br^- e do par-iónico $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$ a partir de reagentes fracamente polares é indicativo seguro de uma variação pronunciada daquela propriedade com o tempo.

Para soluções diluídas de electrólitos 1:1 em solventes polares, de que pequenas concentrações de HBr em etanol é exemplo, utiliza-se frequentemente a equação de Kohlrausch-Onsager [4]:

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

$$G = a(\Lambda^0 c - Ac^{3/2}) \quad (3)$$

na qual o valor do segundo termo pode desprezar-se face ao do primeiro, a é o inverso da constante da célula de condutibilidade, Λ^0 a condutividade molar a diluição infinita e A depende de Λ^0 , da temperatura e das viscosidade e constante dielétrica do meio.

Na solução correspondente à reacção I, para além do produto formado HBr existem outros compostos cuja contribuição para a condutância total se pode considerar constante. Assim, a relação entre G e $[HBr]$ é muito aproximadamente linear:

$$G = a_0 + a_1[HBr] \quad (4)$$

Neste caso, a equação (1) pode transformar-se na conhecida equação do método de Kezdy-Swinbourne [1,5]:

$$G_t = G_\infty(1 - e^{-k \Delta t}) + G_{t+\Delta t} e^{-k \Delta t} \quad (5)$$

representando G_t e $G_{t+\Delta t}$ a condutância da solução reagente ao tempo t e $t + \Delta t$, respectivamente, e Δt é um período de tempo constante. G_∞ é o valor da propriedade a tempo infinito.

Uma proposta de aula prática onde foi desenvolvido o método de determinação de velocidades específicas para reacções deste tipo foi recentemente apresentada [6].

No que respeita à reacção II, a relação entre a condutância da solução reagente e a concentração do par-iónico não é, em geral, conhecida. A aplicação da equação (2), com o fim de determinar a velocidade específica, só poderá então ser efectuada após conversão dos valores de G para concentração recorrendo a curvas de calibração, as quais podem facilmente obter-se dissolvendo quantidades convenientes e bem determinada de Et_4NI em etanol e medindo a condutância das soluções assim conseguidas. Relações quadráticas do tipo:

$$[Et_4NI] = a'_0 + a'_1 G + a'_2 G^2 \quad (6)$$

mostraram-se adequadas para exprimir a relação condutância-concentração a todas as temperaturas.

As funções termodinâmicas de activação

A teoria do estado de transição, através da sua equação fundamental,

$$k = \frac{k_B T}{h} K^* \quad (7)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e h a de Planck e K^* a pseudo-constante do hipotético equilíbrio entre reagentes e complexo activado, em termos de concentração, permite o cálculo de várias funções termodinâmicas de activação, a energia de Gibbs, Δ^*G , a entalpia, Δ^*H e a entropia, Δ^*S [1,7].

$$\Delta^*G = -RT \ln\left(\frac{h}{k_B T} k\right)_p \quad (8)$$

$$\Delta^*H = -R \left[\frac{\partial \ln(k/T)}{\partial T} \right]_p \quad (9)$$

$$\Delta^*S = R \ln\left(\frac{h}{k_B}\right) + R \left[\frac{\partial [T \ln(k/T)]}{\partial T} \right]_p \quad (10)$$

Na prática, a aplicação das equações diferenciais (9) e (10) aos resultados experimentais de velocidade específica obtidos a diferentes temperaturas pressupõe que tenha sido previamente determinada uma equação inte-

grada de bom ajuste aos pares de pontos $(\ln k, T)$ [8]. A equação de Everett e Wynne-Jones [9]

$$\ln k = a_0'' + a_1'' T^{-1} + a_2'' \ln T \quad (11)$$

apresenta um bom ajuste aos pares de valores experimentais $(\ln k, T)$ para qualquer das reacções estudadas, o que significa que os valores das funções Δ^*H e Δ^*S para estes sistemas, podem calcular-se através das seguintes equações, derivadas de (9) e (10) por substituição da (11):

$$\Delta^*H = R[T(a_2'' - 1) - a_1''] \quad (12)$$

$$\Delta^*S = R[\ln(h/k_B) + a_0'' + a_2'' - 1 + (a_2'' - 1) \ln T] \quad (13)$$

sendo os respectivos desvios padrão calculados de acordo com as equações obtidas por análise de propagação de erros.

Os resultados

Tabela 1: Condições experimentais para a solvólise de *t*-BuBr em etanol (reacção I) e para a reacção de Menschutkin do iodeto de etilo com a trietilamina em etanol (reacção II). Para as diferentes temperaturas estudadas, regista-se o tempo considerado adequado para seguir cada reacção (tempo reaccional) e o tempo que deve mediar entre duas leituras consecutivas (periodicidade).

Tabela 2: Valores de condutância em função do tempo para dois exemplos, a solvólise a 55,0°C e a reacção de Menschutkin a 40,0°C.

Tabela 3: Exemplo de uma calibração, efectuada a 40,0°C, relativa à reacção de Menschutkin à mesma temperatura.

A velocidade específica para a solvólise do *t*-BuBr em etanol a 55,0°C, exemplificada na Tabela 2, foi determinada por aplicação da equação (5), com $\Delta t = 30$ min, tendo-se obtido $k = 2.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $\sigma_k = 0.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A velocidade específica para a reacção de Menschutkin do iodeto de etilo com a trietilamina em etanol a 40,0°C, exemplificada também na Tabela 2, foi determinada, após conversão dos valores de G_t em concentrações de Et_4NI utilizando a curva de calibração apresentada na Tabela 3, por aplicação da equação (2), tendo-se obtido $k = 2.36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (fracção molar) e $\sigma_k = 0.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (fracção molar).

Tabela 4: Valores de velocidade específica e de variação de energia de Gibbs, entalpia e entropia de activação, a diferentes temperaturas e respectivos desvios padrão para as reacções I e II. O cálculo dos parâmetros de activação Δ^*H e Δ^*S foi efectuada utilizando o programa * «Determinação computacional de funções termodinâmicas de activação a partir da equação de Everett e Wynne-Jones» [10].

* Programa existente na Biblioteca de Programas da SPQ (Boletim SPQ, secção temática «Computadores em Química»)

TABELA 1
Condições experimentais relativas às reacções I e II

T/°C	Tempo reaccional / min		Periodicidade / min	
	I	II	I	II
30.0	240	240	10	15
35.0	240	240	10	15
40.0	192	180	8	10
45.0	120	108	5	6
50.0	96	72	4	4
55.0	60	36	2.5	2

$$[t\text{-BuBr}]_{t=0} = 0.01 \text{ M}$$

$$[EtI]_{t=0} = [Et_3N]_{t=0} = 50 \times 10^{-3} \text{ M} = 2.93 \times 10^{-3} \text{ (fracção molar)}$$

$$[Et_4NI] \in [1.0 \times 10^{-5}; 4.0 \times 10^{-5}] \text{ (fracção molar)}$$

TABELA 3
Calibração relativa à reacção II, a 40.0°C

10 ⁵ [Et ₄ NI] / (fracção molar)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
G/μS	13.91	18.63	23.30	27.93	32.51	37.04	41.53

$$[Et_4NI] = -0.4416 + 0.1020 G + 1.193 \times 10^{-4} G^2$$

$$([Et_4NI] / 10^{-5} \text{ (fracção molar)}; G/\mu\text{S})$$

TABELA 2
Valores de condutância em função do tempo para as reacções I e II

I (T = 55.0°C)		II (T = 40.0°C)	
t/min	G _t /μS	t/min	G _t /μS
5.0	147	10	19.06
7.5	169	20	20.29
10.0	189	30	21.37
12.5	209	40	22.45
15.0	228	50	23.66
17.5	245	60	24.73
20.0	262	70	25.34
22.5	279	80	26.58
25.0	294	90	28.07
27.5	309	100	29.12
30.0	323	110	30.18
32.5	336	120	31.37
35.0	349	130	32.42
37.5	361	140	33.46
40.0	373	150	33.93
42.5	385	160	35.67
45.0	396	170	36.71
47.5	407	180	38.10
50.0	417		
52.5	427		
55.0	436		
57.5	445		
60.0	453		
62.5	462		

TABELA 4

$$\text{Reacção I: } \ln k = 3.635 \times 10^2 - 2.649 \times 10^4 T^{-1} - 50.23 \ln T$$

$$\text{Reacção II: } \ln k = 1.253 \times 10^2 - 1.435 \times 10^4 T^{-1} - 15.28 \ln T$$

T/°C	10 ⁵ k/s ⁻¹		Δ ^o G°/kJ mol ⁻¹		Δ ^o H°/kJ mol ⁻¹		Δ ^o S°/J mol ⁻¹ K ⁻¹	
	I	± 10 ⁵ σ _k II	I	± σ _{Δ^oG^o} II	I	± σ _{Δ^oH^o} II	I	± σ _{Δ^oS^o} II
30.0	1.91	8.8	101.68	97.83	91.1	78.3	-35	-65
	± 0.04	± 0.1	± 0.05	± 0.03	± 3.7	± 2.9	± 12	± 9
35.0	3.50	14.6	101.84	98.18	88.9	77.6	-42	-67
	± 0.05	± 0.2	± 0.04	± 0.04	± 2.3	± 1.8	± 8	± 6
40.0	6.30	23.6	102.01	98.57	86.8	76.9	-49	-69
	± 0.06	± 0.3	± 0.02	± 0.03	± 1.2	± 1.0	± 4	± 3
45.0	10.4	40.0	102.35	98.79	84.7	76.2	-55	-71
	± 0.1	± 0.3	± 0.02	± 0.02	± 1.3	± 1.1	± 4	± 3
50.0	16.8	61.6	102.71	99.22	82.6	75.6	-62	-73
	± 0.2	± 0.6	± 0.03	± 0.03	± 2.5	± 2.0	± 8	± 6
55.0	28.5	95.4	102.90	99.61	80.4	74.9	-69	-75
	± 0.2	± 0.9	± 0.02	± 0.02	± 3.9	± 3.1	± 12	± 9

Os comentários

No primeiro artigo desta série apresentaram-se técnicas e métodos diferentes de obtenção da velocidade específica e analisaram-se comparativamente resultados para a solvólise do iodeto de butilo terciário em metanol [6].

