

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • Nº 43 (Série II) • Março 1991



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente – **A. Romão Dias**
 Vice-Presidente – **J. Luís Figueiredo**
 Secretário-Geral – **José Artur Martinho Simões**
 Secretários-Gerais Adjuntos
 – **Rita Delgado e Mariana Pereira**
 Tesoureiro – **Anabela Fernandes**

Conselho Fiscal

Presidente – **António Pires de Matos**
 Vice-Presidente – **Maria Luísa Leitão**
 Relator – **João Paulo Leal**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente – **Maria Alzira Almoester Ferreira**
 1.º Secretário – **Fernanda Madalena Abreu Costa**
 2.º Secretário – **Maria das Dores Ribeiro da Silva**

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

Presidente – **José Luís Figueiredo**
 Secretário – **Manuel Ribeiro da Silva**
 Vogal – **José Luís Costa Lima**

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. Gerales**
 Vogal – **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

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

EXECUÇÃO GRÁFICA – FNAC Gráfica, S.A.
 Av. dos Cavaleiros, Lote 1 - Portela da Ajuda – 1495 Lisboa
 Telef. 417 13 30 / 31 / 32 / 33 • Telefax 417 13 34

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. 793 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)
 António Manuel Nunes dos Santos (Univ. Nova Lisboa)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

CRISTINA SILVA MACÁRIO
 Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4.º
 1000 LISBOA – Tel. 793 46 37

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

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 43 (Série II) • Março 1991

SUMÁRIO

- Informações, actualidade 3
- Num Universo Aberto e Dinâmico, *A. M. Amorim da Costa* 7
- Sobre a Extracção com Solventes em Hidrometalurgia, *A. P. Paiva, J. Cardoso Pereira e L. M. Abrantes* 13
- Reacexp: um Sistema Pericial para a Selecção de Reactores Químicos, *Pedro Saraiva* 21
- Um Curso Prático de Cinética Química – 4. Funções termodinâmicas de transferência: efeito de solvente, *Lídia M. P. C. Albuquerque, Ana M. N. Simões e Raquel M. C. Gonçalves* 27
- Influência do Método de Extracção de Lípidos na Composição em Ácidos Gordos em Fungos Filamentosos, *Ana M. A. B. C. Ferrão e Maria de Lourdes Q. C. Pequeno* 31
- A Regulamentação de COSHH de 1988 – Um passo na direcção certa, *Michael J. Smith e Carlos J. R. Silva* 37
- À volta da Borracha, *António J. Valverde* 41
- Homenagem ao Prof. Carlos Ferreira de Miranda, *Manuela Motta* 43
- 22ª Olimpíada Internacional de Química – Paris, 1989, *Mariana P. Pereira e Maria Manuela M. Gomes* 45
- Congressos e Conferências, *Maria João Marcelo Curto* 49

BIBLIOTECA DE PROGRAMAS

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

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

PROGRAMAS DISPONÍVEIS:

- 1 – Simulação de uma Curva de Titulação
Ácido Fraco – Base Forte
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1985, **22**, 67)
- 2 – Determinação Computacional da Temperatura Crítica Superior de Solução de uma Mistura Líquida Binária
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1988, **34**, 19)
- 3 – Determinação Computacional de Funções Termodinâmicas de Activação a partir da Equação de Everett e Wynne-Jones
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím. 1988, **34**, 19)
- 4 – Um Programa de Cálculo do Modelo de Hückel em Microcomputador
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1986, **33**, 26;
dispomos de versões para os micro Apple IIe e Apple IIc e encontra-se já em preparação uma versão destinada a ser utilizada com MS-DOS)
- 5 – Partícula na Caixa
(descrição no Bol Soc. Port. Quím., 1990, **41**, 23;
dispomos de uma versão para os micro Apple II e Apple IIC, com instruções de utilização)

Informações, actualidade *

Novos Materiais

No domínio do material electrónico, os compostos orgânicos tiveram até agora um papel «passivo». O elemento activo – o semiconductor – teve sempre uma origem inorgânica (Si, GaAs, InP, CdS). Desde há alguns anos que os investigadores procuram estudar e tornar rentáveis as propriedades condutoras de materiais orgânicos como polímeros conjugados, nomeadamente o poliacetileno e o politiofeno. O elevado grau de imperfeição e a grande quantidade de impurezas nas estruturas destes compostos limitavam, por exemplo, o valor da mobilidade dos portadores de carga – característica essencial do semiconductor – a um valor da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (o mesmo valor do silício monocristalino é superior a 10^2).

Um passo muito importante acaba de ser dado no Laboratório de Materiais Moleculares do C.N.R.S. em Thiais onde a equipa de F. Garnier propôs uma nova classe de materiais orgânicos semicondutores – os oligómeros conjugados – cujas características semicondutoras se assemelham às do silício amorfo.

A origem dos fenómenos de semicondução neste novo tipo de materiais «moleculares» está ainda por formular. O interesse prático reside no facto das propriedades electrónicas destes compostos orgânicos poderem ser «escolhidas» através de modificações na estrutura química das moléculas que os compõem.

Adaptado de «La Recherche», Jan. 1991

Suprimindo a imunidade

Os agentes imunossupressores ligam-se a moléculas alvo (chamadas imunofilinas) dentro das células e continuam depois a inibir a acção de percursos bioquímicos intracelulares. Parecem estar envolvidos nestas funções de ligação e efectora diferentes tipos de imunossupressores.

Bierer *et al.* prepararam recentemente uma molécula sintética de geometria semelhante à do elemento estrutural comum de dois imunossupressores – FK506 e rapamicina. Sabe-se que estes agentes ligam-se e inactivam a mesma imunofilina, pelo que divergem funcionalmente e inibem componentes diferentes da resposta imunitária normal, em cascata, das células T.

O composto sintético por seu turno liga-se à imunofilina com alta afinidade, inibindo a sua actividade enzimática parcialmente sem contudo afectar os processos celulares normais

que são tipicamente bloqueados pelo FK506 ou pela rapamicina.

Quando o domínio effector destas moléculas for identificado será possível então conceber e projectar novos e potentes imunossupressores nos quais se combinem domínios effectores e de ligação únicos neste tipo de compostos.

Adaptado de «Science», Out. 1990

O alumínio e a doença de Alzheimer

A doença de Alzheimer consiste na desordem progressiva da função cognitiva e intelectual com início insidioso e de difícil diagnóstico durante a vida do doente. Esta doença é normalmente confirmada *post mortem* aplicando-se técnicas histológicas ao tecido cerebral.

As modificações observadas no tecido nervoso do cérebro levaram investigadores a procurar alterações nos níveis dos neurotransmissores cerebrais nas pessoas afectadas pela doença. O alumínio é normalmente encarado como uma neurotoxina. Em particular, o envolvimento do alumínio na «demência de diálise» tem sido amplamente investigado. Em meados da década de 70 várias unidades de tratamento renal referiram que alguns dos pacientes sujeitos a diálise, durante longo tempo, desenvolveram uma progressiva desordem neurológica fatal. Este facto foi relacionado com a acumulação crescente de alumínio em todos os tecidos do corpo incluindo os do cérebro. O tratamento dos dialisados para extrair alumínio reduziu a incidência do problema.

Embora se considere o alumínio responsável pela demência de diálise, ainda não se chegou a acordo sobre a sua ligação com a doença de Alzheimer. Verifica-se, no entanto, a existência de elevados níveis de alumínio no tecido cerebral dos doentes de Alzheimer. A acumulação de alumínio também ocorre em células de indivíduos normalmente envelhecidos e é sugerido que à medida que o cérebro envelhece há uma diminuição do controlo homeostático no ser humano conduzindo à entrada e acumulação de agentes tóxicos tais como o alumínio. Uma tal acumulação poderá originar a doença ou aumentar a susceptibilidade do indivíduo a um dano bioquímico ulterior aumentando, assim, a possibilidade de desenvolver a doença.

Estudos efectuados levam a concluir que o alumínio está longe de ser inócuo e reforçam o seu envolvimento na doença

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

de Alzheimer, sublinhando um possível mecanismo para inibição enzimática e clarificando a importância de especiação do alumínio no plasma sanguíneo no sentido de estabelecer um mecanismo para a acumulação do alumínio nos cérebros dos portadores da doença de Alzheimer.

Adaptado de «Chemistry in Britain», 26, Dezembro 1990

O Metabolito da Cocaína

Os utilizadores de cocaína sabem que quando bebem álcool e depois inalam coca conseguem obter um efeito muito mais pronunciado do que usando coca isoladamente. A ciência tem agora uma pista acerca das razões para este facto – e as implicações podem ser fatais!

Um grupo de investigadores de Miami descobriu que na presença de álcool os enzimas do fígado convertem a cocaína num potente metabolito denominado cocaetilenó. Há já uma década que este composto foi identificado na urina dos consumidores de álcool e cocaína mas a sua função não era claramente reconhecida. o grupo de Miami constatou que esta substância é tão potente como a cocaína no bloqueio do fornecimento da dopamina (um neurotransmissor) às sinapses, sendo esta actividade química que se crê responsável pelas sensações «agradáveis» produzidas pelo consumo da cocaína, conduzindo o seu reforço ao desenvolvimento da habituação.

Por outro lado, o cocaetilenó é 40 vezes menos potente que a própria cocaína relativamente ao bloqueio da serotina, um outro neurotransmissor que, pensa-se contraria o reforço acima mencionado. O resultado, de acordo com os últimos estudos efectuados, é que o cocaetilenó produz um efeito mais agradável que a própria cocaína.

O grupo analisou amostras de 124 pessoas que morreram após a ingestão de coca de álcool e descobriu que em todos os casos nos quais o nível de álcool e droga no sangue era pelo menos moderado aquando da sua morte a quantidade de cocaetilenó era apreciável.

Estas descobertas sugerem que este composto é de facto perigoso e um estudo epidemiológico mostrou que a combinação álcool-cocaína é 21 vezes mais mortal que a droga isoladamente para indivíduos com afecções coronárias. Um estudo conduzido com ratos mostrou ainda que o cocaetilenó é duas vezes mais mortal para aqueles animais do que a cocaína, mas os investigadores dizem que ainda é cedo para se avaliar de forma definitiva os efeitos da combinação cocaína-cocaetilenó.

Adaptado de «Science», Nov. 1990

Protão e Antiprotão

Uma partícula e a sua antipartícula são quase idênticas, diferindo apenas na carga eléctrica que é oposta. As suas massas devem por isso ser iguais. Mas até que ponto?

Uma experiência de elevada precisão conduzida pelo C.E.R.N., mostrou que elas são iguais a menos de 4×10^{-8} (G. Gabrielse e col., Phys. Rev. Lett., 65, 1317 (1990)).

As anteriores experiências que comparavam aqueles valores eram cerca de mil vezes menos precisas.

A questão torna-se importante já que a igualdade das massas

é uma consequência de uma lei de invariância geral da física. No entanto, a precisão dos resultados poderá pô-la em causa. Os investigadores do C.E.R.N. usaram neste trabalho o método de H. Delmelt – Prémio Nobel da Física 1989 – para a captura de protões e defendem que em futuras repetições da experiência os resultados serão ainda de maior precisão. E serão estes que, talvez, tragam surpresas!

Adaptado de «La Recherche», Jan. 1991

Supercondutores

Nos materiais supercondutores, cuja descoberta remonta há 4 anos, os cupratos de tálio ocupam lugar de relevo pois permitem atingir uma temperatura crítica elevada – 125 K – a mais elevada de sempre até ao recente anúncio da Hitachi relativo a um material supercondutor funcional a 130 K.

Estudos recentes sobre a síntese destes materiais realizados no Laboratório de Cristalografia e Ciências dos Materiais de Caen (C.N.R.S.), permitiram eliminar alguns inconvenientes que surgiram quando compostos de tálio eram sujeitos a condições de síntese delicada.

O método usado, da responsabilidade de B. Raveau, recorre aos complexos mecanismos de oxi-redução de Cu(II)/Cu(III) e Tl(III) / Tl(I) e consiste em otimizar a densidade dos portadores positivos que condicionam o valor da temperatura crítica.

Assim, por exemplo, o composto $Tl_2Ba_2CuO_6$ que era objecto de grande controvérsia já que era por uns considerado como não supercondutor, enquanto outros lhe atribuíam propriedades supercondutoras com temperaturas críticas variando de 40 a 90 K, pode agora ser obtido em grandes quantidades e de forma absolutamente reprodutível com uma temperatura crítica de 92 K (C. Martin e col., Phys. Chem., 168, 8 (1990)).

Adaptado de «La Recherche», Jan. 1991.

Assembleia Geral da I.U.P.A.C. 1991

De acordo com as resoluções tomadas em Lund aquando da reunião do Conselho, a 36.^a Assembleia Geral da I.U.P.A.C. realizar-se-á na Universidade de Hamburgo entre 7 e 15 de Agosto de 1991. O padrão da Assembleia será o mesmo que anteriormente, com as Comissões e os Comitês a reunirem entre 7 e 13 de Agosto, o Bureau a 12 e 13 e o Conselho a 14 e 15 do mesmo mês. O 33.^o Congresso da I.U.P.A.C. seguir-se-á em Budapeste de 17 a 22 de Agosto. Este Congresso, organizado pela Academia de Ciências da Hungria, terá 7 secções: 1) Perspectivas em Química Analítica; 2) Química Inorgânica e Química-Física; 3) Electroquímica e Electroanálise; 4) Química e Bioquímica de compostos orgânicos biologicamente activos; 5) Biotecnologia; 6) Química de gorduras; e 7) Química polimérica.

A Assembleia Geral de 1993 terá lugar em Lisboa no Campus Universitário, sendo as datas previstas também de 7 a 15 de Agosto. O Congresso da I.U.P.A.C de 1993 será, em princípio, em Pequim, embora ainda não haja datas definitivas.

Convém esclarecer que as Assembleias Gerais são os encontros de trabalho da I.U.P.A.C., em que Comissões, Comitês, Divisões, Secções, etc., se reúnem para definir estratégias, e

têm lugar bienalmente. Os Congressos, por seu turno, são encontros abertos para a apresentação de trabalhos científicos não estando necessariamente ligados com o programa corrente da I.U.P.A.C. Qualquer um deles é organizado por um país membro da I.U.P.A.C. em colaboração com o Bureau.

«Semana da Química 1992»

Recebemos do Dr. Paolo Manzelli, do Laboratório de Investigação Educativa da Universidade de Florença informação de que este laboratório, juntamente com o grupo de Didáctica de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Roma e a Sociedade Internacional de Comunicação («I.C.S.» - Roma), se propõem organizar um grupo de pesquisa nacional no sentido de realizar uma manifestação do tipo «Dia da Química» em 1991, em Roma e integrar-se numa manifestação internacional de carácter mais vasto do tipo «Semana da Química», a realizar em 1992 com a colaboração de Associações e Indústrias Químicas de diversos países. Estas iniciativas que têm vindo a ser organizadas em vários países, particularmente anglófonos (Reino Unido, E.U.A., Austrália, entre outros), visam, para além do debate sobre temas relacionados com o avanço dos estudos em Química, serem grandes Festivais ou Mostras onde se apresentam novos instrumentos de didáctica interactiva, muitas vezes de modo divertido, ligados ao desenvolvimento das modernas tecnologias didácticas (computadores, audio-visuais, instrumentos de laboratório, técnicas de ensino à distância, etc.).

Este grupo de investigadores pretende despertar o interesse para a grande manifestação de 1992 junto das Sociedades Químicas e entidades ligadas à Química (a Royal Society of Chemistry já se declarou disponível para colaborar) e nesse sentido pedem a quem esteja interessado em fazer parte activa do grupo promotor ou apenas desejar mais informações, que entre em contacto com o Dr. Paolo Manzelli e a Dr.^a Maria Grazia Costa, Laboratório di Ricerca Educativa, Dipartimento di Chimica, via Maragliano 77-50144 Firenze, Italia; tel.: 055/332549; Fax: 055/354845.

«International Prize for a Creative Future»

O Comité Internacional para a Promoção de Investigação Educacional Avançada, conhecido por Comité CAPIRE, tem como objectivo principal estimular os aspectos teóricos e práticos da aprendizagem criativa e implementá-los no âmbito de políticas inovadoras dos sistemas educacionais. Com esse fim o Comité estabeleceu o Prémio Internacional para um Futuro Criativo, a atribuir bianualmente. A sessão de 1990 decorreu em Florença, à data a Capital Cultural da Europa, estando o próximo encontro do Prémio CAPIRE previsto para Madrid, em 1992, quando esta cidade for a Capital Europeia da Cultura.

Os prémios serão concedidos em qualquer uma das seguintes áreas:

- a) Trabalhos teóricos sobre aprendizagem criativa;
- b) Experiências e tecnologia para inovação educacional;
- c) Jornalismo científico e popularização;
- d) Iniciativas e mostras de educação interactiva.

O *prémio* pode ser partilhado por mais de uma pessoa em cada categoria e consiste numa *placa de ouro* e um *certificado*. Os participantes devem submeter os seus trabalhos em formato audiovisual (Vídeo VHS - sistema PAL).

Os vencedores terão oportunidade de submeter as suas propostas inovadoras para serem consideradas em projectos de investigação e desenvolvimento futuros. O Comité CAPIRE ajudá-los-á a obter subsídios e apoios.

O Comité Internacional CAPIRE convida Universidades, Associações Culturais, Educacionais e Profissionais, Indústrias, Empresas Comerciais e Individuais a nomear candidatos adequados a este tipo de concurso. As nomeações para cada categoria devem incluir uma carta dactilografada, assinada, indicando o nome da pessoa e a morada, bem como as razões da proposta. *O prazo limite para as nomeações é Outubro de 1991*. Os nomes dos vencedores serão conhecidos em Janeiro de 1992.

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Em Coimbra, no dia 12 de Março de 1991
foram eleitos, em Assembleia Geral,
os novos **Corpos Gerentes Nacionais**
para o triénio 1991-1993.

A Direcção do Boletim SPQ a todos deseja êxito
no exercício das suas funções.

MEIO SÉCULO DE QUÍMICA NO PORTO
na Jubilação do Prof. João L.L.C. de O. Cabral

11 e 12 de Julho de 1991

PROGRAMA

11 Julho: 11h Última Lição
13h Almoço
16h-19h Simpósio Científico

12 Julho: 9h30-11h Simpósio sobre a Química
na Indústria Portuguesa e
Sessão de Posters

11h-13h Mesa Redonda: a Química,
a Universidade, a Indústria
e o País.

Organização do Grupo de Química da Faculdade de Ciências do Porto.
Praça Gomes Teixeira
4000 PORTO
Tel. 02-31 02 90
Telex: 28109 FCUP P
Fax: 02-200 86 28

**Convidam-se todos os alunos, antigos alunos, colaboradores e amigos
do Prof. Cabral a manifestar o seu interesse através
de uma pré-inscrição informal onde seja indicado o endereço
para envio da 2ª circular em Abril/Maio.**

Num Universo Aberto e Dinâmico

A. M. Amorim da Costa ^a

A singularidade dos processos irreversíveis

A natureza aleatória inerente aos fenómenos do mundo quântico, e o tratamento estatístico que implica confere a tais fenómenos um carácter de imanente irreversibilidade. Esta é uma propriedade física objectiva dos sistemas aleatórios, e não mera degradação de informação disponível para o observador, mercê da complexidade crescente do sistema exibindo comportamento aleatório, como o pretende a chamada interpretação subjectivista da irreversibilidade. E uma irreversibilidade intrínseca aos processos e não mera irreversibilidade «epistemológica». O carácter aleatório do fenómeno quântico implica necessariamente a sua irreversibilidade objectiva.