Na fase do curso de Cinética Química, para a qual se propõe o trabalho prático apresentado neste artigo, os alunos devem já ter adquirido conhecimentos que lhes permitam a iniciativa de tentar adequar a equação de Arrhenius à variação da velocidade específica reaccional com a temperatura.

Justifica-se, em sequência, o estudo termodinâmico de reacções, utilizando uma extensão apropriada da equa-

ção de Arrhenius, tendo por base a Teoria do Estado de Transição. Obtêm-se, assim, as funções entalpia e entropia de activação.

Os valores de entalpia de activação relacionam-se com a energia associada à quebra ou à formação de ligações intra e intermoleculares no solvente, no substrato e entre estes; a entropia de activação reflecte mudanças na ordenação estrutural quando da formação do complexo activado, devidas, principalmente, a fenómenos de solvatação. A entropia de activação é mais sensível ao número de espécies, íões ou moléculas, que se ligam ou separam durante o processo de activação, do que às forças envolvidas na ligação. Em geral, a determinação de Δ^oH e Δ^oS é insuficiente para uma elucidação do mecanismo reaccional. Para uma superior compreensão

do sistema devem ser feitos outros estudos de natureza cinética como, por exemplo, os dos efeitos da pressão e de variação do solvente e do substrato. Complementarmente, informações obtidas por vias extra-cinética mostram-se de muita utilidade [11].

Referências

- [1] L. Albuquerque e R. Gonçalves, «Cinética Química», Escolar Editora, Lisboa (1986)
 [2] A.M.N. Simões, tese de doutoramento, Lisboa (1986)
 [3] A.R.T. Calado, tese de doutoramento, Lisboa (1985)
 [4] R.A. Robinson e R.H. Stokes, «Electrolyte Solutions», Butter-

worths, London, 2.^a ed. (1970)

- [5] E.S. Swinbourne, «Analysis of Kinetic Data», Holt, Rinehart e Winston, New York (1971)
 [6] F.E.L. Martins e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1988, 34 (Série II), 31
 [7] K.J. Laidler, «Chemical Kinetics». Harper e Row, New York, 3.^a ed. (1987)
 [8] R.M.C. Gonçalves e A.M.N. Simões, Rev. Port. Quím. (em publicação)
 [9] C.A.N. Viana, L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, Rev. Port. Quím., 1980, 22, 117
 [10] F.F.M. Freitas, F.M.S.S. Fernandes, L.M.P.C. Albuquerque, Boletim SPQ, 1988, 34 (Série II), 19
 [11] P. Zuman e R.C. Patel, «Techniques in Organic Reaction Kinetics», John Wiley, New York (1984)

Convite à Reflexão ...

O Reino e as Trevas

(...) Em três séculos, a ciência, fundada no postulado da objectividade, conquistou o seu lugar na sociedade: na prática, mas não nas almas. As sociedades modernas são construídas sobre a ciência. Devem-lhe a sua riqueza, o seu poder e a certeza de que riquezas e poderes bem maiores ainda serão amanhã, se ele o quiser, acessíveis ao homem. Mas também, tal como uma «escolha» inicial na evolução biológica de uma espécie pode comprometer toda a sua descendência, assim a escolha, inconsciente à origem, de qualquer *prática* científica lançou a evolução da cultura numa via de sentido único — trajecto que o progressismo cientista do século XIX supunha lançar-se infalivelmente num desenvolvimento prodigioso da humanidade, enquanto hoje vemos abrir-se perante nós um abismo de trevas.

As sociedades modernas aceitaram as riquezas e os poderes que a ciência lhes oferecia. Mas não aceitaram ou vagamente se aperceberam da mensagem mais profunda da ciência: a definição de uma nova e única fonte de verdade, a exigência de uma revisão total dos fundamentos da ética, de uma ruptura radical com a tradição animista, o abandono definitivo da «antiga aliança» e a necessidade de criar uma outra. Armadas de todos os poderes, usufruindo de todas as riquezas que devem à ciência, as nossas sociedades tentam, ainda, viver e ensinar sistemas de valores, roídos já, na raiz, pela própria ciência.

Nenhuma sociedade antes da nossa conheceu semelhante dilaceramento. Nas culturas primitivas como nas clássicas, as fontes do conhecimento e as dos valores tinham-se confundido pela tradição animista. Pela primeira vez na história, uma civilização tenta edificar-se permanecendo desesperadamente vinculada — para justificar os seus valores — à tradição animista, abandonando-a, embora como fonte de conhecimento e de *verdade*. As sociedades «liberais» do Ocidente ministram ainda, com perfeito à-vontade — como base da sua moral —, uma repulsiva mistura de religiosidade judeo-cristã, de progressismo cientista, de crença nos direitos «naturais» e de pragmatismo utilitarista. As sociedades marxistas professam sempre a religião materialista e dialéctica da história — quadro moral mais sólido na aparência que a das sociedades liberais, mas mais vulnerável, em virtude, talvez, da própria rigidez que até aqui tinha feito a sua força. Seja como for, todos esses sistemas enraizados no animismo estão fora do conhecimento objectivo, fora da verdade, são já estranhos e em definitivo *hostis* à ciência, que querem utilizar, mas não respeitar e servir. O divórcio é tão grande, o embuste tão flagrante, que obsessão e dilacera a consciência de qualquer pessoa provida de um pouco de cultura, dotada de alguma inteligência e possuída por esta ansiedade moral que é a origem de toda a criação. Isto é, a consciência de todos aqueles que, entre os homens, suportam — ou hão-de vi a suportar — as responsabilidades da sociedade e da cultura na sua evolução. (...)

Jacques Monod, «O Acaso e a Necessidade»

1

H

1,008

HIDROGÉNIO, de *hydro* e *genos*, ou gerador de água; descoberto em 1766 por Henry Cavendish; é o elemento mais leve. O hidrogénio quase nunca se encontra livre na Terra mas o Sol e outras estrelas são praticamente hidrogénio puro. A fusão termonuclear do núcleo do hidrogénio, conseqüentemente, ilumina e aquece o Universo.

2

He

4,0026

HÉLIO, de *hélios*, ou sol; descoberto em 1868. Quase todo o hélio do mundo vem do gás natural dos Estados Unidos. Uma reserva no Arizona produz gás com 8% de hélio. Mais leve do que o ar, é usado em dirigíveis e balões ao invés do hidrogénio, altamente inflamável.

Anestésicos

Maria de Fátima D.A. Simões ^a

ANESTÉSICOS GERAIS

Grupos: *anestésicos gerais de inalação* (anestésicos voláteis) e *anestésicos gerais intravenosos*. Os primeiros são ainda subdivididos em: gases e líquidos voláteis (vapores). Os anestésicos gerais intravenosos são sólidos, administrando-se sob a forma de sais em solução. Na Tabela 1 estão indicados os anestésicos gerais mais importantes.

A anestesia geral está relacionada com uma alteração na transmissão dos impulsos nos neurónios do SNC. O mecanismo para esta mudança não é completamente conhecido. Pode resultar do bloqueio dos canais de iões da membrana nervosa (muitos anestésicos reduzem o fluxo transmembranar). Pode estar relacionado com uma modificação não específica dos lípidos da membrana, pois a potência dos anestésicos gerais gasosos está estreitamente ligada à sua solubilidade nos lípidos das membranas. Por último, pode estar ligado a um efeito nos mecanismos neurotransmissores centrais. A sua acção pode ser descrita em estádios: estágio I — analgesia; estágio II — excitação; estágio III — anestesia cirúrgica; estágio IV — depressão medular. Este comportamento deriva da diferente sensibilidade das várias zonas do SNC ao agente anestésico e, tradicionalmente, é uma medida da profundidade da depressão. No entanto, com o uso dos anestésicos modernos estes estádios não são claramente observados devido à velocidade do seu efeito e aos seus efeitos irritantes mínimos.

Anestésicos de inalação

O efeito dos *anestésicos de inalação* depende da sua concentração no cérebro, a qual é determinada por factores farmacocinéticos (a farmacocinética estuda a absorção, a distribuição, a biotransformação e a excreção dos fármacos no organismo) e da sua eficácia, uma característica farmacodinâmica (a farmacodinâmica estuda as acções farmacológicas e seus mecanismos dos fármacos no organismo).

Os factores farmacocinéticos de que depende a concentração no tecido cerebral e a velocidade com que é alcançada são vários: pressão parcial do gás, coeficiente de partição sangue-ar, etc.

Atendendo à natureza destes anestésicos no organismo (gases) avalia-se a concentração do fármaco pela sua pressão parcial. Quanto mais alta a pressão parcial do agente nos pulmões (correspondente a uma pressão parcial inspirada elevada) maior o gradiente de transferência do anestésico dos alvéolos para o sangue. No sangue a pressão parcial do anestésico é função da sua

solubilidade. O coeficiente de partição sangue:ar indica a solubilidade do anestésico no sangue em comparação com a sua solubilidade no ar. Um agente com um baixo coeficiente de partição (baixa solubilidade no sangue, isto é, elevada pressão parcial) terá uma grande tendência a transferir-se do sangue para os tecidos (nomeadamente o cérebro). A absorção depende ainda da relação entre a pressão parcial do anestésico nos alvéolos (sangue arterial) e a do sangue venoso pulmonar. Este gradiente é função da captação do gás por todos os tecidos e quanto maior for, maior será a absorção. A velocidade com que as concentrações alvéolo-pulmonar e sanguínea são atingidas dependem da ventilação pulmonar e do fluxo sanguíneo pulmonar (débito cardíaco). Quanto maior a ventilação e menor o fluxo sanguíneo maior é a velocidade com que a pressão parcial se eleva e se estabelece a anestesia.

A eliminação inicia-se quando a mistura inspirada deixa de conter o anestésico e os factores que entram em jogo são os mesmos que determinam a chegada do composto ao cérebro. A eliminação dos anestésicos de inalação faz-se quase totalmente pelos pulmões, só poucos (halotano, por ex.) são metabolizados significativamente.

A eficácia destes fármacos é medida pela concentração mínima alveolar do anestésico que é definida como a concentração alveolar requerida para eliminar uma dor padronizada, em 50% de doentes. Cada anestésico tem o seu valor embora dependa um pouco da idade, estado cardiovascular do doente e outros factores.

Há certos efeitos tóxicos que são comuns a todos os anestésicos, como a depressão respiratória, a depressão cardiocirculatória, as náuseas e os vômitos. Outros efeitos são próprios de cada agente, embora na maioria não exista evidência científica inequívoca da sua toxicidade nos humanos, como é o caso do halotano ao qual tem sido atribuída uma pequena incidência de hepatite pós-operatória.

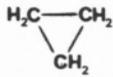
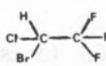
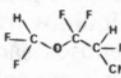
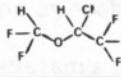
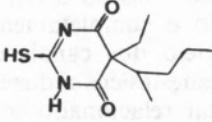
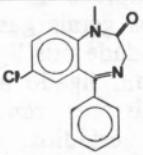
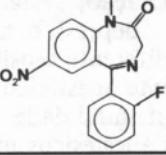
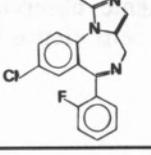
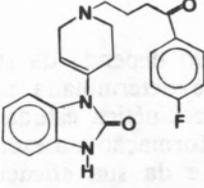
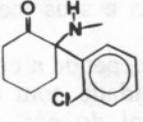
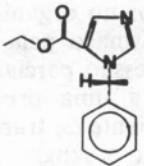
Anestésicos intravenosos

Os *anestésicos intravenosos* produzem perda rápida de consciência mas, geralmente, analgesia e relaxamento muscular insuficientes.

A farmacocinética destes anestésicos difere da dos inalados e, portanto, não é possível regular a intensidade do efeito por simples variação da concentração inalada. A sua potência depende do seu grau de ionização

^a Faculdade de Farmácia de Lisboa

TABELA 1
Anestésicos gerais de uso mais frequente

		Nome	Estrutura	Obs.
Anestésicos gerais de inalação	Gases	Protóxido de azoto		
		Ciclopropano		Hidrocarboneto
	Vapores	Éter dietílico		Éter
		Halotano		HC halogenado
		Enflurano		HC halogenado
		Isoflurano		HC halogenado
	Anestésicos gerais intravenosos		Tiopental	
		Diazepam		Benzodiazepina
		Flunitrazepam		Benzodiazepina
		Midazolam		Benzodiazepina
		Droperidol		Butirofenona
		Cetamida		Fenciclidina (derivado da morfina)
		Etomidato		R-(+)-isômero

ao pH do líquido extracelular (pH=7.4), pois só a fracção não ionizada atravessa a barreira lipídica existente entre o sangue e o cérebro. A velocidade de penetração depende do coeficiente de partilha água:gordura da fracção não ionizada, sendo tanto maior, quanto menor for o coeficiente. A rápida penetração no cérebro destes fármacos, altamente lipossolúveis, é seguida de uma rápida redistribuição para outros órgãos e tecidos determinando a diminuição da sua concentração sanguínea e a velocidade do seu efeito.

A metabolização dos tiobarbitúricos que envolve, principalmente oxidação da cadeia lateral e a das benzodiazepinas, em que numa fase final há conjugação com o ácido glucurónico, faz-se no fígado. O etomidato é hidrolisado pelas esterases hepáticas e plasmáticas.

No que respeita à farmacodinamia, há que ter em conta os vários grupos de compostos. O tiopental tem uma grande solubilidade nos lípidos o que provoca uma transferência rápida para o cérebro permitindo uma anestesia ultra-rápida (um minuto). O mecanismo de acção é o dos barbitúricos em geral sendo usado normalmente como agente indutor da anestesia. As benzodiazepinas são tranquilizantes, e usam-se na indução da anestesia geral e como agentes anestésicos únicos (suplementados por um analgésico). Possuem actividade hipnótica, anticonvulsiva, sedativa e amnésica. A velocidade da indução é lenta e a duração da acção é curta para o midazolam, média para o diazepam e longa para o flumitrazepam. A cetamida produz inconsciência, amnésia e analgesia, não deprimindo o centro respiratório. Pode ser administrada não só intravenosamente, como os outros, mas também intramuscularmente. O droperidol é um neuroléptico, que se usa associado a um analgésico opiáceo, originando incapacidade de reacção (aquiescência, neutralidade emocional, etc.), e adequa-se, geralmente, a intervenções cirúrgicas pouco dolorosas ou de curta duração. O etomidato é um hipnótico de acção rápida e de recobro igualmente rápido mas não provoca analgesia.

Os efeitos tóxicos são diversos. Assim, os tiobarbitúricos podem ocasionar depressão respiratória e circulatória severa na anestesia profunda e laringospasmo na anestesia ligeira. As benzodiazepinas em doses elevadas levam a intoxicações agudas como sintomas de embriaguez, vômitos, coma, depressão respiratória e colapso circulatório. A injeção intravenosa de diazepam é irritante local e por vezes pode provocar tromboflebitis. A cetamida dá origem, entre outros efeitos, a sonhos, pesadelos, agitação psicomotora, taquicardia e hipotensão. O droperidol pode dar origem a alucinações, ansiedade, hipotensão, salivação e a outras acções. O etomidato pode provocar depressão respiratória pouco marcada, náuseas, vômitos, irritação local (na injeção intravenosa) e outros efeitos ainda em estudo.

Outros factores a considerar na anestesia geral são: a medicação pré-anestésica, a indução, a manutenção e o recobro da anestesia. Com a medicação pré-anestésica pretende-se, entre outras coisas, reduzir a ansiedade (sedação), controlar a dor (analgesia), inibir a salivação. A indução da anestesia é, como já se disse, feita por anestésicos intravenosos de curta duração e neurolépticos, embora na criança seja realizada com a inalação de uma mistura de protóxido de azoto, halotano e oxigénio. Excepto nos casos em que toda a anestesia se faz sob anestesia intravenosa, a manutenção desta realiza-se com os agentes de inalação (geralmente associados a relaxantes musculares, analgésicos opiáceos e sob ventilação controlada). O recobro é executado por

supressão do fornecimento do anestésico e se necessário com a ajuda de alguns antagonistas dos adjuvantes usados no processo.

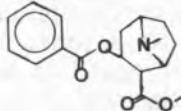
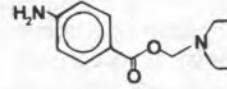
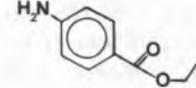
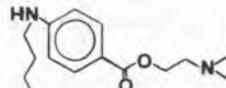
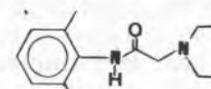
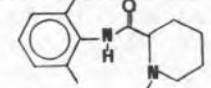
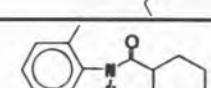
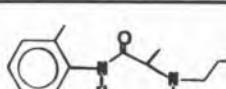
Em resumo, a anestesia geral é uma intervenção farmacológica aguda em que muitos fármacos são usados ao mesmo tempo e daí a necessidade de um conhecimento perfeito das suas características.

ANESTÉSICOS LOCAIS

Os *anestésicos locais* são um grupo de agentes quimicamente semelhantes que bloqueiam reversivelmente a geração e a condução de impulsos através da fibra nervosa com que entram em contacto localmente. A sua acção resulta da capacidade de deprimir os impulsos oriundos dos nervos aferentes da pele, superfícies das mucosas e músculos, ao sistema nervoso central. Estes fármacos são amplamente usados em cirurgia, odontologia e oftalmologia para produzir perda da sensação dolorosa, com ou sem perda associada de outras sensações (por ex. temperatura, tacto, etc.).

TABELA 2

Anestésicos locais mais frequentes

Subgrupo	Nome	Estrutura
Ésteres	Cocaína	
	Procaína	
	Benzocaína	
	Tetracaína	
Amidas	Lidocaína	
	Bupivacaína	
	Mepivacaína	
	Prilocaina	

Para induzir a anestesia local são empregues diversas técnicas, sendo algumas das mais comuns as seguintes: anestesia tópica ou superficial — obtida pela aplicação, na pele e mucosas, de fármacos na forma de especialidades de uso tópico (cremes, pomadas, soluções, aerossóis, geleias e supositórios); anestesia por infiltração — quando se injecta o anestésico no tecido subcutâneo (por ex. para a extracção de um dente); anestesia raquidiana ou subdural — por administração intra-raquidea do fármaco no líquido cefalorraquidiano espinal; e outras como a anestesia local intravenosa (na veia superficial dum membro garrotado); anestesia epidural (no espaço extradural, isto é, no exterior da dura-máter espinal; a dura-máter é a membrana que envolve o cérebro e a medula espinal).

Do ponto de vista químico há uma certa homogeneidade, a maioria dos anestésicos locais são ésteres ou amidas de derivados simples do benzeno com a característica comum de possuírem um grupo aminado hidrofílico e um resto lipofílico, portanto uma estrutura bipolar (ver Tabela 2).

A função amina dá-lhes características de bases fracas, existindo nos líquidos orgânicos como uma mistura de formas livre e ionizada em equilíbrio. O grau de ionização é função do pKa do composto (geralmente entre 8.0 e 9.0, excepto para a benzocaína) e do pH do meio. A acidificação do meio (como acontece nos tecidos inflamados) aumenta a concentração relativa da forma protonada o que lhes diminui a intensidade da acção. Por outro lado, como os anestésicos locais são administrados em forma de sais solúveis (normalmente cloridratos) — forma inactiva — um pH baixo dificulta a libertação da sua forma activa. Estes fármacos são prontamente absorvidos pelos tecidos envolventes do local de administração, o que diminui a duração do seu efeito. A lipossolubilidade e velocidade de hidrólise condicionam, igualmente, a duração do seu efeito. A administração conjunta de um vasoconstritor é corrente e tem por finalidade limitar o fluxo sanguíneo na zona, a fim de prolongar a acção anestésica.