O universo estático da mecânica clássica de Newton era susceptível de uma descrição fundamental precisa em termos de trajectórias deterministas. Bastaria conhecer a lei geral da trajectória que determina a passagem do sistema entre dois estados instantâneos sucessivos, quaisquer que sejam, e o conhecimento de um determinado estado instantâneo do sistema, a partir do qual a aplicação daquela lei permitirá o cálculo da trajectória, de estado em estado, tanto para o passado como para o futuro. A lei da dinâmica de Newton é uma lei *reversível*: descreve com a mesma precisão a passagem de um estado para o imediatamente precedente como para o imediatamente seguinte. A situação é diferente no universo aberto e dinâmico da mecânica quântica confrontada com o acaso que informa o próprio interior da matéria [1]. Substituindo a noção de trajectória por uma função de onda para descrever o movimento das partículas quânticas, em termos de probabilidade, a mecânica quântica não teve quaisquer problemas com a afirmação da reversibilidade do movimento assim descrito; tal como na mecânica clássica, também aqui o presente implica, o futuro e o passado. Mas cedo deparou com o problema da irreversibilidade do crescimento do caos molecular, o crescimento entrópico associado aos processos a que se chega por flutuações onde a actividade produz a novidade e a evolução é criação e destruição, nascimento e morte, em inovação para um mundo de que se não pode regressar pelo mesmo caminho. No equilíbrio, ou próximo dele, os sistemas formados por processos determinados evolutivamente por flutuações são também eles estáveis; porém, para além do limiar dessa estabilidade, são susceptíveis de comportamentos qualitativamente diversos, dependentes de transformações dissipativas que neles possam ter ocorrido e condicionados pelo próprio passado do sistema. Consequentemente, o estado de equilíbrio ou esta-

cionário em que se encontram não é um estado puramente instantâneo, implicando, sim, as bifurcações sucessivas que tenha atravessado, onde o determinismo dinâmico dá lugar à dialéctica complexa entre acaso e necessidade. Impõe-se, então, descrever não só o estado de equilíbrio ou o estado estacionário em que o sistema se encontra, como também a evolução do mesmo para esse estado.

O estado de equilíbrio termodinâmico é atingido quando se verifica a chamada distribuição de Boltzmann-Maxwell, traduzida por uma «curva em sino» que, nos trabalhos de Laplace, Gauss e Quételet, é tratada como sendo a própria expressão do acaso. A descrição da evolução física do sistema para o estado de equilíbrio depara com a análise do próprio mecanismo molecular, e com ele a evolução da entropia do sistema que por sua própria natureza, não se pode processar ao nível de trajectórias individuais das moléculas, mas tão somente ao nível duma *população de moléculas*, tratada estatisticamente por uma função de distribuição média. Neste tratamento estatístico se empenhou, em particular, Boltzmann, analisando o movimento contínuo das partículas, consideradas como independentes, e as colisões entre elas. No seu estudo, Boltzmann mostrou que a grandeza $H = \int f(v,t) \log f(v,t) dv$, onde $f(v,t)$ é a função que descreve o efeito das colisões das partículas na sua posição e velocidade de equilíbrio, não podia senão *diminuir* no decurso do tempo até atingir um mínimo no instante em que $f(v,t)$ corresponde à distribuição de Maxwell-Boltzmann de equilíbrio. Essa grandeza tornava-se assim a chave do estudo da evolução molecular e da interpretação microscópica da variação da entropia. Tal grandeza constitui o que se pode chamar um *atraente universal*: dependente apenas da função de distribuição das velocidades, o seu conhecimento permite saber como o sistema se afastou do estado atraente, o estado de equilíbrio.

Relacionando-a com a entropia do sistema, isto é, com o seu grau de desordem molecular, Boltzmann definiu $S = -K H$, onde K é a constante universal de Boltzmann.

Do ponto de vista conceptual, o tratamento de Boltzmann leva à clara distinção entre fenómenos reversíveis e fenómenos irreversíveis: na evolução dos sistemas moleculares, o movimento contínuo das partículas consideradas como independentes é um processo reversível, enquanto que as colisões entre partículas é um processo irreversível.

Aleatório em si mesmo, dado a caos molecular em que se

^a Departamento de Química, Universidade
3000 Coimbra - Portugal

gera, o processo de colisões pressupõe que antes de cada colisão as diferentes moléculas têm comportamentos independentes uns dos outros; conseqüentemente, tal processo não pode ser reversível já que a sua inversão só seria possível em termos de um sistema altamente organizado, de comportamento totalmente pré-determinado, com a absoluta negação de toda a independência do comportamento molecular antes de cada colisão, isto é, com absoluta negação do próprio carácter aleatório do processo. A natureza estatística de um qualquer processo é de todo incompatível com a sua reversibilidade.

Dizer que na evolução de um sistema para o seu estado de equilíbrio, o estado atraente ou o estado estacionário, H não pode senão diminuir no decurso do tempo até atingir um mínimo no momento em que $f(v,t)$ corresponde à distribuição de Maxwell - Boltzmann no equilíbrio, e a associação de H com a entropia do sistema, separável do efeito reversível do movimento contínuo das partículas consideradas como independentes, é dizer que *num processo reversível, a entropia do universo é constante, e num processo irreversível a entropia do universo aumenta*. Esta é uma das formulações possíveis do II Princípio da Termodinâmica. Esta formulação associa de imediato o II Princípio da Termodinâmica o significado com a flecha do tempo no seio da natureza, como iremos notar mais adiante [2].

A variação da entropia dS na evolução de um qualquer sistema termodinâmico pode sempre escrever-se como a soma de dois termos: um termo dSe ligado às trocas entre o sistema e o resto do mundo, e um termo dSi correspondente aos fenómenos irreversíveis que ocorram dentro do próprio sistema, isto é, $dS = dSe + dSi$.

Para sistemas energeticamente isolados, $dSe = 0$; e fora do estado de equilíbrio o termo dSi é sempre positivo, tornando-se nulo no equilíbrio; quer dizer, dSi é sempre positivo ou nulo. Para um sistema isolado tem-se, pois, que dS é também sempre positivo ou nulo, o que significa que **para um sistema isolado a entropia nunca diminui: é nula no equilíbrio; aumenta, fora do equilíbrio**. Esta é uma outra formulação possível do II Princípio da Termodinâmica.

Num sistema aberto, em evolução para o equilíbrio, a variação da entropia tanto poderá ser positiva, como negativa, de acordo com o balanço entre o termo dSi e o termo dSe . Nas trocas com o exterior, dSe será negativo se o sistema estiver aberto para um mundo mais frio; e será positivo, no caso contrário.

O facto de a entropia, num sistema aberto, poder decrescer não põe em causa o II Princípio da Termodinâmica pois que a variação da entropia a que este se refere é a do termo dSi , ou seja, a própria produção de entropia no interior do sistema durante a sua evolução para o equilíbrio: nula, se a evolução é reversível; positiva, se a evolução é irreversível. Quer dizer, para melhor compreendermos o sentido físico do II Princípio da Termodinâmica o que se impõe é analisar o modo como a própria reversibilidade ou irreversibilidade de um processo evolutivo se relaciona com a produção de entropia.

Sirva-nos, para o efeito, de exemplo, os processos químicos que envolvem uma reacção química, pelo papel fundamental que desempenham em toda a natureza e, em particular, no domínio da biologia, pois que a célula viva é sede de uma

actividade metabólica incessante e altamente ordenada, quer do ponto de vista da coordenação das diferentes velocidades de reacção, quer do ponto de vista da sua localização na célula, onde milhares de reacções químicas simultâneas transformam a matéria de que a célula se nutre, sintetizam os seus constituintes e lançam para o exterior os produtos não utilizáveis [3].

Tais reacções constituem o exemplo-tipo de processos cujo «início» e «fim» escapam às teorias da física reversível: a mecânica quântica pode certamente descrever as propriedades de estabilidade das diferentes moléculas, mas não pode descrever a dimensão irreversível do processo no decurso do qual duas ou mais moléculas interaccionam entre si e se transformam. Um sistema sede de reacções químicas, quando entregue a si mesmo, evolui para um estado de equilíbrio químico, equilíbrio este que constitui o próprio exemplo de estado atractivo pois que qualquer que seja a sua composição química inicial, o sistema evolui espontaneamente para tal estado, caracterizado por concentrações químicas definidas pela lei de acção das massas (lei de Guldberg e Waage) que não depende senão da natureza dos reagentes e de parâmetros termodinâmicos. A velocidade com que essa evolução se processa é definida pela sua cinética que envolve as concentrações dos diversos reagentes e diversos outros factores, podendo compreender não só certas variáveis termodinâmicas como até a presença no sistema de substâncias modificadoras do mecanismo reactivo, os chamados catalisadores de reacção.

O sentido da reacção é determinado por uma «força química», a *afinidade*, cuja acção é idêntica à do gradiente de temperatura que determina o sentido de um fluxo de calor. A afinidade não só indica o sentido da reacção, como mede a distância do sistema em relação ao equilíbrio: o seu valor absoluto é tanto maior quanto mais o sistema se encontra distante do equilíbrio; e é nulo quando o sistema atingiu o equilíbrio. No equilíbrio a produção de entropia é nula; no domínio próximo do equilíbrio, a produção de entropia varia linearmente com o valor da afinidade; no domínio longe do equilíbrio, a produção de entropia é uma função não-linear da afinidade.

As célebres «relações de reciprocidade» propostas por Onsager, em 1931 [4], mostram que um sistema, no domínio próximo do equilíbrio, evolui para este pela produção de entropia mínima compatível com as coerções impostas ao sistema. A actividade irreversível do sistema não impede que a sua evolução se dê para um estado inteiramente dedutível a partir de leis gerais [5].

A evolução da vida

A evolução da vida insere-se no ciclo da evolução do próprio universo. Dominada por todo um conjunto de processos irreversíveis, ela mostra, todavia, uma tendência geral para se afastar da desordem boltzmanniana, contrariando o aumento contínuo da entropia característica da evolução irreversível de um sistema fechado. De facto, a evolução da vida traduz-se na aparição de formas naturais cada vez mais organizadas, no seio de um mundo físico cuja tendência geral é para uma crescente desorganização.

Quer dizer, a evolução da vida torna-se incompreensível, e

mesmo paradoxal, no quadro estrito de um sistema fechado a evoluir necessariamente para a desordem total de acordo com o princípio cósmico traduzido pelo II Princípio da Termodinâmica. Todavia, como sistema aberto, o universo tomado na sua globalidade não é um universo votado a um fim de desordem total. E como ele, também qualquer sistema vivo, e mesmo a Terra inteira, com a sua fauna e a sua flora em desenvolvimento e em crescimento, não são sistemas fechados. A sua evolução através de formas cada vez mais organizadas, não é, de modo algum, incompatível com a evolução por processos irreversíveis, e é também ela um processo evolutivo marcado pela irreversibilidade.

Na análise termodinâmica da produção não-linear de entropia em função da «força» que está na sua origem, em sistemas abertos, num estado longe do equilíbrio, reside a melhor e mais actual aproximação à compreensão da evolução da vida no universo [6].

Mostra essa análise que sistemas abertos longe do estado estacionário não são informados por uma tendência generalizada para um aumento de desordem, podendo, todavia, produzir entropia que «exportam» para o meio ambiente enquanto aumentam, em vez de diminuir, a sua ordem interna. Longe do equilíbrio, esses sistemas podem desenvolver propriedades estruturais e, através disso, fazer exactamente o contrário de passar a um estado de equilíbrio em que já nada de entusiasmante lhes pode acontecer. As flutuações que ocorrem no sistema não regredem necessariamente no sentido do estado estacionário, com a produção de um mínimo de entropia; em vez de regredirem, podem amplificar-se na sequência de pequenos desvios ou perturbações. A sua amplificação pode traduzir-se na edificação de novas estruturas, as chamadas *estruturas dissipativas* consideradas por Prigogine, cujo nome, de acordo com o mesmo Prigogine, pretende caracterizá-las como uma associação entre a ideia de ordem e a de desperdício. Longe do equilíbrio, os fluxos irreversíveis que atravessam certos sistemas físicos e químicos e os afastam do equilíbrio podem nutrir e criar fenómenos de auto-organização espontânea, com rupturas de simetria e edificação de formas de organização supermolecular, as estruturas dissipativas em que a dissipação de energia e de matéria, geralmente associada às ideias de perda de rendimento e de evolução para a desordem, se torna fonte de ordem. Longe do equilíbrio, a matéria é sensível a influências às quais era surda enquanto em equilíbrio; torna-se, em particular, sensível ao ruído que em equilíbrio, não teria nenhuma consequência observável [7].

Nas estruturas dissipativas se afirma e manifesta a indeterminação das evoluções físicas microscópicas. Num ponto de bifurcação, aberto a várias possibilidades de evolução, com características de um processo turbulento, a evolução real do sistema, liberto ainda da acção determinante do atraente universal, por se encontrar ainda longe do estado de equilíbrio, dependerá da natureza da flutuação que vier efectivamente a desestabilizá-lo. Da sua amplificação resultará o seu estado macroscópico efectivo. Num universo em expansão, capaz de manter certos sistemas longe do equilíbrio, a evolução dominada por processos aleatórios portadores de entropia, defronta-se continuamente com posições de bifurcação que podem dar origem à desordem ou à formação de estruturas dissipativas em que é gasta energia do meio para criar

complexidade e ordem. Neste processo turbulento de evolução se torna compreensível a evolução da própria vida, onde a complexidade e a ordem não param de crescer, e onde o devir aparece como condição do ser.

A desordem está presente em toda a parte; ela está na energia (calor), como está no tecido sub-atómico e na origem do nosso universo. Todavia, na evolução turbulenta do universo, em bifurcações que continuamente surgem, ela pode cooperar «estranhamente» com a própria ordem para criar mais organização, mais complexidade. Em encontros aleatórios com elevado grau de desordem se geraram as altamente ordenadas organizações físicas que são o núcleo, o átomo, os astros e o ser vivo. Tal como a ordem, também o caos faz parte da estrutura do universo em que vivemos [8].

Segundo Monod [9], a vida teria emergido da matéria inanimada por uma combinação extremamente improvável de circunstâncias aleatórias, sendo mesmo possível que se trate de um acontecimento único, isto é, um acontecimento cuja probabilidade não seria simplesmente baixa, mas sim de tal modo próxima do zero que do ponto de vista prático, pode ser considerada nula, na melhor das aproximações. Monod baseia esta sua hipótese do carácter único da origem da vida no carácter único do código genético: são inúmeras as combinações que podiam dar origem a uma proteína, mas muitíssimo poucas as correctas para obter o código genético.

Todavia, de acordo com o que ficou dito, sabe-se, hoje, que em situações longe do equilíbrio, certos fenómenos pouco prováveis podem ocorrer com grande facilidade. Na Natureza há inúmeras bifurcações onde o inesperado e não-previsível ocorre com facilidade. De qualquer modo, pouco provável ou não, a vida apareceu no universo que, provavelmente não teria sentido sem ela. E uma vez ocorrido o seu aparecimento, evoluiu continuamente, no decurso de milhões e milhões de anos, para formas altamente organizadas e cada vez mais estruturadas, num contínuo processo de auto-organização que comporta um processo permanente de desorganização e re-organização, termodinamicamente explicável em termos de um universo não-fechado, longe do estado de equilíbrio. Um universo fechado e determinado por um estado estacionário calor, no caos molecular total, onde a vida seria algo profundamente estranho, misterioso e precário. Temos, todavia, razões para crer que essa não seja necessariamente a sorte fatídica do universo em que vivemos.

A fenomenologia do tempo

No universo determinista da física clássica, o tempo mais não é que um fluir absolutamente homogéneo a que não é possível assinalar uma direcção: prever o movimento futuro de um pêndulo ou descrever o seu movimento passado reduz-se a um e mesmo problema matemático. O mesmo não acontece no mundo indeterminista dos fenómenos quânticos e no quadro de uma cosmologia relativista. O indeterminismo subjacente aos fenómenos da Natureza obriga-nos a repensar toda a fenomenologia do tempo.

Num universo em evolução em que, por processos turbulentos, longe do equilíbrio, em que a desordem através de estruturas instáveis de não-equilíbrio se pode tornar fonte de ordem, o devir irreversível define o sentido da flecha do

tempo e «impõe-se como novo pensamento da eternidade», no dizer de Prigogine no seu livro *Physique, Temps et Devenir* [6b]. Segundo o mesmo autor, «o universo é uma temporalidade e o tempo é a sua coerência» [10]. O tempo integra o homem no universo.

O ser e o devir foram sempre para os filósofos e cientistas empenhados na procura da compreensão do universo, os termos de uma dicotomia de difícil conciliação. Reduzir o diverso e a mudança ao idêntico e permanente seria eliminar o tempo e refugiar-se na eternidade. Não têm sido poucos os filósofos e cientistas que desde o primeiro instante do despertar da atitude teórica se têm deixado levar pela ambição de conseguir este refúgio na eternidade, a ponto de afirmarem que a distinção entre passado, presente e futuro mais não é que simples ilusão, ainda que tenaz. Einstein foi um desses cientistas [11].

Para além de todas as discussões filosóficas, à ciência não é, contudo, possível eliminar o tempo, se não mais fora, pelo menos como aquele parâmetro geométrico de que falaram os Enciclopedistas do século XVIII que permite contar do exterior e, como tal, esgota a verdade do devir de todo o ser natural.

A física dos nossos dias, a braços com processos irreversíveis, como a difusão de dois líquidos ou as reacções químicas, reconhece que o tempo não só tem um sentido, como reconhece também que esse sentido desempenha um papel essencial na evolução do universo.

A nossa própria experiência interior, marcada profundamente pela dimensão aleatória e imprevisível que tantas vezes informa as mais variadas das nossas acções, particularmente no domínio da criação intelectual, mostra que o problema do tempo não é tão linear quanto o afirmou a mecânica clássica. Hoje, a Física reconhece que cada ser complexo é constituído por uma pluralidade de tempos, desde o chamado *tempo de recorrência* de Poincaré ao *tempo de Liapounov*, medido pelo afastamento das trajectórias, ou, de acordo com S. Hawking, numa solução determinista para a criação do universo, a supressão da diferença entre tempo e espaço [15]. O tempo não pode ser de forma alguma uma ilusão; é algo que está bem enraizado na natureza, por mais que não sejamos capazes de o definir ou apreender, a todos nós acontecendo o que acontecia a Santo Agostinho que interrogado sobre o que pudesse ser o tempo respondia a si próprio: «se ninguém mo perguntar, sei muito bem o que é; porém, se quero explicá-lo a quem me interroga, já não sei» [12].

De facto, a evolução do universo dá-se no tempo, com um passado, um presente (que mais não é que um instante, e apesar de tudo o único realmente existente!) e um futuro, definindo a flecha ou seta do tempo. Afirmar uma evolução baseada em fenómenos irreversíveis, sem retorno, é correlativamente afirmar a irreversibilidade desta flecha [13].

O passado, aquilo que aconteceu, não pode ser mudado. Nesse sentido se pode dizer que ele é completamente determinado, isto é, causalmente fechado. Outro tanto não parece poder dizer-se do futuro que embora determinado pelo seu passado está, em cada instante presente, aberto à influência de processos aleatórios. Deste ponto de vista, há uma assimetria indestrutível entre o passado e o futuro; ao carácter fechado do passado contrapõe-se a abertura do futuro.

Em termos físicos, esta assimetria traduz-se na possibilidade de uma qualquer cadeia causal física, a partir de um qualquer lugar no passado poder alcançar qualquer lugar no futuro, enquanto que a partir de lugar nenhum do futuro poderá semelhante efeito ser exercido sobre qualquer lugar do passado [14].

Aberto, o futuro não pode ser plenamente conhecido de antemão, independentemente da capacidade cognoscitiva do agente que sobre ele se debruce; a sua imprevisibilidade plena, tal como a irreversibilidade e o indeterminismo de que já falámos, é uma imprevisibilidade intrínseca e não meramente epistemológica.

A própria Teoria da Relatividade Restrita, com o seu duplo cone tetradimensional do tempo leva facilmente à conclusão que qualquer acontecimento acerca do qual se possa ter alguma informação completa é um acontecimento pertencente ao passado. Só o passado, região fechada para o presente, pode ser conhecido com precisão; o futuro, região aberta à influência do presente do «aqui e agora» e do presente-futuro, não só é desconhecido, como não é, em princípio, plenamente cognoscível; ao tornar-se plenamente conhecido passaria a fazer parte do passado de quem o conheceu.

A assimetria entre o passado e o futuro define, pois, um sentido para a flecha do tempo. *Eddington* (1882-1944) defendeu que esse sentido seria sempre o determinado pela evolução da entropia do universo; o II Princípio da Termodinâmica seria a sua melhor e natural expressão. Dizer que a desordem aumenta com o tempo é o mesmo que dizer que medimos o tempo no sentido em que a desordem aumenta [15]. E podemos dizer que o é, de facto, para sistemas em equilíbrio ou próximos do estado de equilíbrio. Não, porém, necessariamente, para sistemas longe do equilíbrio em que a evolução da entropia só por si não chega para definir o sentido da seta do tempo. Para estes, torna-se necessário entrar em linha de conta com as bifurcações atravessadas pelo sistema, as estruturas de não-equilíbrio, e a sucessão das flutuações que decidiram da história real do sistema, isto é, que definiram o sentido real do seu tempo, de entre as múltiplas histórias possíveis.

A evolução da seta do tempo num universo em que o processo evolutivo da energia e da matéria é marcado por uma *ordem por flutuação* não pode ser meramente descrita pela evolução da entropia; implica o recurso a conceitos que até aqui pareciam reservados aos fenómenos biológicos, sociais e culturais, nomeadamente, as noções de história, de estrutura e de actividade funcional [16].

As leis macroscópicas universais descrevem a evolução do universo para a desordem, para os estados de equilíbrio ou estacionários próximos dele. O II Princípio da Termodinâmica é o seu enquadramento natural. O tempo em que se desenvolvem tem o sentido da evolução da entropia do universo. Porém, tais leis não constituem o contexto em relação ao qual tudo no universo possa ser definido. Escapalhes o mundo quântico, como lhes escapa toda a evolução que ocorra longe do equilíbrio, por flutuações dissipativas, onde as consequências do crescimento da entropia não podem ser interpretadas segundo o princípio de ordem de Boltzmann, posto que em tais circunstâncias, os processos produtores de entropia, os processos que dissipam energia, podem desempenhar um papel construtivo. Aqui, a ideia de lei universal

cede o lugar à de exploração de estabilidades e instabilidades singulares; e a oposição entre o acaso das configurações iniciais particulares e a generalidade previsível da evolução que determinam dá lugar à coexistência de zonas de bifurcação e de zonas de estabilidade, à dialéctica das flutuações incontroláveis e das leis médias probabilísticas.

O processo evolutivo do universo em que vivemos está fortemente marcado por este domínio; nele se situa muito particularmente, a evolução do homem. Na sua singularidade, ele não era certamente, nem chamado, nem esperado pelo mundo. Todavia, com a evolução da vida para estados cada vez mais complexos, o aparecimento do homem e o seu contínuo progresso para estados cada vez mais evoluídos constituem um fenómeno de algum modo tão «natural» quanto a naturalidade da queda dos graves [10]. O Homem situa-se no seio desta «naturalidade» e a sua posição de topo no processo evolutivo da vida, em que o grau de auto-organização que atingiu lhe conferiu a *possibilidade* de assumir plenamente as suas finalidades, poder de que não dispõe nenhuma outra sociedade animal conhecida, confere-lhe inegável lugar de relevo no universo que habita [17].

A sua simples presença neste universo dinâmico e aberto, sujeito a um processo evolutivo contínuo a partir de um certo estado inicial cujas características desconhecemos, é dado imprescindível e de suma importância para a possível caracterização do mesmo.

Da evolução possível do universo, a partir do seu estado inicial, dada a indeterminação e a irreversibilidade inerente a muitas das etapas por que passou e aos muitos pontos de bifurcação que atravessou, poderia ter resultado um universo inteiramente diferente do universo que hoje temos. Neste, a forma de vida inteligente que é o homem tornou-se possível e aconteceu.

Este universo aberto e dinâmico em que vivemos não tem por centro a Terra (princípio de Copérnico), e nele a posição do observador-homem não é de modo algum uma posição privilegiada relativamente a quaisquer outras posições de observação; em cosmologia, são de igual modo válidas as observações de observadores situados na Terra, como as observações de observadores colocados em qualquer outro ponto do sistema solar ou em qualquer outra posição do universo, por mais remota que o seja; todos os observadores situados no universo estão numa posição absolutamente equivalente, com igual capacidade para observar os mesmos fenómenos e recolher, por toda a parte, as mesmas informações, isto é, o universo é isotrópico e homogéneo (princípio cosmológico). Todavia, porque «*in-formou*» a evolução real deste universo, posto que esta foi tal que tornou viável o seu aparecimento, o Homem é em si-mesmo e ipso-facto ponto de referência, de explicação e de compreensão da sua história real (princípio antrópico) [18].

Essa «*in-formação*» não tem, todavia, um carácter necessário nem exclusivo. Fenomenologicamente, *aconteceu*. É a *história* real que os acontecimentos decidiram de entre outras histórias

possíveis, à partida. E os nossos conhecimentos actuais estão longe de nos permitirem concluir que seja *toda a história* do universo.

Referências

- [1] I. Prigogine e I. Stengers, *A Nova Aliança*, Ed. Gradiva, Lisboa, 1987, Col. Ciência Aberta, **14**, pp. 275-277
- [2] *Ibidem*, pp. 279-282; pg. 294.
- [3] *Ibidem*, pp. 206ss.
- [4] Num processo de difusão de calor e/ou matéria, as equações de movimento dos respectivos fluxos J_1 e J_2 podem ser escritas na forma de $J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2$ e $J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$, onde X_1 é o gradiente de temperatura e X_2 é a força que determina a difusão e L_{ij} são os coeficientes fenomenológicos em que L_{ii} são os coeficientes directos que traduzem a dependência do fluxo em causa relativamente à força associada ao gradiente de um factor relacionado com o constituinte do fluxo, e L_{ij} , os coeficientes de «arrasto» que traduzem a dependência do fluxo relativamente a gradientes não directamente relacionados com o constituinte do fluxo. As relações de reciprocidade de Onsager estabelecem que $L_{ij} = L_{ji}$ (cf. v.g. W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Longman, Londres, 1974, pp. 359-361).
- [5] I. Prigogine e I. Stengers, *O. Cit.*, pg. 216.
- [6] (a) G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in non-equilibrium systems*, Wiley-Interscience, New York, 1977; (b) I. Prigogine, *Physique, Temps et Devenir*, Masson, Paris, 1980; (c) I. Prigogine, *Between Time and Eternity: Nehru and Einstein*, Jawaharlal Nehru Lecture, 1983; (d) A. Jacquard, *A Herança da Liberdade*, Publ. D. Quixote, Col. Ciência Nova, **7**, Lisboa, 1988; (e) Francis Crick, *Vida, o mistério da sua origem e natureza*, Ed. Gradiva, Col. Ciência Aberta, **23**, Lisboa, 1988; (f) P. T. Landsberg (ed.), *The Enigma of Time*, Adam Hilger, Bristol, 1982.
- [7] I. Prigogine e I. Stengers, *O. Cit.*, pg. 438; D. K. Kondepudi and I. Prigogine, *Physica*, **107A**, 1981, pp. 1-24; D. K. Kondepudi, *Physica*, **115A**, 1982, pp. 552-566; R. Lefever and W. Horsthemke, *Noise-Induced Transitions Theory and Applications to Physics, Chemistry and Biology*, Springer-Verlag, Berlim, 1984.
- [8] (a) Jean Starobinski, *Ordre et Désordre*, XXIX Encontro Internacional de Genebra, Set, 1983; (b) Edgar Morin, *Ciência com Consciência*, Publ. Europa-América, Col. Biblioteca Universitária, **32**, Lisboa, pp. 71-95; (c) I. Prigogine and I. Stengers, *Order out of Chaos: Man's New Dialogue with Nature*, Heineman, Londres, 1984.
- [9] J. Monod, *Acaso e Necessidade*, Publ. Europa-América, Lisboa, 1972.
- [10] I. Prigogine, Entrevista com José Manuel Fernandes in *Expresso-Revista*, **5**, Nov. 1988, pp. 26R-27R.
- [11] I. Prigogine e I. Stengers, *A Nova Aliança*, pg. 373.
- [12] Santo Agostinho, *Confissões*, Liv. XI, **14**.
- [13] (a) Karl R. Popper, *The Arrow of Time*, *Nature*, 1956, pg. 538; (b) R. Schelegel, *Irreversibility and Mechanics*, *Nature*, **178**, 1956, pg. 381; (c) E. L. Hill and A. Gunbaun, *Irreversible Processes in Physical Theory*, *Nature*, **179**, 1957, pg. 1296; (d) R. C. L. Bosworth, *Irreversible Processes in Physical Theory*, *Nature*, **181**, 1958, pg. 402; (e) Karl R. Popper, *Time's Arrow and Entropy*, *Nature*, **207**, 1965, pg. 233; (f) W. Buchel, *Entropy and Information in the Universe*, *Nature*, **213**, 1967, pg. 319; V. Satchuthanathale and R. C. Cooke, *Negentropy, information and the Feeding of Organisms*, *Nature*, **213**, 1967, pg. 952.
- [14] Karl R. Popper, *Universo Aberto, Argumentos a favor do Indeterminismo*, Publ. D. Quixote, Col. Opus, **6**, Lisboa, 1988, pp. 69ss.
- [15] S. W. Hawking, *Breve História do Tempo, Do Big-Bang aos Buracos Negros*, Ed. Gradiva, Col. Ciência Aberta, **27**, Lisboa, 1988, pg. 198; S. W. Hawking and G. F. R. Ellis, *The Large Scale Structure of Space-Time*, Cambridge University Press, Cambridge, 1973.
- [16] I. Prigogine e I. Stengers, *A Nova Aliança*, pg. 236.
- [17] *Ibidem*, pp. 268ss.
- [18] G. Gale, *The Anthropic Principle in Scientific American*, vol. **245**, 1981, pp. 114ss; Paul Davis, *Other Worlds, Space, Superspace and the Quantum Universe*, Ed. J. M. Dent and Sons, Londres, 1981, pp. 142-161.

Convite à Reflexão ...

Resolver o passado científico

Em quase todos os domínios, especialmente naqueles que, no século XX, foram motores da cultura científica e do progresso tecnológico, a ciência moderna não encontra em Portugal um passado – próximo ou remoto – onde se filie; do mesmo modo, não herdou desse passado escola de formação ou horizonte de valores sobre os quais possa fundar a construção de uma nova comunidade científica ou de uma presença nova e actuante da ciência na cultura do país.

Se uma frase brutal pode caracterizar a história das ciências modernas, devemos afirmar que estivemos, acima de tudo, num vasto e continuado estado de ignorância. Santa ignorância!

Está por fazer o diagnóstico da histórica ignorância do país. Em fins do século XVIII – isto é, há duzentos anos –, o matemático José Anastácio da Cunha traçava, nas *Notícias Literárias de Portugal*, o retrato impiedoso e amargo da ignorância pátria nos diferentes ramos do saber. A lição dessas palavras continua hoje por assimilar na cultura portuguesa, que tende mais à invenção glorificadora de um passado mítico que ao inventário das carências estruturais, possibilitador de acções mais coerentes e mais sólidas na construção do futuro.

Estou convencido de que a erradicação dessa espécie de cretinismo nacional que consiste em inventar, para a pequenez científica presente, um alibi que a reduza ao lugar de circunstância passageira, por exaltação do período – suposto de grande ciência – dos descobrimentos portugueses, é uma primeira medida profiláctica indispensável à construção de actividades científicas modernas e de qualidade.

Duas razões existem para pensar assim.

A primeira, mostrando como a incapacidade de fundar, em Portugal, actividades científicas modernas, nos séculos XVI e XVII, é um fenómeno de compreensão importante para o futuro, pois revelador de condições sociais e culturais, e de abertura intelectual ao exterior, necessárias ao desenvolvimento científico.

A segunda, lembrando que a invenção de um passado científico português, miraculoso e sem deixar rasto, quase secreto, tende a alimentar a perniciosa ideia de que as ciências se não enraízam no social, na educação e nos hábitos, antes surgem armadas nas cabeças de henriquinos governantes.

A primeira razão para afrontar o mito da ciência portuguesa perdida é pois de crítica ao negativismo e à ideia de predestinação nacional. A segunda razão é, essencialmente, anti-sebastianista.

[...] Devo a Eduardo Lourenço, a quem agradeço, neste ponto, a lição relativa ao debate que, em Espanha, teve por emblema a «polémica da ciência espanhola», nos séculos XVIII, XIX e no início do século XX, precisamente em torno do diagnóstico das causas do atraso científico de Espanha e da questão, tão viva aí como entre nós, do significado para o presente da actividade técnica e científica que acompanhou a expansão marítima. Neste ponto, creio que o desenvolvimento científico, quer em Portugal quer em Espanha, deverá exorcisar fantasmas idênticos e enfrentar, com lucidez, a análise histórica do processo que manteve afastados da Europa culta, durante vários séculos, raros e pouco continuados assomos de conhecimento e instrução científica. O trabalho comum, sobre esta temática, de instituições e pessoas dos dois países será, sem dúvida, enriquecedor para ambos e de interesse público geral, fora dos círculos de especialistas. A história de José Anastácio da Cunha ilumina, com a sua luz fria, as tentativas portuguesas de saída do atraso e do isolamento científico e permite marcar, simbolicamente, a distância a percorrer.

Recordem-se, sem nenhum comprazimento negativista, mas numa óptica de construção do futuro, célebres passagens cuja consciência crítica e vontade de mudança deveria impregnar a formação das novas gerações:

[...] «Não é ao clima, nem à atmosfera, nem ao solo, nem aos nossos órgãos, nem, enfim, às causas físicas que devem ser imputadas culpas – restam as morais, a cuja investigação e análise me esquivarei. Não obstante, não nos podemos coibir de nos queixar sobretudo dos nossos jesuítas, de D. Sebastião, do cardeal-rei e dos Espanhóis.

«Antes desse tempo desditoso já tínhamos logrado alcançar, ainda que com o auxílio dos estrangeiros, e imitando-os, lugar honroso na república das letras. Os nossos sábios eram conhecidos, respeitados, solicitados pelo estrangeiro. [...] A erudição difundia-se no Reino, e cada vez se difundia mais. [...] Já não era lícito duvidar que fôssemos dotados de todas as virtualidades necessárias ao estudo das ciências e das artes, e íamos provavelmente enriquecê-las também com os nossos descobrimentos [...]

«Mas aniquilou-se a matemática, baniram-se as belas-artes, alijaram-se várias personalidades de mérito: o desalento e a miséria arrebatarem-nos Camões. [...] O Céu vingou-o: com efeito, a partir de então, mais não temos feito que estagnar na ingorância e suscitar o desprezo dos estrangeiros.»

Sobre a Extracção com Solventes em Hidrometalurgia

A. P. Paiva^a
J. Cardoso Pereira^a
L. M. Abrantes^b

Introdução

A produção de metais não ferrosos por via Hidrometalúrgica implica a necessária redução dos respectivos iões contidos nas soluções resultantes da lixiviação das matérias-primas mineiras.

O processo privilegiado é a Electroextracção, cuja eficiência depende significativamente da pureza das lixíviás e da sua concentração no metal a depositar catodicamente. Nas últimas décadas, o notável desenvolvimento da extracção por solventes aplicada no domínio da selectividade metálica permitiu objectivar essas condições [1].

Assim, na boa prática hidrometalúrgica dos principais metais básicos, pode considerar-se como instituído o seguinte diagrama (Figura 1).

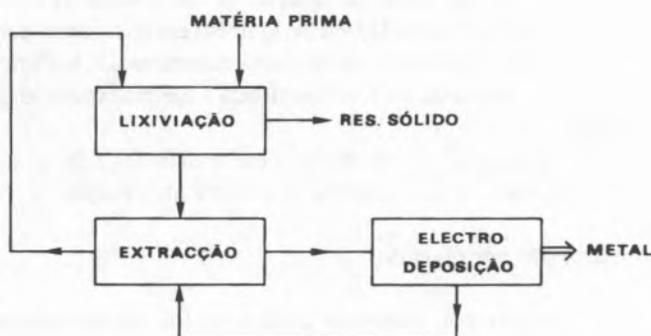


FIGURA 1

Extracção hidrometalúrgica de metais básicos.

Em termos ideais, de eficiência e de economicidade, a extracção metálica de uma solução aquosa para uma base imiscível, geralmente orgânica, implica que esta última apresente:

- Elevado carácter hidrófobo;
- Fraca volatilidade;
- Rápida e bem definida separação física;
- Mínima solubilização de outros metais existentes na fase aquosa (selectividade);
- Fácil reextracção do metal captado para nova fase aquosa (lavagem);
- Cinéticas favoráveis de extracção e lavagem;
- Custo compatível com o valor do metal a recuperar.

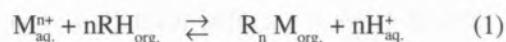
A conjugação plena destes quesitos é, obviamente, incompatível com os sistemas reais. Consequentemente, a selecção dos solventes a empregar traduz o compromisso factível entre a potenciação de vantagens específicas e a

minoração dos inconvenientes intrínsecos face a cada caso concreto.

Noções gerais

Extracção Orgânica Aniônica

A passagem de um catião metálico em solução aquosa, M_{aq}^{n+} , para um solvente orgânico, promovendo o contacto íntimo entre as duas fases, pode ser representado pelo equilíbrio



onde RH representa o extractante orgânico ácido, normalmente dissolvido num meio – transportador – que garanta baixa viscosidade.

Se $R_n M_{org.}$ for isolado e lavado com nova solução aquosa, processar-se-á a reextracção do metal, com a consequente purificação/concentração.

Neste sentido, parece lógica a escolha de ácidos gordos, já que estes contêm um potencial anião carboxilato e uma cadeia de carbonos suficientemente longa que os torna solúveis em meios hidrófobos. Assim, trabalhos realizados desde a década de 60 verificaram que a ordem de extracção para ácidos monocarboxílicos, com cadeias de 7 a 9 átomos de Carbono era Sn^{4+} ; Bi^{3+} ; Fe^{3+} ; Pb^{2+} ; Al^{3+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Sn^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Mn^{2+} ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ [2].

Este processo, que teve aplicação industrial na URSS, foi estudado em colunas de extracção pulsantes, com controle de pH adequado, sendo os extractantes orgânicos os sais sódicos dos ácidos gordos dissolvidos em querosene. A reextracção dos metais foi feita com soluções de ácido clorídrico [3]. Nestes sistemas, a separação entre os iões consecutivos indicados é diminuta, sendo pronunciada para o caso dos metais alcalinos [4].