A biotransformação dos anestésicos locais depende da estrutura química. A metabolização dos ésteres é feita pelas colinesterases plasmáticas (hidrólise) e é muito rápida — a meia-vida é de 30 segundos a alguns minutos. A amidas são hidrolisadas no fígado, pelos enzimas microsómicos, e a sua meia-vida é de várias horas.

As acções farmacológicas destes fármacos são diversas embora, a primeira seja a de anestésico local, acção, no entanto, inespecífica. Estes compostos actuam sobre as estruturas nervosas periféricas, mas podem também actuar noutras estruturas excitáveis do organismo (por ex. o SNC, o aparelho cardiovascular).

Para o mecanismo de acção admite-se que os anestésicos locais, após fixação na face exterior da membrana do axónio pelo seu polo lipofílico, atravessam a membrana lipídica na forma não ionizada (mais lipossolúvel), provocando constricção nos canais de sódio e interacção com receptores específicos, provalvemente na

forma ionizada, na face axoplasmática (interior) da membrana bloqueando os canais de sódio. O bloqueio dos canais de sódio e a diminuição do afluxo de iões impedem a despolarização da membrana bloqueando a transmissão (e geração) dos impulsos nervosos. Convém referir aqui, que a transmissão dos impulsos nervosos advém da despolarização da membrana da célula nervosa, que resulta dum aumento transitório e intenso da sua permeabilidade aos iões Na^+ e K^+ . Do que foi exposto, infere-se que tanto a forma ionizada como a não ionizada do anestésico desempenham um papel importante na chegada aos receptores e, portanto, no efeito anestésico. Existem outros aspectos, que influenciam a acção destes agentes, como a variação da afinidade para o receptor, que está dependente do estado do canal de sódio (descanso, aberto, inactivado) e como a diferente sensibilidade dos diversos tipos de fibras nervosas, a qual está dependente do diâmetro do grau de mielinização (a mielina é a substância lipídica que envolve, diferentemente, algumas fibras nervosas) e da velocidade fisiológica de condução dos impulsos (o período de latência diminui com a diminuição do diâmetro, a diminuição da mielinização e como a maior rapidez da transmissão do impulso nas fibras). Os efeitos tóxicos mais importantes são os que ocorrem no SNC e resultam, em geral, de sobredosagem. Quando esta é ligeira surgem palidez, ansiedade, náuseas, vômitos e sensação de peso na língua. Em caso de concentração plasmática muito elevada (administração intravenosa, normalmente) surgem convulsões, insuficiência circulatória com hipotensão, choque e paragem respiratória. Em doentes com doenças cardiovasculares podem aparecer distúrbios cardíacos. A amida bupivacaína tem sido referida como tendo uma toxicidade cardiovascular mais elevada que os anestésicos de acção rápida e a amida prilocaína é metabolizada a produtos capazes de causar metahemoglobinemia. Os anestésicos locais do tipo éster são metabolizados a produtos que provocam formação de anticorpos em alguns pacientes, causando uma sensibilização alérgica. O uso dos anestésicos locais não se restringe às pequenas intervenções cirúrgicas: o tratamento de dores crónicas neoplásicas, de dores pós-operatórias e a analgesia durante o parto (anestesia epidural) são outros dos seus usos.

Refira-se, por último, que os acidentes provocados pelos anestésicos gerais são menos frequentes que os provocados pelos anestésicos locais.

Referências

- J. Garret e W. Oswald, «Terapêutica Medicamentosa e suas Bases Farmacológicas», vol. I, 2.^a ed., Porto Editora, Lda., 1986
- B.G. Katsung e A.J. Trevor, «Pharmacology — a review», Large Medical Publications, Los Angeles, 1987
- W.C. Cutting, «Manual de Farmacologia», Montaner y Simon, SA, Barcelona, 1966
- A. Korolkovas e J.H. Burckhalter, «Química Farmacêutica», Ed. Guanabara Dois, SA, Rio de Janeiro, 1982
- W.C. Bownam e M.J. Rand, «Textbook of Pharmacology», 2.^a ed., Blackwell Scientific Publications, Londres, 1984

Angústia: essencial e contingente

O Yoga e a Psiconeuroimunologia

Ana M.N. Smões^a

Durante centenas de milhares de anos, o destino do homem confundiu-se com o do seu grupo, da sua tribo, fora da qual ele não podia sobreviver. A tribo, por seu turno, também não podia sobreviver e defender-se a não ser pela coesão. Daí o extremo poder subjectivo das leis que organizavam e garantiam essa coesão. Determinado indivíduo, por vezes, talvez pudesse infringi-las, mas nenhum, sem dúvida, teria sonhado negá-las. Dada a enorme importância selectiva que, necessariamente, tais estruturas sociais assumiram, e durante tanto tempo, é difícil deixar de pensar no quanto devem ter influenciado a evolução genética das categorias inatas do cérebro humano. Esta evolução devia não só facilitar a aceitação da lei tribal, mas também criar a necessidade da explicação mítica que a justificasse, conferindo-lhe soberania. Somos os descendentes desses homens. Foi deles, sem dúvida, que herdámos a exigência de uma explicação, a angústia que nos impele na busca do sentido da existência. Angústia criadora de todos os mitos, de todas as religiões, de todas as filosofias e da própria ciência.

Jacques Monod, «O Acaso e a Necessidade»

A crise cultural, de valores e de criatividade, implantada nos tempos correntes, reflecte-se na filosofia, na arte, na ciência e no comportamento social. A fragmentação do conhecimento conduziu à especialização e competitividade excessivas características da sociedade individualista pós-moderna. A época tecnológica que atravessamos gerou o Homo Psychologicus — no dizer de Gilles Lipovetsky em «A Era do Vazio» — cujo destino é a autonomia e a independência, sem capacidade para sonhar.

Henri Bergson, em «A Evolução Criadora», considera que o desenvolvimento da inteligência racional no Homo Sapiens provocou um grave e lamentável enfraquecimento dos poderes intuitivos. Erwin Schrödinger comparou a Mecânica Quântica ao Vedanta, texto sagrado hindu. Niels Bohr utilizou o símbolo Tao chinês no brasão associado ao título de nobreza dinamarquês que lhe foi atribuído pela sua valiosa contribuição científica. Louis De Broglie afirmou que não devemos esquecer quanto os nossos conhecimentos são limitados e de que imprevistas evoluções são susceptíveis. Os casos citados constituem exemplos de excepção na procura da unidade dos fenómenos físico-químicos, biológicos ou mesmo psíquicos e da interrelação entre ciência, arte e filosofia e as grandes tradições espirituais da humanidade.

Verifica-se, actualmente, um grande interesse na divulgação dos designados «estados avançados de consciên-

cia», como seja o interessante estudo de Louis Pauwels e Jacques Bergier em «O Despertar dos Mágicos», e da utilização da sugestão hipnótica sobre o subconsciente de Richard Shames e Chuck Sterin em «Healing with Mind Power», e de Joseph Murphy em «The Power of your Subconscious Mind», livros considerados *best-sellers* mundiais.

Edgar Morin, em «As Grandes Questões do Nosso Tempo», afirma que a razão enlouquece quando se fecha sobre si mesma, que um racionalismo excessivo só vê embustes nos fenómenos psi (relacionados com percepções extra-sensoriais), mas que um espírito aberto admite a possibilidade da sua existência como uma nova explicação racional. Considera, por exemplo, que a alucinação, fenómeno durante muito tempo associado à loucura, se admite hoje capaz de acompanhar situações de angústia e êxtase.

Aldous Huxley, em «O Céu e o Inferno», analisa o efeito semelhante à hipnose provocado pelos alucinogéneos mesalina e ácido lisérgico que actuam no espírito conduzindo-o a elevados níveis de consciência. Como consequência do fascínio inerente às suas próprias experiências com estas drogas, Huxley introduziu-as mesmo na sua obra de ficção. Assim, no «Admirável Mundo Novo» inventou o «soma» que, não tendo efeitos secundários nocivos à saúde, controla os cidadãos em benefício do estado e, em «A Ilha», o «mosksha», provocador de visões e de aumento de poder de consciência numa sociedade utópica sem ambições de poder.

As experiências com alucinogéneos nem sempre, porém, são inofensivas. Jean-Paul Sartre descreve em «Os Sequestrados de Altona» as visões aterrorizadoras que durante largos meses o perseguiram. Sartre interessou-se, no seu estudo filosófico sobre a imaginação, pelo sonho, pelas imagens hipnagógicas e pelas anomalias da percepção. Tomou mesalina para observar o fenómeno alucinatório em si próprio e passou a ver os objectos horrorosamente deformados, receando mesmo ter adquirido uma psicose alucinatória crónica que conduziria necessariamente à loucura.

Para combater desequilíbrios psicossomáticos, utilizam-se tranquilizantes e anti-depressivos. John Postgate, professor e investigador na Universidade de Sussex, defende no seu livro «Os Micróbios e o Homem» que a descoberta de fármacos de origem microbiana poderá tornar a estrutura social e o seu comportamento mais racionais.

^a CECUL-INIC, Calçada Bento da Rocha Cabral, 19, 1200 Lisboa.

Contudo, apesar dos avanços científicos no domínio da Bioquímica, pouco se sabe sobre as possibilidades da prevenção e cura das doenças e, em particular, sobre os mecanismos cerebrais de controlo hormonal e é preocupante, hoje em dia, a dependência medicamentosa, especialmente nos países desenvolvidos.

Tem-se admitido que o sistema nervoso central controla apenas as percepções sensoriais, sendo as funções vitais do nosso organismo controladas pelo sistema nervoso simpático que actua igualmente sobre as glândulas endócrinas tiróide, paratiróides, timo, pâncreas, supra-renais, sexuais e, em particular, sobre a hipófise, situada na base do cérebro, cujas hormonas são reguladoras da secreção hormonal das outras glândulas.

As hormonas interferem em muitas funções a nível da célula, cujo metabolismo é constituído por um conjunto de reacções catabólicas e anabólicas. As exigências energéticas da célula são satisfeitas principalmente pela decomposição da glucose. O glicogénio, polímero da glucose, é armazenado nos músculos e no fígado e destina-se a ser usado rapidamente como fonte energética estabilizando o nível de glicidos no sangue.