A evidente diferença na solubilidade, em meio orgânico, dos sais de metais di e trivalentes em relação aos alcalinos sugere que as interferências entre os catiões metálicos e os aniões carboxilato não sejam puramente iónicas.

Tal facto impede que se possa considerar o processo de extracção em termos de simples equilíbrio. Com efeito, é pouco provável que se verifique a existência da mesma espécie num e noutro meio. Pode-se, no entanto, definir o

^a Departamento de Química, F.C.U.L.

^b CECUL (INIC), Departamento de Química, F.C.U.L.

coeficiente de distribuição, D , como a relação entre as concentrações do metal nas duas fases em equilíbrio, a uma dada temperatura, independentemente das espécies envolvidas.

$$D = \frac{[M]_{org.}}{[M]_{aq.}} \quad (2)$$

Verifica-se que D está relacionado com a concentração do extractante na fase orgânica, $[RH]$, e com o pH na fase aquosa por

$$\log D = K + 2 \log [RH]_{org.} + 2 \text{pH}_{aq.} \quad (3)$$

onde K é uma constante que traduz as condições de estabilidade quer do extractante quer da espécie metálica existente na fase orgânica [5].

A equação (3) evidencia a sensibilidade do coeficiente de distribuição aos valores de pH na fase aquosa, justificando a possibilidade de separar diferentes catiões por adequado controle desse parâmetro.

Reconhecidos problemas de separação física com sais de metais alcalinos e de autooxidação dos ácidos gordos (são factores correntes as emulsões com sabão e o ranso das gorduras) desaconselham a sua utilização, induzindo o uso preferencial de um ácido dialquilfosfórico, como por exemplo o representado na Figura 2, que apresenta elevada estabilidade, é pouco solúvel em água, permite rápida e limpa separação de fases e sofre fácil reextractão dos catiões captados [6].

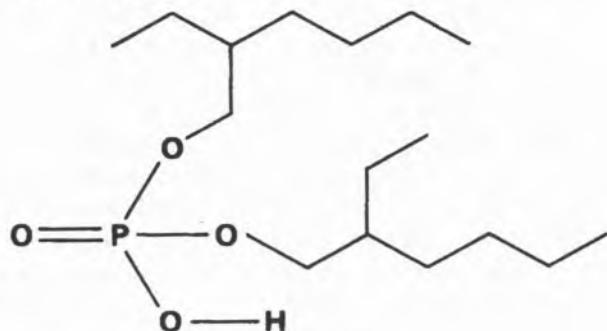


FIGURA 2

Ácido Di-2-Etilhexilfosfórico (vulgarmente designado por D_2 EHPA).

Para alguns metais apresenta-se, na Figura 3, a selectividade da extracção pelo D_2 EHPA em função do pH [7].

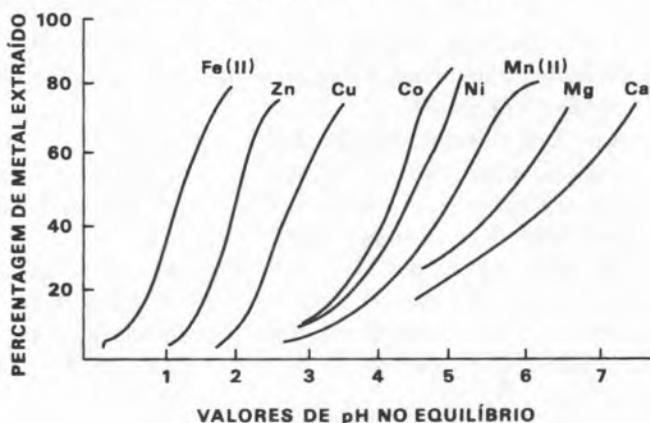


FIGURA 3

Curvas de Extracção de alguns metais pelo D_2 EHPA.

A inclusão de iões metálicos na fase orgânica promove a formação de complexos, envolvendo várias moléculas do ácido para além das estequiometricamente necessárias [8].

Extracção Orgânica Catiónica

A capacidade de espécies iónicas metálicas para formarem complexos aniónicos em meio aquoso tem particular importância na área da extracção por solventes.

A existência desses complexos possibilita a sua remoção na fase aquosa, recorrendo a catiões orgânicos. Preferentemente recorre-se a amins com cadeias alquílicas suficientemente grandes para melhor conseguir a solubilização do complexo a formar com o metal.

Na hidrometalurgia do Urânio, onde ocorre a formação do complexo $UO(SO_4)_3^{+}$, foram inicialmente empregues amins primárias, tendo-se concluído que a selectividade aumentava usando amins secundárias e terciárias [5], normalmente a tri-*n*-octilamina e a tri-*n*-decilamina ou ainda misturas de ambas.

Neste caso, o catião orgânico, azoto quaternário, ligado a três grupos alquilo e a um protão, só pode interferir ionicamente com o anião metálico. Todavia, as cadeias alquílicas, embora pouco polares, terão sempre algum envolvimento na solvatação do complexo.

Em Portugal, no complexo do Barreiro da Quimigal, tem estado em laboração há mais de dez anos um processo para extrair zinco de meios cloretados. O $ZnCl_4^{2-}$ é primeiro removido por dioctilamina em querosene, separando-o da maior parte do Ferro existente na solução. A fase aquosa reextractada é contactada com D_2 EHPA, também em querosene, para capturar Zn^{2+} . Lavando esta fase orgânica com ácido sulfúrico obtém-se uma solução fértil destinada à electroextracção do metal.

Assim, este processo promove a combinação feliz da extracção catiónica com a aniónica anteriormente descrita.

Extracção por Quelatos

A extracção por solventes orgânicos foi intensivamente estudada na hidrometalurgia do Cobre, consequência de muitas lixívias terem baixas concentrações de metal, devido ao fraco teor dos minérios em tratamento.

Nas usuais soluções sulfúricas, o Cobre não apresenta espécies aniónicas e o D_2 EHPA não mostrou eficiência para extrair selectivamente o metal.

Consequentemente, o desenvolvimento das técnicas de extracção centrou-se em substâncias que formavam, especificamente, quelatos com o Cobre. A acção pioneira data dos primeiros anos da década de 60, pela General Hills Corporation, recorrendo a hidroxioximas, comercializadas com o nome de LIX [9].

O primeiro, LIX 63, era constituído por cadeias alifáticas ramificadas, R e R', contendo em dois átomos de carbono centrais e adjacentes um grupo oxima e um grupo hidróxilo (Figura 4).

Embora apresente selectividade e cinética de extracção favoráveis, é facilmente degradável. A substituição do grupo R por um anel aromático acentua a acidez da função oxima; do mesmo modo, o grupo hidróxilo torna-se mais

ácido quando está ligado a um anel aromático. É o que sucede no LIX 64 (Figura 5), adoptado em 1968 pela 1.^a unidade de metalurgia que substituiu a tradicional cementação com Ferro pela nova tecnologia (Rancher's Bluebird, Arizona, [10], actualmente encerrada). Desde então, a tendência evolutiva da extracção por solventes na metalurgia do Cobre tem sido constante. A Ashland Chemicals, primeiro, recorrendo a hidroxiquinolinas (nome comercial KELEX), seguida pela Shell, que privilegiou as dioximas (nome comercial SME) e, finalmente, a Acorga Lda., com a série P50.

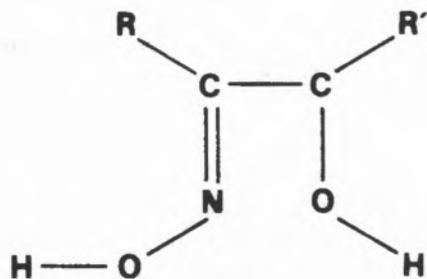


FIGURA 4
Esquema do LIX 63.

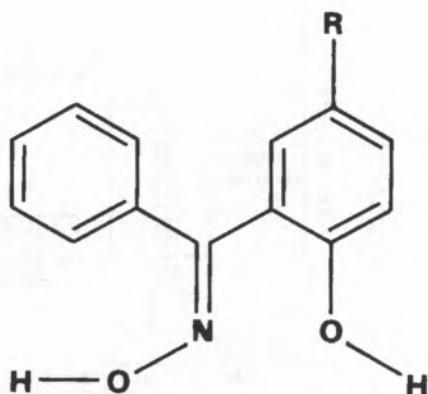


FIGURA 5
LIX 64: R representa uma cadeia alquílica de 12 átomos de carbono (mais tarde substituída por outra mais pequena de 9, no LIX 65).

Actualmente, após a Henkel adquirir as áreas da General Hills e da Shell dedicadas à extracção por solventes no foro metalúrgico e a ICI absorver as actividades da Acorga, o espectro da produção de Cobre, recorrendo à extracção por solventes atinge 700 000 toneladas/ano em 26 unidades do mundo ocidental (ligeiramente inferior a 10% da produção mundial do metal, basicamente pirometalúrgica), com uma taxa de crescimento calculada em 37 000 toneladas anuais [9].

É óbvio que os diversos solventes têm evoluído, sendo actualmente conhecidas gerações sucessivas de reagentes comerciais postos à disposição da Indústria do Cobre. Esta Indústria tem tentado estabelecer o equilíbrio entre a vantagem de custos operativos atractivamente baixos e a crescente melhoria da qualidade do cobre electroextraído. Na quelação o composto orgânico (oxima ou outro) forma, pelo menos, uma ligação com o catião metálico (por troca protónica).

No caso dos LIX pode dar-se a substituição do hidrogénio do grupo fenólico e é a oxima com o grupo mais afastado a que

melhor forma complexos [11]. Note-se que a síntese produtiva deste composto orgânico forma preferencialmente o isómero trans (Figura 6).

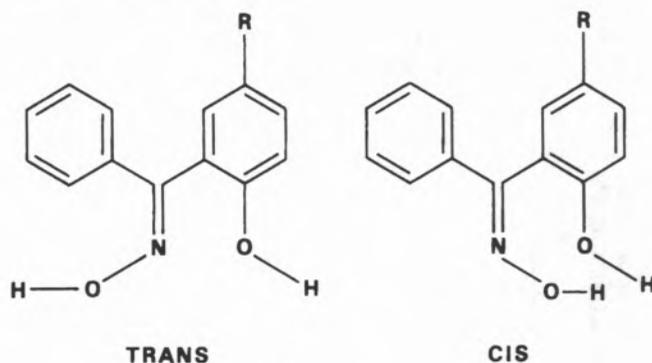


FIGURA 6
Forma Cis e Trans de um LIX.

A interpretação relativa aos reagentes KELEX e SME é análoga formando-se, igualmente, quelatos, como exemplifica a Figura 7.

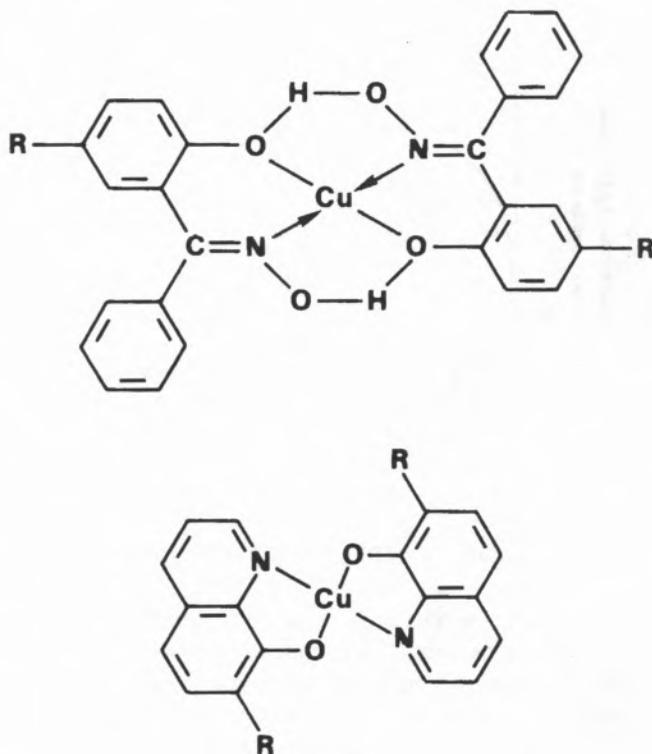


FIGURA 7
Estrutura de Quelatos de Cobre para um LIX e um KELEX.

Isotérmicas de equilíbrio típicas dos mesmos extractantes em soluções de hidrocarbonetos constam das Figuras 8 e 9 [12].

Extracção de Espécies Neutras

É aceite que os solventes orgânicos podem também extrair espécies neutras, substituindo moléculas de água presentes no complexo aquoso [5].

Por exemplo, o catião Uranilo UO_2^{2+} forma com o anião nitrato várias espécies em meio aquoso. Uma delas, o dinitrato, é

neutra e estudos de extracção com Tributilfosfato (TBP) [13] indicam que para baixas concentrações de Urânio e elevadas de Nitrato, na fase aquosa, e para altas concentrações de TBP na fase orgânica, a espécie extraída é o complexo neutro. Assim, duas moléculas de TBP terão substituído duas das moléculas de água de hidratação.

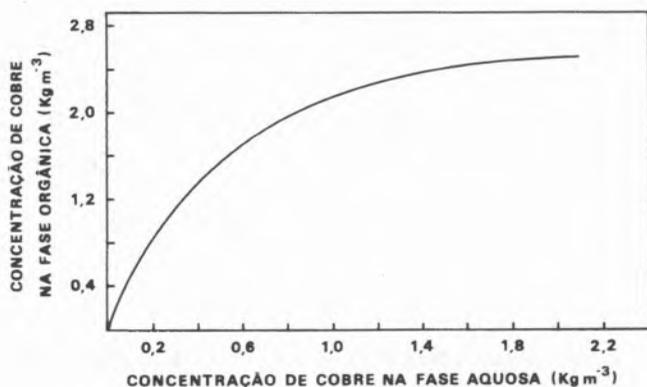


FIGURA 8

Isotérmica de equilíbrio do LIX 64 N (11% em Shellsol, pH = 2).

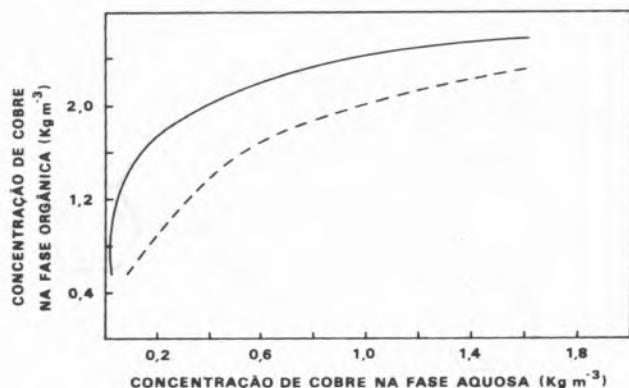
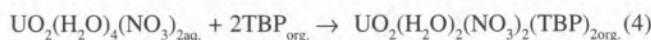


FIGURA 9

Isotérmica de equilíbrio do KELEX 120 (15% em Escald),
(-) pH = 1,9; (---) pH = 1,0.



Situações há, porém, em que não é possível conhecer com exactidão a estrutura do complexo formado. Meios fortemente clorídricos, com FeCl_3 , apresentam espécies catiónicas, neutras e aniónicas em equilíbrio, nomeadamente $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$. Extractantes como o TBP ou o Éter Etílico podem extrair a espécie neutra ou, simultaneamente, uma aniónica e outra catiónica ou só a aniónica em conjugação com um protão. Para o Cobre foram propostos outros tipos de extractantes derivados da piridina [14] (Ésteres didodeclicos do Ácido Piridina-3,5-dicarboxílico), capazes de remover selectivamente Cobre dos lixiviados de calcopirite em meio clorídrico. Este tipo de compostos foi objecto de um estudo à escala piloto usando o extractante da ICI denominado DS-5443 [15].

Aspectos Tecnológicos

A tecnologia disponível para a aplicação industrial dos

solventes orgânicos em hidrometalurgia condiciona parte dos quesitos presentes no início deste trabalho.

Com efeito, a cinética da extracção, a concentração ideal de metal na fase orgânica, a melhor ou pior facilidade com que esta se separa da fase aquosa, o volume que é necessário manter em circulação, são alguns dos factores que, aliados ao preço, podem forçar a selecção preferencial de um extractante menos específico, bem como o tipo de equipamentos a empregar.

Existem duas situações opostas envolvendo tipos de instalação distintos, que se exemplificam:

Exemplo 1: separação de dois metais com extractantes de baixa especificidade (valores de D muito próximos).

Há evidente necessidade de múltiplos andares em sistemas que são tratados como quási-estacionários. A solução tecnológica privilegia colunas pulsantes de pratos perfurados. O esquema da Figura 10 exemplifica uma instalação com duas colunas em paralelo, uma para extracção, outra para lavagem do solvente e recuperação do metal.

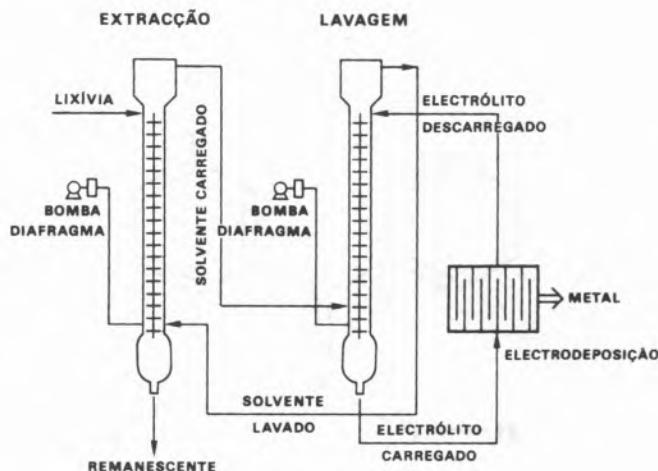


FIGURA 10

Extracção por Solventes em coluna pulsante de pratos perfurados.

Na parte inferior e no topo da coluna existem dois decantadores onde se separam as respectivas fases. Ao longo de toda a coluna é mantido o íntimo contacto entre as fases, por pulsação dos pratos, comandados por uma bomba de diafragma. A fase mais densa é alimentada na parte superior, sendo sucessivamente extraída pela fase menos densa que vai subindo na coluna. No sistema de lavagem, o processo é idêntico.

Em condições normais de trabalho, existe um gradiente de concentrações ao longo da coluna para cada metal, tanto na fase aquosa como na orgânica, sendo possível determinar e estabelecer os pontos mais convenientes de entrada das fases ou de saída de concentrados para cada conjunto de condições extractivas.

Exemplo 2: Situação em que o solvente é altamente específico.

O sistema exige um pequeno número de andares, não sendo muito influenciado pelo tempo de contacto. Neste caso, Figura 11, são usados alternadamente, em bateria, zonas de

mistura ou contacto das duas fases (zona A) com tanques de sedimentação mais ou menos longos (zona B) onde as fases se separam, sendo depois bombeadas para andares seguintes.

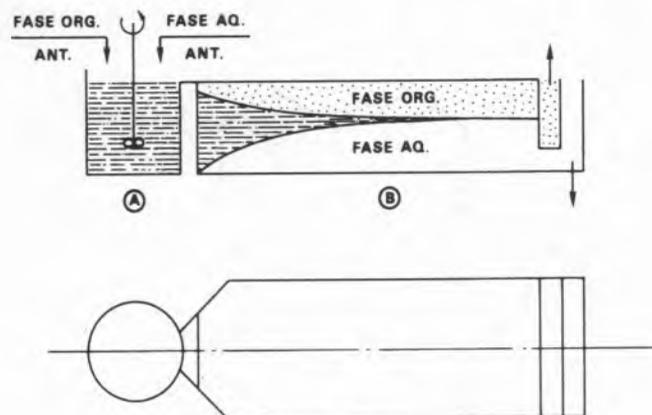


FIGURA 11

Módulo Misturador/Decantador usado em Extração por Solventes.

A cinética de extração condiciona o tempo de residência na zona A, bem como o tipo e velocidade do agitador. A facilidade com que as fases se separam define a extensão e volume da zona B.

O esquema mostra um dos módulos mas, obviamente, uma instalação terá tantos quantos necessários para a extração e lavagem, podendo apresentar dimensionamentos diferentes conforme a conveniência processual.

Um ponto importante a considerar, para ambos os casos, particularmente em extrações com ácidos como o D_2EHPA , é a necessidade de manter ao longo do percurso um pH adequado à extração que se pretende, em função das concentrações na fase aquosa e orgânica.

No segundo tipo de instalação, recorrendo a misturadores decantadores, esse controle de acidez é mais difícil de concretizar.

Nas instalações industriais as várias soluções, tanto as provenientes da lixiviação como as fases orgânica e de lavagem (electrólito carregado) movimentam-se em circuito fechado, de modo a que os efluentes do processo, carentes de tratamento por razões ecológicas, serão unicamente as purgas consequentes da acumulação de impurezas no circuito.

O dimensionamento de uma unidade industrial adequada ao tratamento particular das matérias-primas em causa engloba, além de parâmetros metalúrgicos, a consideração de factores operacionais, envolvendo extensiva investigação laboratorial, modelação computacional dos resultados obtidos e testes em instalações piloto.

Perspectivas futuras

Nos últimos vinte anos, a sensível evolução verificada nos equipamentos, materiais de construção e no desenvolvimento de solventes orgânicos mais selectivos em conjugação com meios computacionais, veio a traduzir-se na ampliação do campo de aplicabilidade da Extração por Solventes, reduzindo significativamente os custos de capital e operativos necessários à implantação industrial.

Independentemente do desenvolvimento que continuará a ocorrer nas áreas dos metais básicos, hoje consagradas e

instituídas, afigura-se como domínio preferencial de investigação o sector de metais preciosos, possibilitando a formulação de extractantes mais sofisticados, cujo preço seria incompatível para metais menos nobres.

É exemplo relevante o processo destinado ao tratamento de resíduos da extração de Cobre e Níquel contendo quantidades significativas de Ouro e Prata e teores de cerca de 1 ppm de Platina, Paládio e outros elementos [16]. Após remoção de alguns dos metais básicos por processos que estão fora do contexto deste trabalho, resulta uma solução clorídrica da qual são extraídos o Ouro, a Platina e o Paládio, sucessivamente, com solventes específicos. O Ródio e Iridio da solução resultante são separáveis com TBP.

As Figuras 12 e 13 resumizam o esquema processual envolvido.

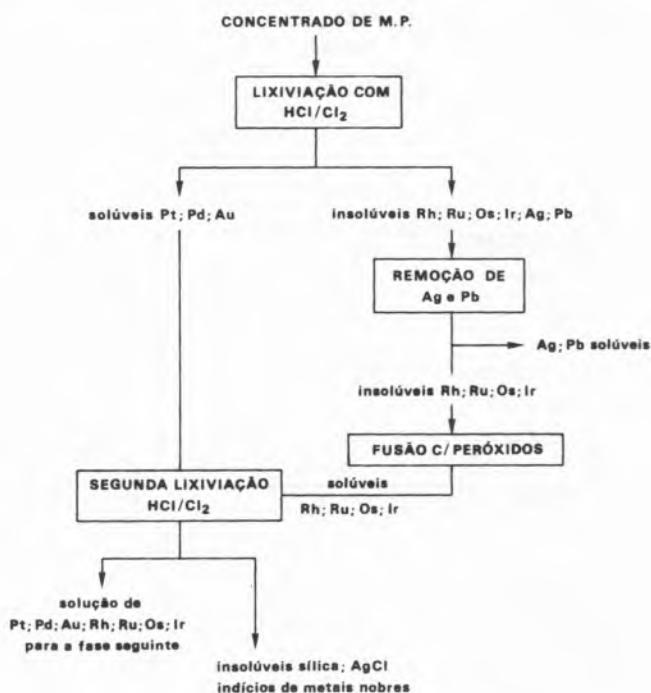


FIGURA 12

Processo de lixiviação de concentrados de Metais Preciosos.

Em 1967 Pedersen [17] provou que certos éteres cíclicos tinham capacidade de incluir íons alcalinos, Sódio e Potássio, de preferência em solventes não próticos. Estes compostos, a que atribuiu o nome de éteres de coroa, são ciclos contendo átomos de oxigénio, como o representado na Figura 14.

Os complexos formados não são planares e o anel distorce-se, criando uma cavidade regular que inclui o catião e onde os átomos de oxigénio ficam igualmente distribuídos numa geometria esférica.

Este facto suscitou interesse no estudo da interacção entre compostos orgânicos e metais (também importante nos mecanismos da acção enzimática), conduzindo à síntese de numerosos compostos actualmente classificados por famílias [18], das quais a mais recente é a dos calixarenos [19].

Este tipo de compostos, dada a possibilidade de conceber não só o volume da cavidade para incluir a espécie como também a posição relativa dos átomos coordenadores, apresenta elevado grau de especificidade. No entanto, a síntese destas substâncias é complexa e de fraco rendimento; por isso, têm

sido aplicadas em membranas iónicas [20] ou em eléctrodos selectivos [21], não sendo utilizáveis em metalurgia extractiva com a tecnologia actualmente disponível.

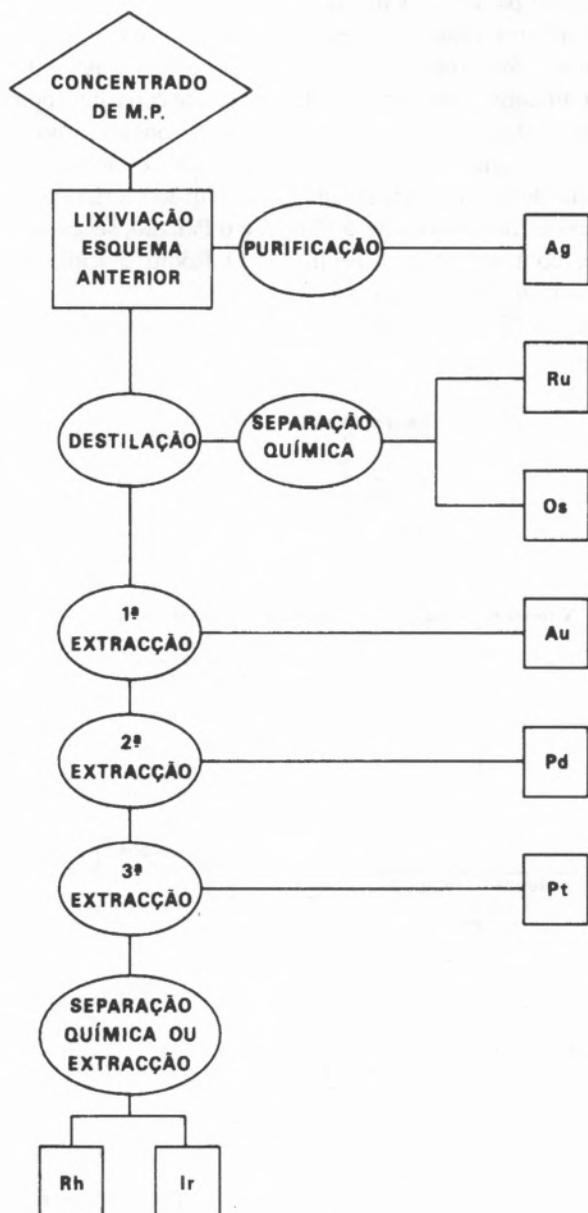


FIGURA 13

Processo de Separação de Metais Preciosos.

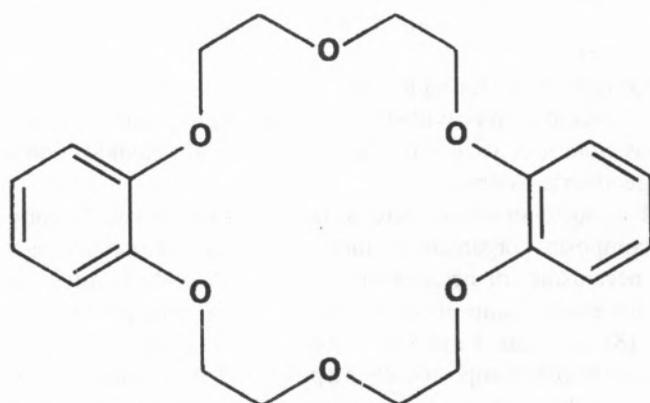


FIGURA 14

2,3,11,12,-dibenzo-1,4,7,10,13,16,-hexaoxociclooctadeca-2,11,-dieno (DB 18 C6)

Neste contexto, verificou-se que a substituição dos átomos de oxigénio por átomos de azoto como, por exemplo, o hexaciclono (Figura 15) e utilizando como solvente a metil-sobutilcetona, é possível separar, a valores controlados de pH, os iões Ag^+ e Pb^{2+} , que têm volumes praticamente idênticos [22].

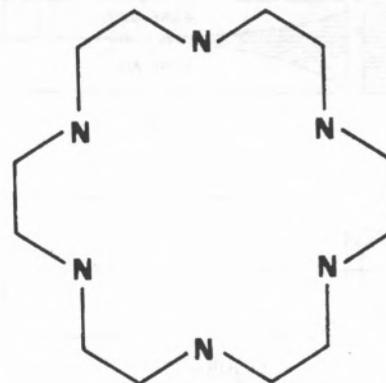


FIGURA 15

1,4,7,10,13,16,-hexaazociclooctadecano (hexaciclono).

Analogamente, a substituição de parte dos átomos de oxigénio por azoto pode também originar melhor especificidade para alguns catiões [23], tendo sido estudados os factores termodinâmicos que condicionam a extracção para cerca de cento e cinquenta diferentes macrociclos em interacção com variados metais [24].

Como seria de esperar para este tipo de compostos, a substituição de alguns oxigénios por enxofre aumenta a sua especificidade para a Prata e Mercúrio, sendo possível extrair selectivamente qualquer dos respectivos catiões [25].

Compostos de forma aberta (não cíclicos) contendo enxofre, como os representados nas Figuras 16 e 17, podem ser igualmente selectivos, dependendo do solvente usado [26, 27].

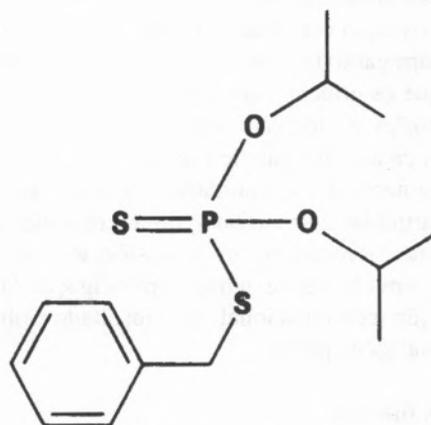


FIGURA 16

0,0-diisopropil-S-benzo-tiofosfato.

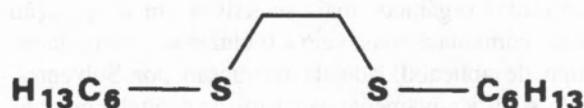


FIGURA 17

1,2-Bis-(hexiltio)-etano.

Por vezes, formas diméricas ou poliméricas destes compostos apresentam melhor especificidade que os monómeros [25]. Foi estudada a influência de alguns factores estereoquímicos na selectividade da extracção [28] e, recentemente, foi proposta uma interdependência espacial entre átomos de oxigénio e de enxofre na extracção de Prata como tioéteres de forma aberta [29].

Pese o extremo interesse, do ponto de vista teórico, deste estudo, deve ter-se em atenção que em extracção metalúrgica é mais frequente a existência de espécies complexas do que de catiões isolados. Por outro lado é possível que novas tecnologias, como o desenvolvimento das membranas em emulsão [30] venham a permitir tirar partido da alta especificidade que este tipo de compostos evidencia.

Conclusão

A versatilidade das técnicas de Extracção por Solventes aplicadas à Hidrometalurgia conduz às soluções purificadas com concentrações metálicas perfeitamente adequadas às exigentes condições da etapa electrometalúrgica que conclui o longo processo extractivo necessário à obtenção do metal, com a qualidade requerida para a subsequente transformação em bens de consumo corrente.

As cada vez mais exigentes condições de protecção ambiental induzirão, forçosamente, o desenvolvimento de novos processos tendentes ao tratamento de resíduos metalúrgicos e de efluentes líquidos contendo metais com teores agressivos para o eco-sistema.

Assim, além do uso intensivo na prática metalúrgica tradicional, novas aplicações se antevêm, obrigando a contínuo trabalho de aperfeiçoamento dos solventes existentes, à investigação de novos sistemas e à evolução e desenvolvimento tecnológico de equipamentos aptos a responderem às necessidades e desafios do futuro.

Agradecimentos

Um dos autores (A.P.P.) agradece ao INIC a bolsa de doutoramento concedida.

Referências

- [1] G. M. Ritcey e A. W. Ashbrook, «Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy», Amsterdam Elsevier Publishers (1984).
- [2] L. M. Ginden e P. I. Bobinov, *Russ J. Inorg. Chem.*, **5**, 906 (1960); *ibid* **5**, 1146 (1960); *ibid* **6**, 1412 (1961).
- [3] P. I. Bobinov e L. M. Gindin, *Int. Chem. Eng.*, **3**, 133 (1963).
- [4] S. Amer. Rev. Metal CENIM, **17**, 31 (1981).
- [5] E. Jackson, «Hydrometallurgical Extraction and Reclamation», Halsted Press, J. Wiley (1986).
- [6] M. Y. Avila, C. Lucion e J. De Cuyper, em Proc. Int. Conf. (Soc. of the Can. Inst. of Mining and Metallurgy) Copper 87 – Vol. 3.
- [7] G. Barthel, *Complex Metallurgy*, **78**, 121 (1978).
- [8] R. Grimm e Z. Kolarik, Proc. Int. Solvent Extraction Conference (Soc. Chem. Ind. London), Lyon (1974), Vol. 1.
- [9] B. Townsend e K. J. Severs, *Mining Magazine* **Jan**, 24 (1989).
- [10] K. J. Suttill, *Engineering & Mining J.*, **Sept**, 24 (1989).
- [11] A. W. Ashbrook, *J. Chrom.* **105**, 141 (1975).
- [12] A. K. Biswas e W. G. Davenport «Extractive Metallurgy of Copper», Pergamon Press, 1980.
- [13] W. D. Jamrack, «Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques», Pergamon Press (1968).
- [14] R. F. Dalton, R. Price e P. M. Quan, Proc. Int. Solvent Extraction Conference, Denver (1983).
- [15] R. F. Dalton, R. Price, E. Hermana e B. Hoffmann, *Mining Engineering*, **Jan** (1988).
- [16] J. F. Barnes e J. D. Edwards, *Chem. Ind. March*, 151 (1982).
- [17] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- [18] H. M. Powel, «Inclusion Compounds», J. L. Atwood, J. E. Davies e D. D. Mac Nicol Eds. Acad. Press (1984).
- [19] C. D. Gutsche, «Monographie in Supramolecular Chemistry», J. Frazer Ed., the R. Soc. Chem. (1989).
- [20] D. W. McBride, R. M. Izatt, J. D. Lamb e J. J. Christensen, «Inclusion Compounds», J. L. Atwood, J. E. Davies e D. D. Mac Nicol Eds. Acad. Press. (1984).
- [21] N. E. Morf, «The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport», Elsevier (1981).
- [22] S. Arpadjan, U. Metewa e P. R. Bontchev, *Talanta* **34**, 953 (1987).
- [23] R. M. Izatt, D. V. Dearden, P. R. Brown, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb e J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1785 (1983).
- [24] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen e D. Sen. *Chem. Rev.* **85**, 271 (1985).
- [25] M. One, K. Kingurg e T. Shono, *Anal. Chim. Acta.* **194**, 293 (1987).
- [26] Y. Shigetoni, T. Kojima, E. Ewamoto e Y. Ymamoto, *Anal. Chim. Acta* **152**, 301 (1983).
- [27] A. Ohki, M. Takagi e K. Ueno, *Anal. Chim. Acta.* **159**, 245 (1984).
- [28] V. F. Toropova, A. R. Garifzyanov e J. E. Panfilova, *Talanta*, **34**, 211 (1987).
- [29] F. Dietze, K. Gloe, R. Jacobi, P. Mühl, J. Beger, M. Petrich, L. Beyer e E. Hoyer, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, **7**, 223 (1989).
- [30] R. M. Izatt, G. C. Lindh, R. L. Bruening, P. Huszthy, C. W. Daniel, J. S. Bradshaw e J. J. Christensen, *Anal. Chem.* **60**, 1964 (1988).

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	3000\$00
Estudante	1500\$00

BOLETIM

Assinatura (4 números)	2000\$00 (no país)
.....	US\$ (no estrangeiro)
Número avulso	450\$00
.....	(+150\$00 de porte de correio)

PRÉMIO FERREIRA DA SILVA

1991



Uma das principais tarefas da SPQ é estimular a investigação científica no domínio da Química em Portugal. Como uma das formas de atingir este objectivo decidiu a SPQ criar um prémio bienal para homenagear publicamente o químico português que, pelo seu trabalho realizado em Portugal no período dos dois anos anteriores ao da atribuição do prémio, mais tenha contribuído para o avanço da Química em qualquer das suas áreas.

Uma das razões principais para a criação deste prémio foi a constatação de um certo sentimento de frustração pelo facto de o esforço e a qualidade do trabalho de investigação dos nossos químicos não serem reconhecidos nacionalmente, pouco contando, na prática, para as próprias promoções académicas. Esperamos sinceramente que este prémio não venha a ser mais uma desilusão.

Com a escolha do nome para o prémio pretendemos homenagear um químico ilustre português e um dos fundadores da nossa Sociedade. O prémio consistirá numa medalha em prata, a ser cunhada especialmente para o efeito.

O prémio «Ferreira da Silva» representa apenas um início. É de esperar que, acompanhando o crescimento em dimensão e dinamismo da comunidade química portuguesa, venham a ser instituídos outros prémios em áreas mais específicas (orgânica, inorgânica, analítica, química-física, educação, química industrial, engenharia química, etc.). O patrocínio de entidades públicas e privadas para esses vários prémios deve ser procurado e estimulado. A primeira atribuição do prémio foi feita no 5.º Encontro Anual, em 1982 e a segunda no 7.º Encontro Anual, em 1984. Durante alguns anos não foi atribuído. Resolveu a Direcção Nacional atribuir este Prémio em 1991, pelo que se reproduz o regulamento.

As candidaturas serão aceites até 30 de Junho de 1991. O prémio será entregue em 1992, quando da realização do Encontro Nacional de Química.

REGULAMENTO

1.º – O prémio «Ferreira da Silva» tem como principal objectivo o de encorajar a qualidade e quantidade de investigação científica em Portugal no domínio da Química em qualquer das suas áreas.