As células têm elevada concentração de ião potássio e baixa de sódio. As modificações no potencial da membrana celular, rápidas e pontuais de tal modo que a célula tem uma diferença de potencial constante, são conseguidas à custa dos níveis destes iões. Este mecanismo está na base da excitabilidade dos nervos e das contracções musculares.

Uma das hormonas mais importantes é a adrenalina, produzida pelas supra-renais, de acção instantânea no organismo. Provoca alteração no metabolismo da glucose e é destruída por oxidação, especialmente nos músculos.

A adrenalina constitui uma defesa natural do organismo a situações de perigo, estando associada ao sentimento de medo. Como resposta ao rubor ou palidez instantâneos, à secura de boca e aperto no estômago, dá-se uma aceleração cardíaca, o sistema nervoso é estimulado e os reflexos aumentam, gerando-se euforia e até insensibilidade à dor. O sangue enriquece-se de acetilcolina que intensifica o consumo de oxigénio nas células. Tanto a acetilcolina como o ácido glutâmico existente no cérebro são substâncias transmissoras de impulsos nervosos. Pensa-se que o efeito alucinogénico das drogas mesalina e ácido lisérgico é devido a amino-grupos do mesmo tipo do ácido glutâmico, contidos nestes estimulantes, e que o efeito soporífico de drogas depressivas se baseia no aumento de acetilcolina que provoca ondas cerebrais lentas.

O *stress*, situação de medo ou fadiga prolongada, pode, no entanto, provocar perturbações no sono, no funcionamento digestivo e intestinal e ainda ocasionar cefaleias, sintomas depressivos, estado de choque, hipertensão, e doenças cardíacas, entre outras. Sob situação de *stress* modifica-se a sensibilidade da membrana celular ao cálcio que, actuando no exterior da célula, impede trocas dos iões sódio e potássio influenciando o metabolismo da produção de acetilcolina, com as consequências já referidas. O disfuncionamento digestivo e intestinal e dos mecanismos termo-reguladores, pode ser explicado pela interferência do *stress* na produção de serotonina, substância vasoconstritora existente no cérebro e no intestino.

A hipertensão é devida à formação de noradrenalina e dopamina nas células nervosas. A adrenalina e a nora-

drenalina estão implicadas na deposição de colesterol nas paredes internas das artérias e no aumento da viscosidade do sangue.

A hipertensão prolongada pode ter como consequência a arteriosclerose: quando a hipertensão se instala, a batida cardíaca normaliza-se e modifica-se a resistência ao fluxo sanguíneo. As artérias vão perdendo elasticidade, enrijecem e ficam estaladiças. O colesterol, ao depositar-se, evita os derrames mas a diminuição do diâmetro interior das artérias provoca aumentos locais de pressão sanguínea com o risco de deslocação de placas que, passando à circulação, podem vir a afectar veias do coração ou do cérebro, com consequências fatais.

O Yoga pratica-se na Índia há mais de cinco mil anos, tendo-se propagado inicialmente por tradição oral. Os textos mais antigos tiveram origem após a invasãoariana, cerca de 1500 anos a.C. Os sutras, aforismos concisos escritos em sânscrito (língua sagrada dos brâmanes) por Pátañjali, três séculos antes de Cristo, constituem o mais importante e divulgado texto clássico sobre Yoga. De entre eles, transcrevem-se quatro que se consideraram significativos no que respeita ao equilíbrio da mente:

योगश्चित्तवृत्तिनिरोधः ।

O Yoga é o controlo das funções mentais

दुःखदोर्मनस्यांगपेजयत्वश्वासप्रश्वासा विक्षेपसहभुवः ।

Os sintomas da dispersão mental são o sofrimento, o desespero, o nervosismo e a respiração irregular

मैत्रीकरुणामुदितोपेक्षाणां सुखदुःखपुण्यापुण्यविषयाणां भावनातश्चित्तप्रसादनम् ।

A serenidade da mente é obtida mediante o cultivo da amizade, compaixão, alegria e indiferença, respectivamente aos que são felizes, infelizes, bons e maus

श्रुतानुमानप्रज्ञाम्यामन्यविषया विशेषार्थत्वात् ।

O conhecimento obtido pela dedução e pelo testemunho verbal não se compara com o que é alcançado nos estados superiores de consciência

O Yoga, uma filosofia holística de vida, tem como objectivo o controlo do corpo e do espírito através da regularidade da prática de exercício físico, descontração muscular e mental. Provoca efeitos de relaxação capazes de alterar o comportamento e conduzir a elevados estados de consciência.

Os exercícios respiratórios e vocais do Yoga constituem uma excelente prática para oxigenar o sangue e regularizar a circulação. As vibrações originadas pela repeti-

ção continuada de sons, por exemplo, provocam modificações no fluxo sanguíneo: a uma inspiração rápida e profunda segue-se uma expiração prolongada, acompanhada de contracção regular dos músculos abdominais com consequente elevação do diafragma.

As técnicas do Yoga conduzem a alterações de atitudes mentais que se repercutem no sistema nervoso simpático, regulando não só a circulação sanguínea como também as glândulas endócrinas e os órgãos vitais do corpo.

Análises hormonais realizadas em indivíduos em *stress*, antes e depois de alguns meses de Yoga, mostraram claramente os benefícios desta prática.

Escolas piloto que introduziram técnicas de relaxação de alguns minutos diários obtiveram nos estudantes desenvolvimento da capacidade de reflexão, intuição e auto-controlo.

A meditação também já foi introduzida na vida pública, com sessões regulares na Organização das Nações Unidas, no Congresso dos Estados Unidos da América e no Parlamento inglês.

Através das novas terapias que utilizam exercícios físicos e respiratórios e imobilidade absoluta, com relaxação física e concentração mental, podem curar-se insónias, cefaleias, hiperdependência medicamentosa, depressões nervosas, úlceras, colites e hipertensão. Mais controverso é, contudo, admitir a influência em doenças como o cancro ou o SIDA, o que tem sido defendido nos últimos anos.

Estatísticas recentes, porém, mostram que, para estados clinicamente comparáveis, o tempo de vida de doentes cancerosos está relacionado com a atitude mental face à doença; por outro lado, a Academia das Ciências Médicas de Pequim está a obter resultados satisfatórios no reforço das capacidades imunológicas de portadores do SIDA, com ervas medicinais e práticas de respiração e concentração mental.

Num congresso da Associação Americana para o Avanço da Ciência, realizado nesta década, foram apresentadas comunicações que sugerem que a atitude mental do doente portador do vírus do SIDA pode afectar a evolução desta doença.

No livro «Imagery in Healing», Jeanne Achterbery, professora e investigadora da Universidade do Texas, estabelece relações entre imagens mentais e alterações de estado físico e psíquico.

A herança cartesiana do dualismo corpo-espírito tem constituído um paradigma na Medicina contemporânea. Vários estudos actuais, contudo, sugerem que o corpo e o espírito interactivam e que os estados emocionais podem mesmo afectar o sistema imunológico. Pensa-se que o cérebro influencia a resposta do sistema imunológico às infecções, com hormonas e sinais nervosos, e que a actividade imunológica pode afectar o cérebro com hormonas aparentemente idênticas aos neurotransmissores cerebrais.

Apesar do cepticismo da Organização Mundial de Saúde, há quem acredite que o sistema imunológico pode vir a ser condicionado para prevenir e tratar doenças, que as emoções se relacionam com hormonas específicas e que o ser humano tem potencialmente, em si próprio, a capacidade de cura.

A Psiconeuroimunologia, ciência das relações psicológicas, neurológicas e imunológicas, é um novo e esperançoso campo de investigação que utiliza as técnicas do Yoga como terapia.

A Psiconeuroimunologia é, para alguns, depois dos progressos da cirurgia e da descoberta da penicilina, considerada a 3.^a revolução da Medicina.

Referências

- De Rose, «Yoga Sutra de Pátañjali», ed. De Rose-Uniyoga, Rio de Janeiro, 1982
- «Yoga Today», ed. L. Randall, Sussex, Março e Outubro, 1987
- «Yoga», ed. A.V. Lysebeth, Bruxelas, Março-Abril, 1981, Setembro-Outubro, 1982
- «Corpo a Corpo», ed. C.S. Kai-Simbolo, 2, S. Paulo, 1989
- «Bushido», Ed. A.A.S. Oliveira, 1, Lisboa
- L. Brown, J. Howard, E.B. Barish, D. Gelman, M. Hager, G. Cowley, «Newsweek», ed. R.M. Smith, Nova York, Novembro, 1988
- G. Badou, «Diário de Notícias», Lisboa, 17 Novembro, 1988
- M.W. Browne, «Diário de Notícias», Lisboa, 25 Janeiro, 1989
- S. Rose, «A Química da Vida», ed. S. Rose-Ulisseia, Lisboa, 1973
- J.J.R. Fraústo da Silva, «Introdução à Química da Vida», ed. Univ. Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 1985



स्थिरसुखमासनम् ।

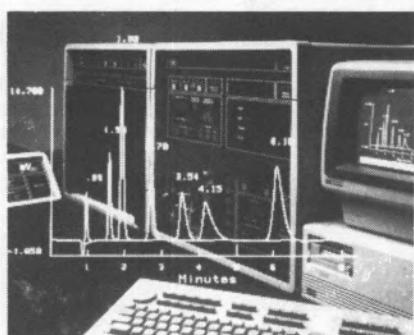
A posição dever ser firme e confortável



DIAS DE SOUSA LDA

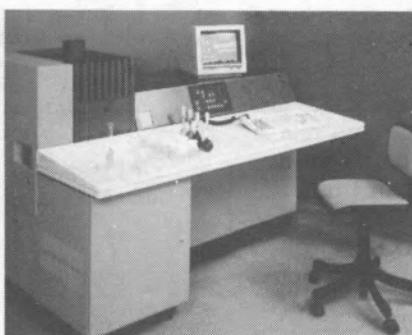
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



Cromatografia Iónica

DIONEX



Espectrometria de Emissão

**JOBIN
YVON**



Espectrometria de Massa

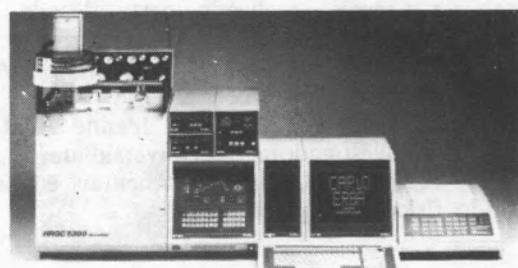
**KRATOS
ANALYTICAL**



Cromatografia HPLC

Integradores-Registadores computadorizados

Spectra-Physics



Instrumentação Científica

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**

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

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.º D.
2625 PÓVOA DE STA. IRIA
TEL. (01) 259 23 16 - 259 24 09
TLX. 43926 DISO P

PRAÇA PEDRO NUNES, 94
4000 PORTO
TEL. (02) 93 14 99 - 93 38 09
TLX. 26250 NSC P

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto ^a

RECUPERAÇÃO E ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PRODUTOS QUÍMICOS

Um dos problemas que se põe diariamente num laboratório é o da destruição de resíduos de produtos químicos, quer de origem comercial, quer resultantes do trabalho experimental realizado nesse laboratório. O mesmo problema surge quando se procede à verificação dos produtos em armazém e é necessário eliminar os que sofreram decomposição.