2.º – Será atribuído bienalmente ao químico português que pelo trabalho produzido em Portugal no período de dois anos imediatamente anterior ao da atribuição do

prémio, mais tenha contribuído para o avanço da Química em qualquer das suas áreas.

3.º – A composição do júri, da responsabilidade da Direcção da SPQ, é a seguinte: 6, 8 ou 10 membros escolhidos de entre os químicos portugueses e sobre os quais haja garantias de poder de julgamento e isenção; o Presidente da SPQ, como membro nato é que preside ao júri.

4.º – O júri deve ser constituído até 6 meses antes da data da entrega do prémio.

5.º – O júri deve considerar os seguintes aspectos, **por ordem decrescente de prioridade**:

- a) qualidade e quantidade do trabalho de investigação publicado;
- b) criação de escola científica, avaliada principalmente em termos de teses produzidas sob a sua orientação;
- c) outros aspectos.

6.º – As candidaturas devem ser propostas ao Presidente da SPQ por 5 professores universitários até 6 meses antes da data da atribuição do prémio. As propostas devem ser acompanhadas de uma justificação e incluir separatas de todos os trabalhos relevantes dos candidatos. As propostas podem também ser feitas em moldes idênticos, por 3 membros do júri.

7.º – O júri reunirá o número de vezes que seja considerado necessário, por convocatória do Presidente da SPQ.

8.º – De cada reunião será lavrada acta; a votação para a atribuição do prémio deve basear-se numa justificação que será lavrada em acta.

9.º – O júri chegará a uma decisão até 31 de Dezembro do mesmo ano.

10.º – A entrega do prémio será feita na sessão inaugural do Encontro Anual da SPQ pelo Presidente da SPQ (ou seu representante) que lerá um pequeno relatório justificativo da decisão do júri.

11.º – O recipiente do prémio fará parte do júri dos dois prémios seguintes.

Reacexp: um Sistema Pericial para a Selecção de Reactores Químicos

Pedro Saraiva ^a

Fornece-se uma breve descrição dos fundamentos e definição de um sistema pericial e descreve-se com algum pormenor uma aplicação específica de um sistema pericial (Reacexp) que se destina a actuar como consultor nas fases preliminares de projecto de um reactor químico.

Introdução

Como um dos resultados mais significativos das actividades de investigação em inteligência artificial há a destacar a construção de sistemas periciais. Curiosamente, o nascimento destes na Universidade de Stanford durante a década de 70 aparece ligado ao desenvolvimento de um sistema hoje considerado histórico (DENDRAL), que se destinava a identificar estruturas moleculares a partir dos respectivos espectros de massa.

A química tem portanto acompanhado, e desde início, alguns dos mais importantes marcos na história da inteligência artificial.

Actualmente, quando os sistemas periciais estão a atingir uma gama crescente de implementações comerciais e são alvo de múltiplos projectos de investigação, é possível identificar diversas áreas de aplicação, tanto no domínio da química como da engenharia do processo.

Vários são já os sistemas desenvolvidos em Universidades e/ou empresas especializadas e que se destinam a aplicar o conhecimento possuído por peritos na identificação e caracterização de espécies químicas a partir de uma grande diversidade de determinações analíticas, incluindo os diversos tipos de espectroscopia. O mesmo se passa com a síntese de novos compostos e formulação de produtos.

No domínio da engenharia do processo as aplicações são também as mais diversas, indo desde a fase de síntese de «flowsheets» até ao planeamento da produção de uma unidade fabril já existente, passando pelo controlo, projecto, diagnóstico de falhas, etc.

Tanto num caso como noutro, as potencialidades pedagógicas dos sistemas periciais na formação e ensino de alunos e/ou operadores, ainda que surgindo usualmente como um efeito colateral, são extremamente interessantes.

Procuraremos exemplificar algumas das potencialidades desta nova tecnologia através da apresentação de um caso concreto. Antes porém será conveniente ter uma ideia mais concreta daquilo que é um sistema pericial.

Sistemas Periciais e Inteligência Artificial (*)

Baptizada como tal em 1956, a Inteligência Artificial tem conhecido uma evolução polémica ao longo destas três décadas e meia de desenvolvimento. Inúmeras foram as expectativas, sonhos e frustrações relacionados com as reais potencialidades deste domínio do conhecimento.

Depois de algumas tentativas mais ou menos fracassadas de aplicar métodos gerais na solução de classes alargadas de problemas, nos anos 70 surge uma nova forma de olhar e implementar os processos utilizados por todos nós na resolução dos mais variados tipos de questões: surgem então as primeiras tentativas de construção de sistemas periciais.

Não sendo este o local para descrever exhaustivamente aquilo que define um sistema pericial nas suas múltiplas vertentes, iremos contudo tentar traçar uma pintura necessariamente breve e simplista daquilo que os caracteriza:

Filosofia Geral

Num mundo altamente especializado como aquele em que hoje vivemos, é possível encontrar nos mais diversos domínios de conhecimento (tecnologia, ciência, gestão, medicina, direito, etc.) e nas várias organizações (empresas industriais ou de serviços, Universidades, profissões liberais) pessoas reconhecidas como especialistas ou peritas em determinado tipo de actividade.

Reconhecendo que longe vai a era dos enciclopedistas e que soluções eficazes para a maioria dos problemas com que temos de fazer face requerem a aplicação de conhecimentos específicos, a filosofia existencial dos sistemas periciais assenta na crença de que esse conhecimento é a arma mais poderosa para a resolução do mais diverso tipo de problemas. Com o desenvolvimento de um sistema pericial pretende-se transpor para um computador todo o conjunto de metodologias e conhecimentos que fazem com que um determinado indivíduo seja reconhecido como perito num dado conjunto de tarefas.

Implementação

Depois de definido de forma concreta e detalhada o tipo de

^a Assistente do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, presentemente a realizar estudos de doutoramento no MIT (EUA)

* Esta secção baseia-se integralmente em material apresentado em [21].

problemas que o sistema pericial se propõe resolver (por exemplo, diagnóstico de infecções pulmonares), é necessário analisar de forma exaustiva o modo de «atacar o problema» utilizado pelos especialistas no assunto. Na transposição das linhas de raciocínio e estruturação do conhecimento a elas associado (tal como se encontram representadas no cérebro do perito) para uma forma clara, explícita e transparente, reside a parte mais difícil na construção de um sistema pericial. Esta transferência requer em geral o envolvimento e empenhamento simultâneo de alguém que domine a tecnologia dos sistemas periciais (por vezes designado como Engenheiro do Conhecimento), e de um especialista, cujo comportamento na solução de casos concretos é examinado de forma pormenorizada e exaustiva.

Depois de sistematizada convenientemente a «sabedoria» do perito, é relativamente fácil e imediata a sua implementação em computador, dando assim origem a uma primeira versão do sistema pericial. Esta é depois sucessivamente melhorada, até ser atingido um nível de desempenho comparável ao de um verdadeiro especialista.

Componentes

Um sistema pericial possui essencialmente dois grandes blocos, relativamente autónomos: a Base de Conhecimento e o Sistema de Inferência.

A base de conhecimento é uma «enciclopédia» na qual se encontra representado todo o conhecimento considerado relevante para a resolução de um determinado problema, depois de tratado e extraído dos peritos.

Os modos como este conhecimento pode ser representado são diversos, variando com o tipo de problemas que o sistema pericial de destina a resolver. Contudo, na grande maioria dos sistemas periciais até hoje desenvolvidos, a «sapiência» é exprimida num conjunto de regras. Cada regra pretende reproduzir um tipo específico de conhecimento, possuindo um formato do tipo Se/Então:

Se ... o reactor é do tipo fluido-sólido

e as partículas de sólido não possuem mais de 0.5 mm
e as partículas de sólido e paredes do reactor não causam problemas sérios de erosão ou atrito

e há necessidade de regenerar frequentemente o catalisador

Então ... recomenda-se a utilização de um reactor do tipo Leito Fluidizado

Evidentemente que cada uma destas regras, por si só, pouco resolve. O sistema de inferência permite articular e definir as linhas de raciocínio através das quais o sistema pericial aplica o conhecimento que possui, disperso pelas dezenas ou centenas de regras que constituem a sua base de conhecimento.

Sistemas de Suporte

Ainda que seja possível construir de raiz um sistema pericial através da utilização de uma linguagem de programação (ainda que linguagens especialmente concebidas para utilização em inteligência artificial, como o LISP, sejam particularmente eficazes, é possível fazê-lo em C, Pascal, FORTRAN ou mesmo BASIC), existem hoje em dia disponíveis

no mercado diversos tipos de suportes de desenvolvimento de sistemas periciais. Ainda que às custas de uma diminuição na flexibilidade e liberdade na construção do sistema, estes suportes informáticos reduzem drasticamente o tempo necessário para o implementar.

Reacexp: um consultor no projecto de reactores químicos

Em qualquer tipo de processo industrial a transformação das matérias-primas em produtos acabados dá-se através de um conjunto sequencial de operações unitárias que decorrem e envolvem diversos tipos de peças de equipamento.

O projecto individual de cada uma dessas peças de equipamento desenvolve-se em duas fases essenciais:

1) Com base em considerações de natureza heurística e algumas indicações qualitativas, é possível fazer uma decisão preliminar sobre o tipo de equipamento, configuração genérica e definição aproximada de algumas condições operatórias a utilizar.

2) Para as diversas possibilidades abertas em 1) é efectuado um estudo mais detalhado, geralmente associado à utilização de modelos mecanísticos ou empíricos de índole quantitativa. As decisões finais de projecto são tomadas com base nesses mesmos modelos (dimensionamento, determinação exacta de condições operatórias, etc.).

Pela sua própria natureza, parecem óbvias as potencialidades de aplicação da tecnologia dos sistemas periciais à primeira fase do projecto de uma determinada unidade.

Apesar da sua diversidade, é possível enquadrar todas as peças de equipamento dentro de um grupo reduzido de classes, cada qual possuindo características bastante bem definidas. Parece por isso adequado fazer igualmente uso de algumas das propriedades da programação orientada a objectos e proceder a uma descrição hierárquica. Definimos portanto um conjunto de 14 classes genéricas (Figura 1), todas elas pertencentes a uma classe global designada como «Peças de Equipamento».

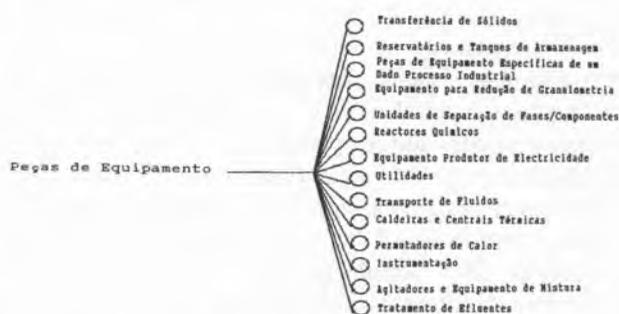


FIGURA 1

Por sua vez, cada classe possui um conjunto de subclasses e/ou propriedades, consideradas pertinentes para caracterizar e descrever cada um dos seus membros.

O sistema pericial por nós desenvolvido, Reacexp, destina-se a ser utilizado como um consultor no projecto de uma das classes acima referida, tendo sido escolhida para o efeito a classe dos reactores químicos. Foi desenvolvido usando um sistema comercial de suporte (NEXPERT). Reacexp possui um total de cerca de 100 regras que representam todo o

conhecimento que o sistema possui. Depois de recolhido e sistematizado todo esse conhecimento, a sua implementação na forma de um sistema pericial não ocupou mais do que o equivalente a cerca de dois dias de trabalho intensivo.

Cada reactor químico é definido como um objecto que pode ser descrito através de um conjunto de diversas propriedades (Figura 2). O seu projecto será intrinsecamente ligado à reacção de interesse industrial que nele se procura realizar. As propriedades dessa mesma reacção são definidas identificando esta com um outro objecto que faz parte do objecto reactor.

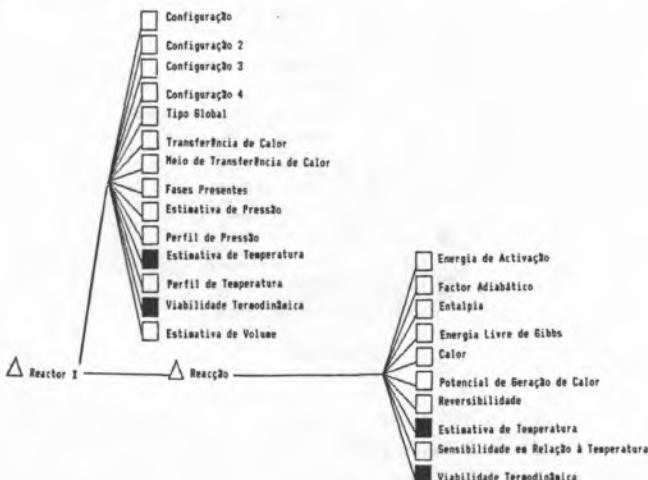


FIGURA 2

Face a um problema concreto, Reacexp estabelece um diálogo progressivo com o utilizador, solicitando o fornecimento de elementos considerados relevantes de acordo com a base de conhecimento e linha de raciocínio seguida. Face à informação disponível, o sistema pericial fornece como resultado final da sessão de consulta um conjunto de sugestões relativamente ao projecto do reactor.

Iremos de seguida proceder a uma descrição mais pormenorizada do conjunto de propriedades consideradas relevantes para a definição de um determinado reactor químico:

Elementos cujo fornecimento é eventualmente solicitado pelo sistema pericial ao utilizador

- * Tipo Global: a um primeiro nível, os reactores podem ser divididos em reactores homogéneos (só uma fase se encontra presente) e heterogéneos (mais do que uma fase envolvida);
- * Fases Presentes: o utilizador poderá escolher uma de entre as diversas possibilidades (gás-sólido-líquido, gás-sólido, líquido, etc.);
- * Estimativa de Pressão: apenas se requer uma ordem de grandeza (nesta fase do projecto os valores exactos de operação são ainda desconhecidos);
- * Estimativa da Temperatura: mesmas observações;
- * Estimativa de Volume: mesmas observações.

Conclusões Obtidas por Reacexp

- * Configuração: face a um determinado problema específico, Reacexp recomenda a utilização de um ou vários possíveis tipos de reactores (pistão, CSTR, leito fluidizado, etc.);

- * Transferência de Calor: de acordo com os elementos fornecidos, o sistema recomenda um modo de operação adiabática ou a transferência simultânea de calor para o reactor;

- * Meio de Transferência de Calor: é sugerido o tipo de fluido considerado mais adequado, caso Reacexp tenha optado pelo modo de operação não adiabática;

- * Indicações Sobre Pressão: uma recomendação genérica sobre o tipo de perfil de pressão a utilizar pode ser formulada;

- * Indicações Sobre Temperatura: as mesmas observações;

- * Viabilidade Termodinâmica: a partir do conhecimento do valor da energia livre de Gibbs da reacção é efectuada uma avaliação preliminar sobre a viabilidade prática da mesma do ponto de vista termodinâmico.

De modo análogo, em relação à reacção química em si, há a considerar os seguintes aspectos:

Elementos Eventualmente Solicitados ao Utilizador

- * Energia de Activação
- * Entalpia da Reacção
- * Energia Livre de Gibbs
- * Estimativa da Temperatura

Resultados Desenvolvidos pelo Sistema

- * Tendo por base o valor do Potencial de Geração de Calor (definido em [10]), fornecido pelo utilizador ou calculado pelo próprio Reacexp, a reacção é considerada como sendo Ligeiramente, Moderadamente, Altamente ou Enormemente Exotérmica/Endotérmica, sendo este valor atribuído à propriedade «Calor» do objecto «Reacção». Este atributo é utilizado posteriormente pelo sistema na tomada de diversas decisões relativas ao projecto do reactor.

- * A partir dos elementos fornecidos, Reacexp determina o valor da constante de equilíbrio da reacção e, de acordo com este, classifica-a como essencialmente Reversível ou Irreversível.

A base de conhecimento de Reacexp cobre praticamente todos os tipos mais comuns de reactores químicos convencionais, incluindo os diversos tipos de reactores heterogéneos (com duas ou três fases presentes). Pensamos ser esta a primeira vez que o conjunto de regras de natureza heurística disponível na literatura sobre um tão alargado leque de reactores foi integrado e compilado num único sistema. O conhecimento foi recolhido através do tratamento de informação retirada de 24 livros de texto (ver bibliografia) na área da Engenharia da Reacção Química. As decisões tomadas baseiam-se essencialmente em critérios pragmáticos e operacionais, mais do que propriamente em apreciações de índole teórica (por exemplo, ainda que um reactor de tipo pistão requeira em geral um menor volume para atingir a mesma conversão numa reacção homogénea em fase líquida, é sabido que em termos de prática industrial é muito mais comum encontrar CSTRs para este tipo de reacção).

As principais limitações do sistema, tal como ele se encontra presentemente, quanto à gama de casos que se encontra apto a analisar, são as seguintes:

* apenas abrange sistemas onde uma única reacção (ou pseudo-reacção) tenha lugar ou possa ser considerada como dominante;

* estão igualmente excluídos aqueles sistemas em que a fase sólida seja ela própria um reagente.

Depois desta descrição geral do sistema, o melhor será acompanhar uma sessão simulada de consulta, de entre as várias utilizadas para testar o seu funcionamento e avaliar a qualidade das sugestões obtidas.

Consideremos então o seguinte caso:

«Pretende-se projectar um reactor para produção de poliestireno. A reacção decorre na fase líquida e não há necessidade de adicionar qualquer catalisador. O potencial de geração de calor é de 8.9 e a temperatura de operação na ordem dos 423 K. A mistura reactiva é altamente viscosa e o controlo da temperatura no reactor muito importante para a qualidade do produto final. A reacção pode ser considerada irreversível».

Existem diversos modos possíveis para iniciar uma sessão de consulta com Reacexp. Caso o utilizador assim o pretenda, poderá simplesmente manifestar o desejo de ser auxiliado pelo sistema e deixar-se guiar pelas linhas de raciocínio e questões colocadas pelo mesmo. Neste exemplo concreto, dado que existe à partida alguma informação relevante, a sessão é iniciada pelo utilizador, através de um conjunto de indicações fornecidas. Dado que o sistema não possui uma interface de linguagem natural, o seguinte diálogo é uma adaptação do modo de funcionamento interactivo de Reacexp, tal como surge no monitor:

«Utilizador - A reacção que pretendo realizar é irreversível e viável do ponto de vista termodinâmico. O potencial de geração de calor é de 8.9. Quais são os aspectos a considerar em termos de projecto para este reactor?

Reacexp - Preciso que me diga se o reactor é homogéneo ou heterogéneo.

Utilizador - Homogéneo.

Reacexp - E em que fase decorre a reacção?

Utilizador - Na fase líquida.

Reacexp - Bom, então neste caso há essencialmente que optar, em termos de configuração, entre um CSTR ou um reactor tipo pistão. As regras 11 e 12 da minha base de conhecimento dizem-me que no caso de a reacção ser altamente exotérmica um CSTR seria a melhor alternativa. Preciso portanto de avaliar a exotermicidade da reacção. Para isso disponho também de um conjunto de regras que me permitem concluir, a partir do potencial de geração de calor (fornecido pelo utilizador, mas que eu também poderia ter calculado), que esta reacção é apenas moderadamente exotérmica. Por aqui não posso concluir a favor de um CSTR. Mas a minha regra 10 estabelece que um CSTR é também a solução adequada para este problema no caso de o controlo ou homogeneidade da temperatura no reactor serem essenciais. Posso considerar que assim é?

Utilizador - Sim, de facto o controlo de temperatura é vital para a qualidade final do produto.

Reacexp - Ótimo, então um CSTR ou uma bateria destes parece ser a solução adequada. Vejamos agora o que posso aconselhar em relação à temperatura. Dado que a operação é irreversível, as minhas regras permitem concluir que a temperatura deverá ser tão elevada quanto possível. Finalmente,

dado que a reacção é moderadamente exotérmica, a minha regra 3 recomenda que ela se processe com arrefecimento simultâneo do reactor e, atendendo à gama de temperaturas a utilizar, a regra 75 sugere a aplicação de água de arrefecimento como meio de transferência de calor.»

Todos os elementos e conclusões relacionados com uma qualquer sessão de consulta são resumidos e podem ser obtidos por simples observação do objecto que representa o reactor, e que apresenta agora o seguinte aspecto (Figura 3), terminada que foi a sessão de consulta.



FIGURA 3

À semelhança deste exemplo, testámos o sistema através da apresentação de 6 casos diferentes de reactores actualmente utilizados industrialmente, incluindo reactores homogéneos tubulares (conversão de etano em etileno), catalíticos de leito fixo (produção de amoníaco), multitubulares (produção de anidrido ftálico a partir de xileno), catalíticos de leito fluidizado (conversão de propileno em acrilonitrilo), e trifásicos (hidrogenação de óleos insaturados).

Em qualquer dos casos as recomendações feitas por Reacexp estão em plena concordância com a prática industrial e o tipo de reactores e condições operatórias utilizadas para efectuar as mesmas conversões.

Em resumo, Reacexp possui conhecimento e elabora sugestões em relação aos seguintes quatro grandes grupos de decisões:

Decisões Comuns a Todo o Tipo de Reactores

- 1 - Apreciação Qualitativa sobre a Viabilidade Industrial da Reacção do Ponto de Vista Termodinâmico;
- 2 - Indicação sobre se a reacção deverá ocorrer com transferência de calor ou em condições adiabáticas. No primeiro caso é ainda sugerido o meio de transferência de calor a utilizar;
- 3 - Recomendação sobre o tipo de perfil de temperatura a utilizar ao longo do reactor.

Decisões Específicas

- 4 - Configuração e tipo de reactor considerado mais adequado para efectuar a desejada conversão.

Conclusões

Procurou-se com este artigo evidenciar o conjunto de oportunidades que os sistemas periciais podem representar quan-

do aplicados em diversos domínios da Química e Engenharia do Processo.

Depois de efectuar uma breve apresentação dos princípios e fundamentos dos sistemas periciais, é descrito e analisado um sistema protótipo, Reacexp, destinado a actuar como um consultor no projecto de reactores químicos. Pretende-se também com este exemplo mostrar que, tirando partido dos sistemas comerciais do suporte, é possível implementar num curto espaço de tempo um sistema pericial capaz de produzir resultados bastante interessantes e promissores.

Referências

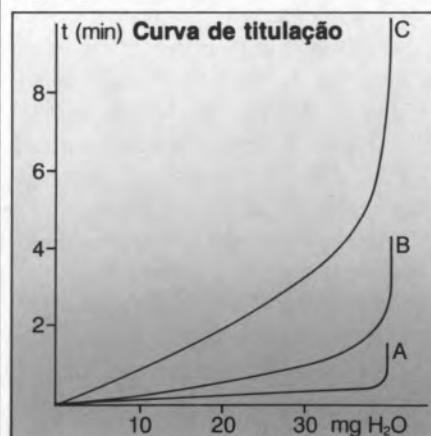
- [1] Douglas, J., «Conceptual Design of Chemical Processes», McGraw-Hill (1988).
- [2] Rudd, Powers & Sirola, «Process Synthesis», Prentice-Hall (1972).
- [3] Levenspiel, O., «Chemical Reactor Engineering», 2nd Edition, John Wiley & Sons (1972).
- [4] Ulrich, G., «A guide to chemical engineering process design and economics», John Wiley & Sons (1984).
- [5] Landau, R. (Editor), «The Chemical Plant», Reinhold Publishing (1966).
- [6] Liu, Y. et al (Editors), «Recent Developments in Chemical Process and Plant Design», John Wiley & Sons (1987).
- [7] Rudd, D. & Watson, C., «Strategy of Process Engineering», John Wiley & Sons (1968).
- [8] Wells, G. & Rose, L., «The art of chemical process design», Elsevier (1986).
- [9] Resnick, W., «Process Analysis and Design for Chemical Engineers», McGraw-Hill (1981).
- [10] Rase, H., «Chemical Reactor Design for Process Plants», John Wiley & Sons (1977).
- [11] Rose, L., «Chemical Reactor Design in Practice», Elsevier (1981).
- [12] Satterfield, C., «Heterogeneous Catalysis in Practice», McGraw-Hill (1980).
- [13] Page, J., «Applied Heterogeneous Catalysis», Technip (1987).
- [14] Gianetto, A. & Silveston, P., «Multiphase Chemical Reactors», Hemisphere (1986).
- [15] Coulson, J. & Richardson, J., «Chemical Engineering», vol. 6, Pergamon (1983).
- [16] «Perry's Chemical Engineering Handbook», 5th Edition, McGraw-Hill (1986).
- [17] Walas, S., «Chemical Process Equipment», Butterworths (1988).
- [18] Denbigh, K. & Turner, J., «Chemical Reactor Theory», 3rd Edition, Cambridge University Press (1984).
- [19] Fogler, H., «Elements of Chemical Reaction Engineering», Prentice-Hall (1986).
- [20] «Faith, Keyes & Clark's Industrial Chemicals», 4th Edition, John Wiley & Sons (1975).
- [21] Saraiva, P., «Sistemas Periciais: uma oportunidade», artigo submetido para publicação na Revista da Ordem dos Engenheiros (1990).
- [22] McKetta, J. (Editor), «Encyclopedia of Chemical Processing and Design», Marcel Dekker (1976).
- [23] Kunii, D. & Levenspiel, O., «Fluidization Engineering» (1977).
- [24] Rachamandran, P. & Chandhari, R., «Three-Phase Catalyst Reactors» (1983).

Informação Riedel-de Haën:

TITULAÇÃO KARL-FISCHER

HYDRANAL® Titulação KF perfeita!

HYDRANAL® é a nova geração de reagentes de Karl-Fischer isentos de piridina. Os reagentes HYDRANAL® melhoraram drasticamente as características de titulação, sendo por isso usados em laboratórios de análise espalhados por todo o mundo. Estes reagentes estão patenteados mundialmente.



Curva A: Solvente-titulante HYDRANAL® (reagente com dois componentes)
Curva B: Compósito HYDRANAL® (reagente monocomponente)
Curva C: Reagentes antigos contendo piridina

Vantagens:

- titulação rápida
- ponto final estável
- resultados precisos
- isentos de piridina
- isentos de metilglicol

**Riedel-de Haën
Aktiengesellschaft
Wunstorfer Str. 40
D-3016 Seelze 1
Telefon (51 37) 7 07-248**

**Hoechst Portuguesa S.A.
Apartado 6
Estrada Nacional - Lisboa-Sintra
Mem Martins / Portugal
Telefones (1) 921 21 60 / 921 77 23
Telex: 16380 Hoelis
Telefax: (Infotec 6510) (1) 921 00 10**

Convite à Reflexão ...

Sobre o espírito crítico

Em Portugal, embora de uma forma aparentemente mansa, tem vindo desde há muito a praticar-se uma política desincentivadora da actividade espiritual. Alternando alguns períodos em que se verifica uma maior liberdade de expressão, com outros submetidos a critérios ético-políticos de vistas curtas e limitativas, tem sido uma constante o clima de esterilidade criadora e de conformismo generalizado. Quer a confusão reinante em períodos de anarquia cultural pouco fecunda, quer a oficialização de uma cultura vigiada e estéril, quer o bulício de uma cultura falsamente promissora, com as suas consequentes gavetas vazias, têm reflectido o mesmo e indisfarçável fenómeno da menoridade intelectual da nação.

Não é necessário criar censuras, nem enviar polícias zelosos, nem entronizar quaisquer anjos negros do mal e da insanidade. Os próprios cenáculos culturais, de inspiração oficial ou comunitária, empresarial ou cooperativa, através de um conjunto de práticas e de hábitos consagrados, resolvem de forma higiénica e quase mecânica o predomínio incontestado da mediocridade e até da vulgaridade. Sem quase dar por isso, alguns pensadores e artistas de mérito e de renome vão-se convertendo em cúmplices de um estado de coisas que corre o risco de perpetuar-se através de décadas, quiçá de séculos.

Do que se está falando não é só das associações culturais e dos seus corpos gerentes, nem dos prémios e sua consagração na vida social, nem sequer de quem é escolhido pela classe política para representar o País dentro e fora de portas. Porque, de modo fragmentário, até pode estar tudo certo, incluindo os subsídios e bolsas, a presença em congressos ou a escolha de textos para antologias escolares. Aquilo a que queremos referir-nos é, especialmente, ao «espírito» que impõe os critérios de valorização e hierarquização da cultura objectivas e que acaba por determinar o lugar que lhe cabe no corpo de valores nacionais. E são também a seriedade, a sinceridade, a intrínseca honestidade, com que os poderes norteadores da civilização encaram a realidade cultural e de que forma a assimilam, em ordem a transformarem-se e aperfeiçoarem-se.

Isto quer simplesmente dizer que nem os benefícios materiais nem os gestos de significado simbólico, desde os subsídios e prémios até às condecorações e elogios públicos, adquirem qualquer relevância se não forem confrontados com os graus de íntima seriedade, de sinceridade e de honestidade com que foram instituídos, atribuídos e aceites.

[...] Em Portugal, tem sido dramática a fulanização da cultura e a mundanização da vida do espírito. De que modo a mediocridade, nas mais variadas circunstâncias, e através das vicissitudes políticas, tem podido contar com a complacência das instituições públicas e privadas, sempre com ar pacífico e quase civilizado, não pode deixar de ser referido e de vir a constituir uma das obrigatórias explicações para o atraso de importantes sectores da vida espiritual, para referirmo-nos especificamente à filosofia, à ciência e à literatura de ficção.

[...] As armas temíveis de que se serve a falange mediocrática são o silêncio fúnebre, a indiferença aparente e a tranquilidade surpreendida. Não se vêem os livros, não se sabe o que dizem, há outras coisas muito mais importantes a tratar. Sugere-se que a falta de qualidade não tem direitos, e que os amores-próprios feridos devem ser entregues aos clínicos da especialidade psiquiátrica. Os poderes públicos, as instituições de classe e as empresas editoriais ficam, através dos graus honoríficos, da política de prémios e dos resultados comerciais, a representar os critérios decisivos de justiça qualificativa.

Para além disto, resta sempre o juízo da história e a sua pressuposta imparcialidade judicativa...

No espaço de tempo que medeia entre o presente e o juízo histórico situa-se o período de pesadelo e de indefinição em que o País tem de viver e trabalhar, em que as classes dirigentes têm de planificar e orientar, e em que a cultura nacional deve preparar os novos amanhã para a comunidade nacional.

[...] Imanente ao pensamento de todos encontra-se a interrogação de como sair deste impasse, de como quebrar o círculo vicioso que se estabelece na cumplicidade criada entre uma cultura menorizada e uma política inculturizada.

Em nosso entender, a publicação de obras destinadas a esclarecer, informar e preparar o pensamento político nacional adquire carácter de precedência, pois são as pontas de lança do espírito crítico na área da governação e da orientação cultural do País. Em lugar de se envolverem em longos circunlóquios com a cultura oficial e oficializada, cujo aperfeiçoamento retórico faria empalidecer um qualquer sofista da melhor cepa helénica, tais obras visam directamente a classe dirigente e o equacionamento das tarefas que lhe estão cometidas. Embora vindos da área cultural, e contando com uma preparação de base exigente, tais trabalhos deverão ter em mira um sucesso concreto de cidadania e de prática social.

Um Curso Prático de Cinética Química

4. Funções termodinâmicas de transferência: efeito de solvente

Lídia M.P.C. Albuquerque^aAna M.N. Simões^aRaquel M.C. Gonçalves^a

A passagem da velocidade específica ao mecanismo tem, para o estudioso de Cinética Química, o mesmo encanto que a passagem do Cabo das Tormentas para os antigos navegadores. É um domínio difícil, lento e recheado de perigos, qualidades estas que, hoje tal como no passado, não têm características inibidoras, antes catalisam o processo de investigação. Nesta passagem é possível identificar estudos de determinados efeitos sobre a velocidade específica:

- os efeitos da temperatura e da pressão que constituem talvez, no seu conjunto, os estudos mais utilizados no acesso ao mecanismo;
- os efeitos da constante dielétrica e da força iónica que são muito importantes em reacções em fase líquida que envolvam iões e moléculas altamente polares;
- os efeitos isotópicos que apresentam particular relevo em reacções em Química Orgânica;
- os efeitos catalíticos, homogéneos e heterogéneos, cujo estudo é indispensável a nível da Química Industrial.

Este conjunto de efeitos pode agora ser canalizado até ao mecanismo por duas grandes vias: as análises de correlação e as funções termodinâmicas de transferência (Figura 1).

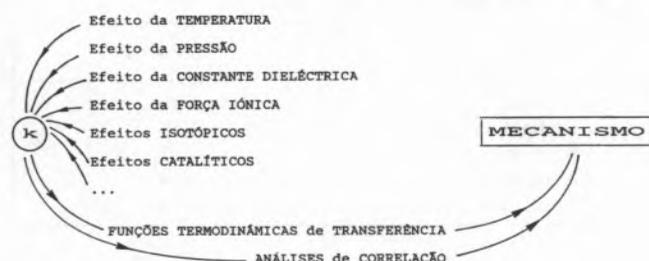


FIGURA 1

Neste artigo pretendemos complementar os estudos sugeridos sobre as solvólises de halogenetos de butilo terciário em solventes hidroxílicos [1-3], por recurso ao cálculo de funções termodinâmicas de transferência, o que permitirá aos alunos atingirem um estágio superior do conhecimento reacional e assim poderem formular e testar propostas mecanísticas em bases mais seguras.

As funções termodinâmicas de transferência

Uma função termodinâmica de activação, $\Delta^\ddagger X$, é definida pela diferença entre a função no estado de transição, X_t , e no estado inicial, X_i ,

$$\Delta^\ddagger X = X_t - X_i$$

não se conhecendo, em princípio, os seus valores absolutos num e noutro estado. Sendo assim, diferenças encontradas em funções termodinâmicas de activação de reacções que apenas se distinguem numa variável interna do sistema não podem ser decisivamente atribuídas a modificações estruturais no estado inicial, no de transição ou em ambos.

Foi com o fim de tornar esta dificuldade que Winstein e Fainberg [4] propuseram, nos anos 50, decompor os valores das funções termodinâmicas de activação nas contribuições relativas aos dois estados, através do cálculo de funções termodinâmicas de transferência. Posteriormente, muitos investigadores produziram trabalhos neste domínio, sendo de salientar os de Arnett e Abraham [5-7].

Considere-se um conjunto de reacções que diferem numa propriedade interna do sistema, o solvente por exemplo, cujo efeito pretendemos estudar – Figura 2.

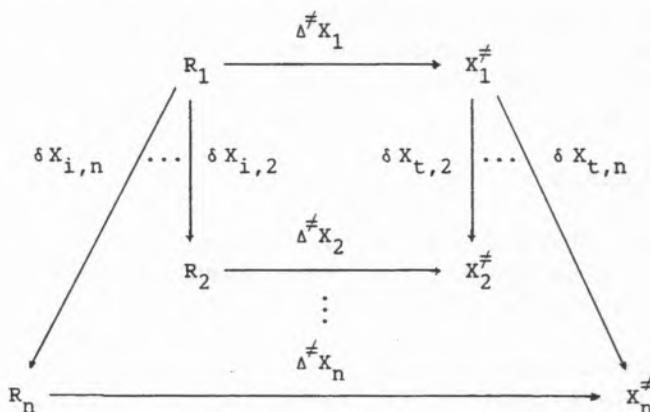


FIGURA 2

Nesta figura os reagentes são representados por R, os complexos activados por X^\ddagger e os índices 1, 2, ..., n referem-se aos diferentes solventes. Tomando arbitrariamente o solvente 1 como referência, o esquema da Figura 2 pode ser traduzido pela seguinte equação genérica:

$$\delta X_{ij} = \delta X_{ij} + \Delta^\ddagger X_j - \Delta^\ddagger X_i = \delta X_{ij} + \delta \Delta^\ddagger X_j$$

onde $j = 2, \dots, n$.

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

As funções termodinâmicas de transferência, assinaladas por um δ , podem definir-se não só para espécies moleculares $-\delta X_{i,j}$ para os reagentes e $\delta X_{i,j}$ para os complexos activados – mas também para processos reaccionais $-\delta\Delta^*X_j$ para o processo de activação*.

A determinação de $\delta X_{i,j}$, que nunca pode ser feita experimentalmente, depende do conhecimento da correspondente função para os reagentes e para o processo de activação; $\delta X_{i,j}$ obtém-se, por exemplo, por medidas de pressão de vapor (lei de Henry) e análise cromatográfica gás-líquido, no caso da energia de Gibbs [8], ou de variações de temperatura e técnica calorimétrica, no caso da entalpia [9]; $\delta\Delta^*X_j$ é de obtenção cinética, desde que aceites os pressupostos da Teoria do Estado de Transição [1, 2].

Um dos aspectos que influencia a escolha da função ou funções a interpretar é a incerteza com que se determinam as grandezas experimentais [2]. Não admira, pois, que a maioria dos trabalhos efectuados no âmbito das funções termodinâmicas de transferência recaia no uso da energia de Gibbs.

O método: da observação à interpretação

Energia de Gibbs de transferência do complexo activado

Um estudo sistemático do efeito de solvente numa reacção em solução não dispensa hoje em dia a tentativa de descrevê-lo quantitativamente em termos do estado inicial e de transição, entendidos de uma forma independente. Assim tem sido feito para a reacção do cloreto de butilo terciário em muitos solventes. Este procedimento vai ser aqui ilustrado para um pequeno número de solventes hidroxílicos, dentre os quais o metanol foi tomado arbitrariamente como o solvente padrão.

Aplicação

Determinação da constante de velocidade da etanolise do *t*-BuCl nas seguintes condições experimentais: $[t\text{-BuCl}]_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ e $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Para seguir a evolução da reacção ao longo do tempo utilize a técnica condutimétrica [1, 2, 10].
2. Para calcular a constante de velocidade use um método de intervalo de tempo constante [1, 10, 11].
3. Estime o valor mais provável de k e respectivo desvio padrão [12].
4. Estime o valor mais provável de Δ^*G e respectivo desvio padrão, recorrendo à equação fundamental da Teoria do Estado de Transição [2, 10].
5. Estime $\delta\Delta^*G$ e respectivo desvio padrão, tomando o metanol como solvente de referência [3].
6. Compare o valor obtido com o apresentado na Tabela 1.

* O operador Δ relaciona-se com a reacção e o δ com o efeito em estudo, sendo, porém, permutáveis.