A inexistência de um sistema de tratamento de resíduos químicos nos nossos laboratórios, mesmo nos de mais recente concepção, tem vindo a fomentar a prática, incorrecta e perigosa, de lançar no esgoto municipal os resíduos químicos da actividade desses laboratórios. Também a ausência de um incinerador onde se possa proceder à destruição destes produtos, em particular de solventes inflamáveis correntemente utilizados na actividade laboratorial, e de empresas com capacidade para destruir resíduos químicos contribui para a situação presente.

Confrontados com a inexistência de infra-estruturas adequadas para a solução destes problemas, resta, até que elas sejam criadas, procurar minimizar os efeitos nocivos da prática corrente de lançamento de produtos químicos nos esgotos, para o que podem ser consideradas as seguintes alternativas:

- Recuperação de solventes
- Recuperação de metais valiosos
- Troca de produtos desnecessários com outros laboratórios que deles tenham necessidade
- Utilização como combustíveis
- Eliminação dos resíduos convertendo-os em produtos não tóxicos susceptíveis de serem lançados no esgoto municipal

Deter-nos-emos sobre este último ponto, pois é aquele que corresponde à prática corrente e que consideramos ser o que necessita de ser melhor conhecido por todos os que exercem actividade laboratorial.

ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PRODUTOS QUÍMICOS

Os resíduos de produtos químicos só devem ser lançados em sistemas de esgotos que confluem para uma estação de tratamento de águas. As quantidades de produtos químicos lançados no esgoto nunca devem ser superiores a algumas centenas de miligramas ou mililitros e a diluição com água, no laboratório, dever ser de um excesso de 100.

No que se refere aos produtos químicos orgânicos, só podem ser lançados nos esgotos os que forem suficientemente solúveis em água, entendendo-se que um compos-

to é considerado solúvel em água se se dissolver pelo menos até 3% neste solvente. Pode efectuar-se um teste simples de solubilidade, verificando, num tubo de ensaio, se 0,2 ml ou 0,1 g do composto são solúveis em 3 ml de água.

O critério de solubilidade em água exclui desde logo os seguintes tipos de compostos orgânicos:

- hidrocarbonetos
- hidrocarbonetos halogenados
- compostos nitrados
- tióis
- a maior parte dos compostos oxigenados com mais de 5 átomos de carbono
- explosivos (exemplo: azidas e peróxidos)
- polímeros solúveis em água capazes de formar um gel

Contudo o teste de solubilidade em água não basta para se concluir ser possível lançar um composto no esgoto. É necessário atender a outras propriedades do composto, tendo de ser excluídas deste processo de eliminação por lançamento directo no esgoto:

- as substâncias de cheiro desagradável
- as substâncias de ponto de ebulição inferior a 50°C, que podem provocar acumulação perigosa de vapores dentro das canalizações
- as misturas em que só um dos componentes respeita o critério de solubilidade; no entanto, é aceitável a eliminação no esgoto de misturas de compostos desde que as substâncias insolúveis de uma mistura não ultrapassem 2%
- os compostos que são tóxicos e/ou muito reactivos, e que têm de ser decompostos antes de lançados no esgoto

No que se refere aos produtos químicos inorgânicos, é permitida a eliminação de soluções diluídas de sais inorgânicos desde que o anião e o catião sejam relativamente pouco tóxicos:

Catiões menos tóxicos

Al, Au, Bi, Ca, Ce, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mo, Na, Pd, Zn

Aniões menos tóxicos

HSO_3^- , BO_3^{3-} , Br^- , CO_3^{2-} , Cl^- , OCN^- , OH^- , I^- , O^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^-

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

Os ácidos minerais e as bases devem ser neutralizados antes de lançados no esgoto.

Para destruição de resíduos de produtos químicos inorgânicos, quando incluam catiões tóxicos, podem separar-se esses catiões das soluções aquosas por precipitação como óxidos, hidróxidos e sulfuretos. Os precipitados podem ser separados e posteriormente enterrados ou incinerados, com exceção dos que contêm Hg, Se, As, e Tl, por libertarem compostos voláteis e tóxicos por combustão.

Refere-se seguidamente os métodos de destruição a utilizar para as principais classes de compostos:

Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são insolúveis em água, pelo que não podem ser deitados no esgoto. Devem ser incinerados ou usados como suplemento combustível. Só podem ser enterrados em pequenas quantidades depois de absorvidos num suporte sólido.

Os alcenos, em especial os cíclicos, formam peróxidos explosivos, que têm de ser destruídos antes de se proceder à respectiva eliminação.

Hidrocarbonetos halogenados

Muitos dos hidrocarbonetos halogenados são bastante tóxicos. Por serem insolúveis em água, não podem ser lançados no esgoto. Os que são utilizados em grande quantidade podem ser recuperados por destilação.

A eliminação pode ser feita enterrando-os absorvidos em suporte sólido, ou queimando-os só depois de misturados com excesso de hidrocarbonetos não-halogenados, pois da sua combustão resultam gases ácidos, que requer incineradores especiais.

Alcoóis

Os alcoóis são muito usados como solventes e reagentes no laboratório. Podem ser incinerados, usados como suplemento combustível ou enterrados. Muitos dos alcoóis mais vulgares são biodegradáveis, pouco tóxicos e solúveis em água, pelo que podem ser lançados no esgoto desde que devidamente diluídos com água.

Éteres

Os éteres são relativamente pouco tóxicos, mas geralmente inflamáveis, pelo que não devem ser destruídos no laboratório, além de que são pouco solúveis em água, não devendo por isso ser lançados no esgoto.

Pequenas quantidades de éteres podem ser deixadas evaporar numa hote com extracção eficaz, desde que não haja fontes de ignição no local.

Muitos éteres formam peróxidos explosivos, que têm de ser destruídos antes de se proceder à sua eliminação.

Tióis

Os tióis são compostos contendo o grupo de SH, e têm cheiro muito desagradável. Estes compostos só são usados no laboratório em pequenas quantidades, podendo ser destruídos por incineração ou por oxidação a ácido sulfónico e lançamento no esgoto:



Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos podem ser enterrados ou incinerados, depois de embalados em recipientes de vidro ou de plástico, pois corroem as embalagens metálicas.

Os ácidos carboxílicos solúveis em água e os seus sais de Na, K, Ca e Mg podem ser lançados no esgoto com diluição adequada.

Haletos de Ácidos e Anidridos de Ácidos

Estes compostos, RCOX e (RCO)₂O, reagem com a água, alcoóis e aminas, não podendo ser lançados no esgoto.

A maior parte destes compostos pode ser hidrolisada e compostos solúveis em água e de baixa toxicidade, que podem ser lançados no esgoto:



Ésteres, Amidas e Nitrilos

Os ésteres, as amidas e os nitrilos podem ser incinerados ou enterrados.

Alternativamente, os ésteres podem ser hidrolisados aos respectivos ácido e álcool, e o ácido transformado num sal solúvel em água.

As amidas e os nitrilos podem também ser convertidos nos ácidos correspondentes por reacção com uma solução de hidróxido de potássio em etanol a refluxo.

Cetonas

As cetonas, em especial a acetona, são solventes comuns no laboratório. Podem ser incineradas ou usadas como combustível, ou convertidas num sal do ácido correspondente.

Aldeídos

Muitos aldeídos são irritantes para o aparelho respiratório e alguns deles muito tóxicos, como o formaldeído. Podem ser destruídos por oxidação com permanganato de potássio ao ácido carboxílico correspondente:

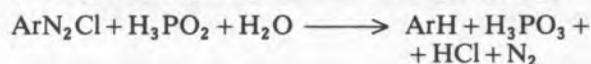
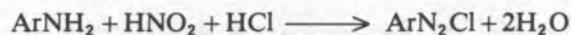


Aminas

Geralmente utilizadas como intermediários de síntese, algumas aminas são usadas como solventes (ex. piridina, trietilamina).

As aminas podem ser incineradas ou enterradas, mas sempre segregadas de ácidos.

As aminas aromáticas podem ser desaminadas antes de destruídas:



Peróxidos

Todos os reagentes capazes de formar peróxidos devem ser datados quando usados pela primeira vez e testados para detectar a presença de peróxidos antes de eliminados.

Os peróxidos podem ser eliminados passando o reagente por uma coluna de alumina básica activada, por tratamento com crivos moleculares ou por redução com

sulfato ferroso:



Agentes Oxidantes

No grupo dos agentes oxidantes incluem-se hipocloritos, cloratos, bromatos, iodatos, periodatos, peróxidos inorgânicos, peróxido de hidrogénio, hidroperóxidos, persulfatos, cromatos, molidbatos e permanganatos.

Estes compostos podem ser reduzidos com bissulfito de sódio e as misturas reaccionais lançadas no esgoto com diluição adequada.

Hidretos de Metais

Dos hidretos de metais, muitos reagem violentamente com água, com evolução de hidrogénio que pode formar misturas explosivas com o ar; outros são pirofóricos.

A maior parte do hidretos de metais pode ser destruída por adição de etanol, metanol, álcool *n*-butílico ou álcool *terc*-butílico, depois de suspensos num solvente inerte, como o éter dietílico, tetrahidrofurano ou tolueno.

Metais Alcalinos

Estes metais reagem violentamente com água, com solventes hidroxilados comuns e com hidrocarbonetos halogenados. Por este motivo, os metais alcalinos não podem ser enterrados, embora possam ser incinerados em quantidades até 100 g.

O sódio e o lítio podem ser destruídos com etanol 95%; o potássio, mais reactivo, deve ser destruído com álcool *terc*-butílico.

Produtos Não Identificados

Um produto num recipiente não etiquetado tem de ser classificado numa classe geral antes de ser destruído. Para proceder à respectiva classificação, deve examinar-se o recipiente; a identificação do fornecedor pode dar algumas indicações. O tamanho da embalagem pode indicar se se trata de um produto de uso comum (geralmente fornecido num recipiente grande).

Verificar se o produto é sólido ou líquido, fluido ou viscoso. Com papel de pH, verificar se é ácido ou básico.

Se se tratar de um sólido, verificar se funde ou se decompõe.

Verificar se o produto contém halogéneos, colocando um pequeno pedaço num fio de cobre, queimando e observando a chama: os compostos halogenados conferem à chama uma cor característica.

Testar a solubilidade em água, e, se apropriado, em éter, hidróxido de sódio diluído, ácido clorídrico diluído e ácido sulfúrico concentrado.

Geralmente os dados assim recolhidos permitem a classificação do produto numa classe, embora em certos casos seja necessário efectuar testes adicionais, incluindo determinações espectroscópicas.

Para finalizar, uma advertência: a destruição de resíduos por via química requer os mesmos conhecimentos que os exigidos a um indivíduo capaz de no laboratório efectuar uma síntese química, pelo que esta actividade não pode nunca ser entregue a pessoal sem a formação e experiência adequadas para trabalhar nas maiores condições de segurança.

Informa-se:

Os sócios da Sociedade Portuguesa de Materiais, para efeitos de inscrição nos congressos da Sociedade Portuguesa de Química, consideram-se em igualdade com os sócios desta sociedade.

Convite à Reflexão...

A Ciência na Sociedade

(...) A que tipo de argumento recorrer para justificar a exigência de que a sociedade subsidie o trabalho científico? Por que motivo deverão os governos contribuir financeiramente para conferências científicas, para as universidades, institutos politécnicos e outros estabelecimentos que se ocupam da ciência? (...)

A ciência como actividade justificada pelo valor das aplicações

Encarando-a desta maneira, considera-se benéfica a ciência por ela representar um instrumento capaz de atingir objectivos que, por seu turno, possuem valor intrínseco. Francis Bacon, por exemplo, opinava dever apoiar-se a pesquisa científica por esta se cifrar em descobertas úteis, contribuindo para a melhoria da saúde, da riqueza e do bem-estar geral do país. Tomava-se como certo que tais progressos eram valiosos por si próprios. Era preferível ter uma população saudável do que doente. Para justificar tal afirmativa bastava recuar até um benefício humano último, o da promoção da felicidade e da erradicação do sofrimento.

Neste tipo de argumento para apoio da ciência, os aspectos morais e políticos respeitantes ao valor da pesquisa científica transferem-se desta para a tecnologia que lhe está associada, visto ser nas aplicações práticas que a ciência revela a sua valia para a humanidade. A aceitação ou o repúdio de projectos de investigação científica fundamentam-se nas qualidades morais dos resultados obtidos quando se aplica a concomitante tecnologia. Por vezes, os próprios cientistas argumentam que os estudos científicos são neutros do ponto de vista moral e que os aspectos éticos e políticos só vêm ao de cima quando as descobertas científicas são utilizadas na prática pelos governos ou pela indústria. Ao apresentarem este argumento, eximem à crítica moral a actividade científica e sentem-se autorizados a prosseguir os seus programas de pesquisa mesmo quando pareça evidente que o fruto de tal labor será provavelmente canalizado para fins moralmente odiosos. Assim, por exemplo, poderão alegrar que o estudo de estirpes mutantes de doenças virulentas representa apenas a microbiologia; tal actividade só se transforma

em guerra biológica quando os governos se apropriam dos resultados deste estudo, convertendo-os em produtos bélicos. Mas aqueles que se servem desta linha argumentativa para rejeitar o repúdio à actividade científica terão de admitir que a consistência exige que eles não validem o seu trabalho citando-lhe como provas as consequências benéficas.

A ciência como actividade justificada pelo valor intrínseco

Muitas pessoas acreditam que os progressos no conhecimento da Natureza são intrinsecamente meritórios, sem necessidade de justificativos utilitários. (...)

(...) No entanto, há certa dificuldade em aceitar uma resposta tão simples ao problema da valia da ciência. Com efeito, as sociedades dispõem de recursos limitados para prosseguimento de todas as actividades, sejam elas quais forem, que o Estado se propõe empreender. De uma ou de outra maneira, terão de estabelecer-se prioridades quanto a tais empreendimentos, todos eles susceptíveis de se considerarem como possuidores de algum mérito. (...)

(...) Em todas as sociedades, parece pouco provável que a busca do conhecimento seja objecto de consumo universal quanto à sua categoria de bem prioritário a que tenham de sacrificar-se todas as outras actividades a que também se atribui valor. (...)

(...) Dir-se-á que o princípio de que o conhecimento científico é intrinsecamente valioso não serve de fundamento básico justificativo da investigação científica.

Mas há um outro género de mérito fundamental ou intrínseco a procurar no estudo científico: este levar-se-ia a efeito pela beleza e pelo valor estético dos seus produtos. Os cosmólogos e os físicos fundamentais referiram-se frequentemente à ciência como a uma espécie de arte. Supõe-se que a ciência proporciona certos prazeres que resultam da prática das formas artísticas mais abstractas ou formais, tal como a música. Deste modo, é de esperar que uma sociedade apoie a física fundamental, a cosmologia matemática e outras actividades semelhantes apenas pelo mesmo tipo de razões que se alegarão a favor da música, da literatura, etc.

E o justificativo de tal reivindicação encontrar-se-á no princípio de que uma sociedade é melhor quando apoia o que se revela intrinsecamente bom.

Ron Harré, «As Filosofias da Ciência»

3

Li
6,941

LÍTIO, de *lithos*, que significa pedra; descoberto em 1817; é o mais leve de todos os elementos sólidos. É armazenado em óleos inertes; forma um óxido negro quando exposto ao ar. É usado em cerâmica, ligas, na bomba-H e no tratamento de artrites e depressões nervosas.

4

Be
9,012

BERÍLIO, do mineral berilo, onde foi encontrado em 1798. Este elemento produz ligas extremamente elásticas, daí o seu uso no fabrico de molas e outras peças. Devido ao seu elevado ponto de fusão ($t_f = 1285^\circ\text{C}$) usa-se também no fabrico das pontas cónicas dos foguetes.

5

B
10,81

BORO, de borax; descoberto em 1808. O boro, não metal, é mais conhecido na forma de borax (borato de sódio) e de ácido bórico — o único ácido que é bom para os olhos. Cerca de um milhão de toneladas de boro é usado na indústria por ano. Na agricultura, serve simultaneamente de alimento para plantas e de destruidor de ervas daninhas.

Opinião

AINDA SOBRE AS ESTRUTURAS DE PODER NA UNIVERSIDADE E NOS INSTITUTOS DE INVESTIGAÇÃO

No número anterior abordámos o problema da desertificação dos quadros médios, em pelo menos alguns sectores universitários, como estratégia para resolver os conflitos resultantes do crescimento desses sectores. Neste número analisaremos sumariamente as estruturas de Poder.

É de algum modo curioso e aparentemente contraditório, o facto de ter sido o Estatuto da Carreira Docente, que proporcionou as condições para este esvaziamento do Poder dos quadros intermédios, que agora se está a verificar. Com efeito ao promover todos os agregados a Catedráticos e os doutorados a Professor Associado, conseguiu-se o apoio destes ao estatuto, mas não se acautelou para as novas gerações. É que muitos dos promovidos não tomaram a promoção como um acto de "rejuvenescimento dos quadros", mas sim um meio de chegar ao cimo para manter tudo como dantes.

O Poder nas estruturas tipo «Instituto de Investigação»

Um Instituto de Investigação forma-se geralmente por questões conjunturais de massa crítica de investigadores num dado domínio, ou por necessidade sentida pelo Governo, para responder a solicitações de mercado.

Numa estrutura deste tipo, da qual os Centros do INIC são um exemplo, existem os chefes de grupo históricos, aos quais se associam por vezes um ou outro arrivista. Esta estrutura funciona eficientemente enquanto os seus responsáveis estão numa fase de crescimento e afirmação científica. Permite o espírito de grupo, e a renovação com a entrada de Jovens investigadores que aí iniciam a carreira. O drama destas estruturas vem alguns anos depois. Por exemplo pode acontecer que os Jovens iniciados de então tenham adquirido uma projecção científica, e inclusive, tenha ascendido na carreira Universitária a um ponto tal, que não seja mais possível uma relação patrão-empregado, ou para não ser tão radical, "leader-leaderado". Por outras palavras, os mais novos por muito que façam na sua carreira, serão sempre segundos. Pior, não terão muitas vezes sequer espaço para se afirmarem e desenvolverem, e aí sim, o País fica prejudicado. De qualquer modo são quase sempre inevitáveis as lutas de poder porque raramente existem saídas laterais para os Jovens em afirmação.

O Poder nas estruturas Universitárias

A outra estrutura é a da Universidade. Se o Jovem se doutora é um doutorado como os outros. Se chegou por exemplo a Prof. Auxiliar fica em pé de igualdade com os outros Auxiliares, mesmo que tenham sido "chefes" dele. Pode concorrer com o seu curriculum. Pode até ultrapassar o seu antigo super-visor, se tiver capacidades para isso.

Neste ponto a Universidade tem de ser flexível e haver mobilidade de pessoas, para que se possam criar as estruturas que permitam à nova geração trabalhar. Senão caímos na mesma. Se os "donos" dos Laboratórios "são sempre os mesmos", os novos ou andam à caridade ou têm de trabalhar por conta de outrém.

Mas de facto as Universidades são mais flexíveis, com eleições e mudanças dos cargos directivos, Conselho Científico, etc... e permitem uma maior margem de manobra aos "Jovens lobos".

Dentro do espírito que um Professor tem direito a investigar na sua Universidade, as hipóteses de saídas laterais são maiores, com a diminuição de tensões nos grupos.

Conclusão

Nesta breve análise parece ser de concluir, que as estruturas tipo Centro envelhecem depressa. Que as estruturas tipo Universidade havendo algum espaço de manobra para os Jovens doutores, e as verbas mínimas para crescer um pouco, pelo menos na percentagem dos doutores que se formam, (até o sistema estabilizar), são uma solução que permite retirar o melhor aproveitamento da investigação e do ensino que é isso que o País precisa; não de manter as posições de Poder de quem as alcançou.

Talvez para evitar estes mal entendidos que em alguns Países, um doutorando não pode fazer o seu doutoramento na Universidade onde se licenciou; e um Doutor não pode ser Professor no local onde se doutorou. É o que se chama pôr as "barbas de molho". Está visto que isso é impraticável num País macrocéfalo como o nosso, mas serve para demonstrar que há muito tempo, outra gente, pensou nisto que agora vos transmitimos. E tomaram medidas.

ÍNDICE

CONSELHO CONSULTIVO:

A. Trigo de Abreu, J. Ferreira de Almeida, M. Pinto Barbosa, M. Villaverde Cabral, Jorge G. Calado, João Caraça, João Cravinho, Victor Crespo, L. Veiga da Cunha, J. Dias de Deus, J. Mariano, Francisco Sagasti, Fernando Gil, M. Goldsmith, Jaime Reis, Mário Ruivo, J. J. Salomon, Boaventura Sousa Santos, J. J. R. Frausto da Silva, Federico Mayor Zaragoza.

DESENHADOR: Renato Abreu

DISTRIBUIDOR: Midesa

ASSINATURA:

1000\$00 (3 números) Portugal
Continente e Ilhas

1300\$00 " Europa

1500\$00 " Resto do
Mundo

Depósito Legal N.º 15386/87

ISSN 0870-7642

PRODUÇÃO GRÁFICA:

MFCR — Sociedade de Estudos e
Publicações, Lda.

Av. de Roma, N.º 93 — Cv Esq.
1700 Lisboa

TIRAGEM: 3000 Exemplares

NÚMERO AVULSO: 400\$00

ENTIDADES QUE SUBSIDIA- RAM A PUBLICAÇÃO DESTA NÚMERO

Junta Nacional de Investigação
Científica e Tecnológica (JNICT)
Fundação Calouste Gulbenkian
(Catálogo de cartoons)

EDITORIAL

3

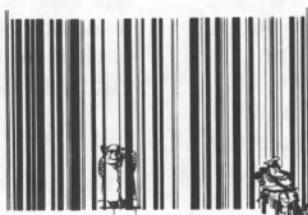
ARTIGOS

4

- A CIÊNCIA NA ARENA POLÍTICA
JEAN-JACQUES SALOMON 4
- A PLASTICIDADE INOVADORA
DA COMUNIDADE CIENTÍFICA
PÚBLICA (CCP)
PIERRE FAYARD 14
- A AMERICAN CHEMICAL
SOCIETY VERSUS A ADMINISTRAÇÃO
DOS EUA: O CASO DA CHUVA AMARELA
BELARMINO BARATA 20
- ÍNDICES DE INVESTIMENTO
EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
J. CARAÇA
F. GOMES 22

NOTAS E DOCUMENTOS

- Portugal, Ciência e Tecnologia. Um debate da ACTD 32
- A História de uma lei 40
- Recomendações da UNESCO
sobre o estatuto dos investigadores científicos 44
- Federação Mundial dos Trabalhadores Científicos
Declaração dos direitos dos trabalhadores científicos 50
- OS CIENTISTAS E O PODER.
CATÁLOGO DE CARTOONS 54



Cartoon de Maia, 1.º prémio do
concurso "A Ciência e o Poder".

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares ^a

Abril de 1989

- 4-7 Hull (G-B) RSC Annual Chemical Congress
- 3-7 Gaithersburg (USA) 6th International Conference on High Temperatures: Chemistry of Inorganic Materials
- 21-23 Erlangen (RFA) Europeam Symposium on the Application of Computers in Chemical Engineering

Maiο de 1989

- 17-27 Algarve (P) Advanced Study Institute on Carbon Fibers and Filaments
- 29-1 Florença (I) 7th International Conference on «Prostaglandins and Related Compounds»

Junho de 1989

- 5-9 Karlsruhe (RFA) 2nd International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology
- 5-9 Strasbourg (F) 9th International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes
- 6-9 Birmingham (G-B) Eurochem'89 International Chemical and Process Engineering, Show and Conference
- 6-9 Angers (F) International Congress Chevreul on Study of Fats
- 19-22 Oslo (N) 6th International Symposium Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries
- 21-23 Avila III Jornadas de Química Orgânica
- 26-28 Seoul (C) International Symposium on Molecular Design of Funcional Polymers

Julho de 1989

- 2-7 Queensland (Austrália) 27th International Conference on Coordination Chemistry
- 3-7 Tallinn (URSS) 11th International Conference on Phosphorus Chemistry
- 10-14 Amsterdam (H) 8th International Zeolite Conference
- 12-14 Madrid (E) I Jornadas Ibéricas de Plantas Medicinales, Aromaticas y de Aceites Essenciales
- 17-20 Praga (Ch) 32nd Microsymposium on Macromolecules «Polymer Blends»
- 17-22 New York (USA) 2nd International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-2)
- 18-20 Bruxelas (B) 5th International Symposium on the Effect on Tin Upon Malignant Cell Growth

- 23-28 Bruxelas (B) 6th International Conference on the Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead
- 24-28 Massachusetts (USA) 4th International Conference on Bioinorganic Chemistry
- 25-27 Oxford (G-B) 11th International Symposium: Synthesis in Organic Chemistry
- 30-5/8 Cambridge (G-B) SAC 89 International Conference on Analytical Chemistry

Agosto 1989

- 2-7 Estocolmo (S) 32nd International Congress of Pure and Applied Chemistry
- 6-11 Jerusalém (Israel) 20th International Conference on Solution Chemistry
- 9-17 Lund (Suécia) 35th IUPAC General Assembly
- 13-17 Jerusalém (Israel) 12th International Congress of Heterocyclic Chemistry
- 20-25 Tonaka (J) 6th International Symposium on Novel Aromatic Compounds
- 20-25 Waterloo (Canadá) 10th International Conference on Chemical Education
- 25-28 Pequim (China) International Conference on Calorimetry and Chemical Thermodynamics
- 26-31 Viena (Áustria) Euroanalysis VII European Conference on Analytical Chemistry
- 28-1/9 Wiesbaden (RFA) 11th International Symposium on Microchemical Techniques
- 27-1/9 Pádua (I) 2nd European Symposium on Organic Reactivity

Setembro de 1989

- 3-8 Leicester (G-B) 9th European Symposium on Fluorine Chemistry
- 3-8 Belgrado (Jugoslávia) ESOC VI 6th European Symposium on Organic Chemistry
- 4-8 Budapeste (Hungria) International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect
- 4-8 Pugnochiuso (I) 9th International Symposium on Plasma Chemistry

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

17-22 Kyoto (J) 40th International Society of Electrochemistry Meeting

18-22 Novosibirsk (URSS) International Conference on Nitroxide Radicals

Outubro de 1989

2-6 Utreque (Holanda) 9th European Congress on Corrosion

3-6 Mulhouse (França) Congress International sur la Chimie Organique du Bromet et ses Applications

6-7 Viena (Áustria) 2nd International Symposium on Philosophy and History of Analytical Chemistry and their Consequences

9-13 Lisboa (P) 5th European Conference Biomass for Energy & Industry

9-14 Dusseldorf (RFA) Interkama 89: 11th International Congress with Exhibition for Instrumentation and Automation

11-17 Pequim (China) Achemasia'89

Novembro de 1989

8-10 Lisboa (P) Ensino Superior de Química em Línguas Internacionais de Origem Latina

Fevereiro de 1990

4-9 New Delhi (Índia) 17th International Symposium on the Chemistry of Natural Products

Mai de 1990

6-9 Alicante (E) 2nd International Symposium on Characterization of Porous Solids

Julho de 1990

1-1 Tubingen (RFA) International Conference on Synthetic Metals'90

8-14 Copenhagen (D) 5th European Congress of Biotechnology

23-27 Helsinquia (Finlândia) 8th International Conference on Organic Synthesis

Agosto de 1990

? Yokohoma (J) 15th International Carbohydrate Symposium

5-11 Hamburgo (RFA) 7th IUPAC Congress on Pesticide Chemistry

6-10 Haifa (Israel) 10th International Conference on Physical Organic Chemistry

26-31 Viena (A) Euroanalysis VII
7th European Conference on Analytical Chemistry

Fevereiro de 1991

10-15 Melbourne (Austrália) International Conference Polymer 91

Junho de 1991

16-21 Karlsruhe (RFA) World Congress IV on Chemical Engineering

Agosto de 1991

1-1 Bochum (RFA) 13th International Fluor-Symposium

SPQ — QUOTAS

Sócio Efectivo	2 000\$00
Estudante	650\$00

BOLETIM

Assinatura (4 números)	1 500\$00 (no país)
	US\$35 (no estrangeiro)
Número avulso.....	330\$00
	(+ 150\$00 de porte de correio)

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

Para as suas inserções publicitárias escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º - 1000 Lisboa ou telefone para 73 46 37 (Cristina Silva Macário)

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

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

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

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

Capa 3 (a duas cores)

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

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

Análise de Manuais Escolares	9
Coeficientes de Actividade	15
Electrocatálise	19
Separação de Hidrocarbonetos	23
Um Curso Prático de Cinética Química (parte 2)	25
Anestésicos	29
O Yoga e a Psiconeuroimunologia.....	33