TABELA 1

Energias de Gibbs de transferência para o processo de activação da reacção de solvólise de *t*-BuCl em diferentes solventes, a 25,0 °C

Solvente	$\delta\Delta^*G_j / \text{kJ mol}^{-1}$
água	-26,0
metanol	0
etanol	5,5
1-propanol	7,0
1-butanol	8,1
2-propanol	9,4
2-metil-2-propanol	12,4

Na Tabela 1 apresentam-se os valores de $\delta\Delta^*X_j$ que vão ser decompostos nas contribuições dos reagentes (estado inicial) e dos complexos activados (estado de transição), da solvólise do cloreto de butilo terciário, a 25 °C.

Valores de $\delta G_{i,j}$ correspondentes aos da Tabela 1 foram deduzidos a partir do cálculo dos coeficientes de actividade do substrato a diluição infinita, γ^∞ :

$$\delta G_{i,j} = RT \ln (\gamma_j^\infty / \gamma_i^\infty)$$

sendo

$$\gamma^\infty = \left(\frac{p}{p^\circ x} \right)_{x \rightarrow 0}$$

onde p° e p são as pressões de vapor do substrato puro e sobre a solução, respectivamente, e x é a sua fracção molar. Na Tabela 2 encontram-se os valores dos coeficientes de actividade, a diluição infinita e a 25 °C, do cloreto de butilo terciário nos solventes seleccionados [13].

TABELA 2

Coefficientes de actividade de *t*-BuCl em diferentes solventes, a diluição infinita e a 25,0 °C

Solvente	γ^∞
água	$2,2 \times 10^4$
metanol	10,0
etanol	6,40
1-propanol	5,59
1-butanol	4,62
2-propanol	6,04
2-metil-2-propanol	4,60

Aplicação

Com base nos valores das Tabelas 1 e 2 é possível determinar as energias de Gibbs de transferência para o estado inicial e de transição.

1. Estime os valores de $\delta G_{i,j}$, tomando o metanol como solvente de referência.
2. Estime os valores de $\delta G_{i,j}$, tomando o metanol como solvente de referência.
3. Compare os resultados obtidos com os que se apresentam na Tabela 3.
4. Interprete os resultados tendo em vista uma maior informação sobre a natureza das interações substrato-solvente no estado inicial e no de transição.

Na Tabela 3 mostram-se os valores de $\delta G_{i,j}$ e $\delta G_{i,j}$ para a solvólise de *t*-BuCl em diferentes solventes, a 25 °C.

TABELA 3

Energias de Gibbs de transferência para os estados inicial e de transição da reacção de solvólise de *t*-BuCl em diferentes solventes, a 25,0 °C

Solvente	$\delta G_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\delta G_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$
água	19,1	-6,9
metanol	0	0
etanol	-1,1	4,4
1-propanol	-1,4	5,6
1-butanol	-1,9	6,2
2-propanol	-1,3	8,1
2-metil-2-propanol	-1,9	10,5

Como se pode ver nas Tabelas 1 e 3, o valor elevado e negativo de $\delta\Delta^*G_j$ para a água, em relação ao metanol, é principalmente devido a uma grande diminuição de estabilidade do estado inicial (provável rotura de ligações de hidrogénio do solvente na esfera de solvatação do substrato), enquanto que, para os alcoóis, é consequência primeira de uma diminuição de estabilidade do estado de transição, tanto maior quanto menores as características de polaridade do solvente.

Soluto modelo

Estudos mecanísticos com base na determinação de funções termodinâmicas de transferência associam, com frequência, uma hipótese «extra-termodinâmica*»: entidades moleculares que tenham valores semelhantes de funções termodinâmicas de transferência são estruturalmente semelhantes.

A utilização deste postulado permite comparar o comportamento dos reagentes e do complexo activado com eventuais solutos modelo, em termos de funções termodinâmicas de transferência.

Na Tabela 4 apresentam-se valores de energia de Gibbs de transferência de vários solutos alguns dos quais, face às suas dimensões de separação de carga, se prevê serem modelos adequados para o estado inicial ou de transição da reacção de solvólise de *t*-BuCl [13, 14].

TABELA 4

Energias de Gibbs de transferência de vários compostos, a 25,0 °C

Solvente	$\delta G_M / \text{kJ mol}^{-1}$			
	Etano	pentano	glicina	tetrametilamónio
água	11,8	20,5	-14,3	-12,5
metanol	0	0	0	0
etanol	-1,3	-2,3	5,1	6,3
1-propanol	-1,9	-3,4	5,8	8,0
1-butanol	-2,5	-4,1	6,9	9,2
2-propanol	-1,8	-2,8	6,4	9,6
2-metil-2-propanol	-3,1	-4,2	7,3	16,3

Aplicação

Com base nos valores da Tabela 3 e 4 é possível propor algumas características estruturais para o estado inicial e de activação.

* A designação «extra-termodinâmica» significa que as relações estabelecidas entre as grandezas termodinâmicas não se enquadram no formalismo rigoroso da Termodinâmica Clássica.

1. Trace os gráficos de variação de δG_{ij} com δG_M . Determine os respectivos coeficientes de regressão linear simples, coeficientes de correlação e desvio padrão do ajuste.

2. Repita o procedimento descrito em 1 para as variações de δG_{ij} com δG_M .

3. Atendendo aos resultados obtidos em 1 e 2, escolha os solutos que lhe pareçam ser melhores modelos do estado inicial e de transição da reacção de solvólise. Interprete a sua escolha, tendo em vista uma maior informação sobre as características estruturais dos dois estados.

As Figuras 3 e 4 mostram a correlação que se obtém entre a energia de Gibbs de transferência do reagente *t*-BuCl ($V = 111 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\mu = 2 \text{ D}$) e a do soluto modelo pentano ($V = 116 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\mu \approx 0 \text{ D}$) e a energia de Gibbs de transferência do correspondente complexo activado e do soluto modelo tetrametilamónio ($V = 107 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; par-iónico).

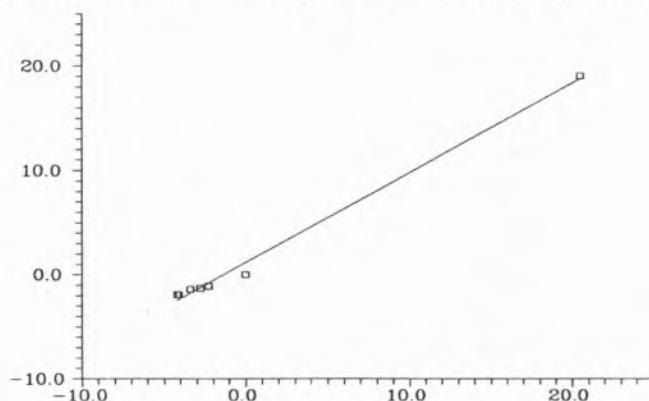


FIGURA 3
 δG_{ij} em função de $\delta G_{\text{pentano}}$

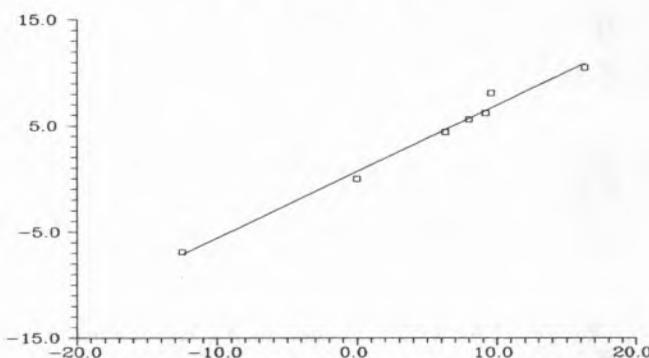


FIGURA 4
 δG_{ij} em função de $\delta G_{\text{tetrametilamónio}}$

Os comentários

Da observação comparativa das Tabelas 3 e 4 e das Figuras 1 e 2 pode concluir-se que (i) moléculas não polares ou fracamente polares originam bons modelos do estado inicial da reacção solvolítica de *t*-BuCl em solventes hidroxílicos, enquanto que são as moléculas mais polares que se assemelham estruturalmente ao complexo activado, desde que os modelos tenham dimensões semelhantes às das espécies em estudo; (ii) se as espécies em análise e os solutos modelo têm dimensões muito diferentes deve existir uma contribuição significativa de efeitos «não polares» [13], o que se traduz

pela não linearidade δG vs. δG_M ; (iii) o comportamento do complexo activado assemelha-se ao de um par-iónico, prevendo-se pois que a sua estrutura admita um razoável estiramento da distância de equilíbrio C-Cl com o consequente aumento de polaridade ($\mu \cong 9$ D) – Figura 5.

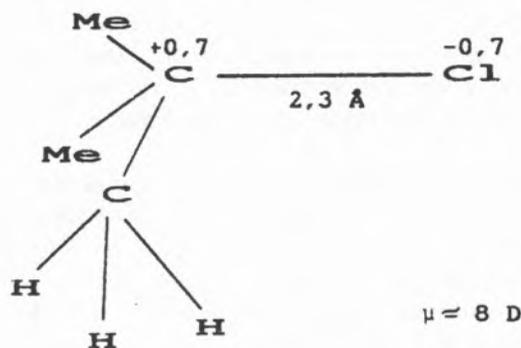


FIGURA 5

Estrutura provável do complexo activado da solvólise de *t*-BuCl

A metodologia descrita neste artigo para a análise de sistemas reaccionais (efeito de solvente), por via do cálculo de funções termodinâmicas de activação, pressupõe que as reacções em estudo sejam lentas ou moderadamente lentas, de tal modo que o tempo necessário para as determinações experimentais que conduzem aos valores de δX_i , após a mistura dos reagentes, se possa considerar desprezável face ao tempo reaccional. Acrescente-se que a complexidade de

tratamento aumenta quando os reagentes são espécies altamente dissociáveis em solução [6].

Por fim convém referir que o método apresentado é muito geral; pode, desde que ultrapassados os conditionalismos de ordem experimental, ser aplicado a qualquer reacção, a qualquer função termodinâmica e a qualquer efeito. A nível teórico, as hipóteses adjacentes são as da Teoria do Estado de Transição e o Princípio da Analogia Química, como condição necessária e suficiente.

Referências

- [1] F.E.L. Martins e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1988, **34**, 31.
- [2] A.M.N. Simões, A.R.T. Calado, L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1989, **35**, 25.
- [3] L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1990, **41**, 41.
- [4] S. Winstein e A.H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**, 5937.
- [5] E.M. Arnett, W.G. Bentrude, J.J. Burke e P. McC. Duggleby, J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, 1541.
- [6] M.H. Abraham, Progr. Phys. Org. Chem., 1974, **11**, 1.
- [7] M.H. Abraham, Pure Appl. Chem., 1985, **57**, 1055.
- [8] M.H. Abraham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 1343.
- [9] A.M.N. Simões e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1986, **25**, 21.
- [10] L. Albuquerque e R. Gonçalves, «Cinética Química», Escolar Editora, Lisboa, 1986.
- [11] E.S. Swinbourne, «Analysis of Kinetic Data», Appleton Century Crofts, New York, 1971.
- [12] R.P. Bevington, «Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences», McGraw-Hill, New York, 1966.
- [13] M.H. Abraham em «Advances» in Solution Chemistry», ed. I. Bertini, L. Lunazzi e A. Dei, Plenum Press, New York, 1981, pag. 341-354.
- [14] M. H. Abraham, A. Nasehzadeh, J.J. Moura Ramos e J. Reisse, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1980, 854.

44
Ru
101,07

RUTÉNIO, de **Ruthenia**, o nome latino da Rússia; descoberto em 1844. O ruténio puro é demasiado duro para ser trabalhado. Juntamente com platina, porém, forma uma liga dura muito utilizada (Ru<15%).

45
Rh
102,91

RÓDIO, de **Rhodon**, ou rosa (os seus sais dão origem a soluções cor-de-rosa); descoberto em 1803. Para além de formar ligas, o ródio utiliza-se para cobrir outros metais aos quais confere brilho e resistência. Uma camada fina de ródio vaporizado depositada sobre vidro produz espelhos excelentes.

46
Pd
106,42

PALÁDIO, do asteróide **Pallas**; descoberto em 1803. É resistente à corrosão e, por isso, incorpora-se em relés para telefone e instrumentos cirúrgicos. Usa-se também juntamente com o ouro, a prata e outros metais em tratamentos dentários.

47
Ag
107,87

PRATA, do inglês antigo **Seolfor**, prata; o símbolo provém do seu nome latino **argentum**; pré-histórico. É o melhor condutor do calor e da electricidade. Os seus sais usam-se em fotografia: quando o brometo de prata é exposto à luz, sofre reacção química cuja revelação torna visível.

48
Cd
112,41

CÁDMIO, de **Kadmia**, ou terra; descoberto em 1817. O Cádmiio aparece na natureza conjuntamente com o zinco. É um excelente consumidor de neutrões em reacções atómicas em cadeia. Usa-se também em baterias de níquel-cádmiio. O seu sulfito, amarelo vivo, constitui um popular pigmento entre os artistas plásticos.

Influência do Método de Extracção de Lípidos na Composição em Ácidos Gordos em Fungos Filamentosos

Ana Maria A. Braga da Cruz Ferrão ^a
 Maria de Lourdes Quinta C. Pequeno ^b

Ensaíram-se diversos métodos de extracção de lípidos totais em dois fungos filamentosos «Aspergillus flavus» e «Penicillium oxalicum» crescendo sempre no mesmo meio de cultura.

Determinaram-se por cromatografia gás líquido os ácidos gordos componentes dos lípidos extraídos para escolher qual o método de extracção mais eficiente.

Introdução

Durante muito tempo, a sistemática vegetal socorreu-se essencialmente de caracteres morfológicos. Com o evoluir dos conhecimentos, e muito particularmente nas plantas inferiores, reconheceu-se que a sua diferenciação apenas com base naqueles caracteres, era insuficiente e, recorrendo a outras informações, foi possível separar espécies, variedades e raças que até aí se consideravam como as mesmas.

Uma das tendências que tem sido explorada nesta matéria envolve a procura de diferenças significativas quanto à presença ou quantidade de determinados constituintes. Os resultados conseguidos têm sido, no geral, muito interessantes e uma «quimiotaxonomia» entrou hoje abertamente na linguagem dos cientistas e de muitos utilizadores da ciência, particularmente na área dos microorganismos.

De há muito que um de nós se vem dedicando ao estudo dos ácidos gordos e à diferença específica das plantas superiores através da composição da gordura das sementes em ácidos gordos [3-7] e outro concentrando a sua atenção nos problemas ligados à utilização dos fungos com carácter industrial. Pretende-se agora reunindo as duas áreas de especialização iniciar estudos, em microorganismos, sabendo-se que nestes as características morfológicas são no geral muito idênticas e, por isso, normalmente insuficientes para a sua distinção, tanto mais quanto se sabe que certos tipos de raças, morfológicamente idênticos têm comportamentos tecnológicos e utilizações industriais muito diferentes.

Neste trabalho, que se tem por inovador em Portugal, pretende-se aplicar a dois fungos filamentosos (*Aspergillus flavus* e *Penicillium oxalicum*, cujo interesse é bem conhecido) a técnica de caracterização diferencial com base na composição qualitativa e quantitativa em ácidos gordos dos lípidos dos seus micélios.

Para atingir os objectivos propostos houve que fazer um estudo prévio muito longo para se definirem melhor as técnicas de extracção de lípidos totais e os solventes mais apropriados, trabalhando sempre com fungos que se desen-

volveram no mesmo meio de cultura e em condições idênticas de temperatura e arejamento.

Material

O material é constituído por tecidos miceliais de duas espécies de fungos filamentosos, *Aspergillus flavus* (CCMI 247) e *Penicillium oxalicum* (CCMI 120) obtidos a partir da colecção de culturas existente no Laboratório de Microbiologia Industrial do DCEAI do LNETI.

O material em estudo resultou dos micélios produzidos por 16 culturas do primeiro fungo e 15 culturas do segundo. Os micélios depois de devidamente separados do meio de cultura foram liofilizados e moídos.

QUADRO 1
 ASPERGILLUS FLAVUS

Cultura	Solvente	Lípidos totais (%)
1. ^a	* B. D.	—
2. ^a	* B. D.	4,4
	Acetona + etanol	21,2
	Eter do petróleo	8,8
	Clorofórmio	9,3
3. ^a	Clorofórmio + Metanol (1:1)	—
4. ^a	Acetona + metanol (1:1)	33,1
5. ^a	Eter do petróleo	8,1
	Eter etílico	9,4
	Clorofórmio	10,0
6. ^a	Eter do petróleo	4,5
	Eter etílico	6,1
	Clorofórmio	7,1
7. ^a	Eter do petróleo	6,0
	Eter etílico	8,0
8. ^a	Eter do petróleo	7,0
	Clorofórmio	10,8
9. ^a	* B. D.	4,7
	Eter do petróleo	6,3
	Clorofórmio	9,4

(Continua)

^a Investigadora Principal do LNETI.

^b Investigadora Auxiliar do LNETI.

ASPERGILLUS FLAVUS

Cultura	Solvente	Lípidos totais (%)
10. ^a	* B. D.	3,9
11. ^a	* B.D.	7,0
12. ^a	* B.D. Eter do petróleo	3,0 4,4
13. ^a	* B.D. Eter do petróleo	5,9 3,8
14. ^a	*B-D. Eter do petróleo	- 4,7

* Blygh and Dyer

QUADRO 2
PENICILLIUM OXALICUM

Cultura	Solvente	Lípidos totais (%)
1. ^a	* B. D.	-
2. ^a	* B.D. Clorofórmio + metanol (1:1)	- -
3. ^a	Eter do petróleo	3,3
4. ^a	Acetona + metanol (1:1)	26,3
5. ^a	Clorofórmio	1,9
6. ^a	Eter do petróleo Clorofórmio	2,4 3,7
7. ^a	Eter do petróleo Eter etílico Clorofórmio	2,0 5,3 5,3
8. ^a	Eter do petróleo Eter etílico	1,2 4,6
9. ^a	Eter do petróleo Clorofórmio	1,3 4,6
10. ^a	* B.D. * B. D. Eter do petróleo Clorofórmio	2,7 2,6 3,8 3,7
11. ^a	* B. D. * B. D. Eter do petróleo Clorofórmio	2,4 2,4 4,0 1,9
12. ^a	* B. D. Eter do petróleo Clorofórmio	2,0 2,0 7,0
13. ^a	* B. D. Eter do petróleo	1,7 1,1
14. ^a	* B. D. Eter do petróleo	- 1,5
15. ^a	* B. D. Eter do petróleo	1,3 2,0

* Blygh and Dyer

Métodos

O material liofilizado e moído, foi em seguida tratado por diversos solventes para extracção dos lípidos totais e estes depois estudados quanto à sua composição em ácidos gordos por cromatografia em fase gasosa.

Obtenção dos micélios

Manutenção das estirpes

Utilizou-se CZAPEK DOX LIQUID MEDIUM DA OXOID pH = 6,8 ± 0,2 (Cza), no desenvolvimento dos micélios.

Meio de cultura

Os fungos foram mantidos em Malt Extract Agar (Bacto Malt Extract; 20 g; Peptona, 1 g; Dextrose, 20 g; Agar, 20 g), (MEA), e utilizados após 10 dias de incubação a 25 °C.

Inoculação e Incubação

Preparam-se balões de 500 cm³ colocando em cada 300 cm³ do meio de cultura Cza inoculados com 10 cm³ duma suspensão de esporos obtidos dum tubo MEA, em CINA a 0,9% estéril incubados em agitador de vaivém durante 10 dias à temperatura de 30 °C.

Separação e preparação dos micélios

Os micélios foram separados do meio de cultura recorrendo à filtração ou centrifugação e depois liofilizados e moídos.

Extracção dos lípidos totais

Para a extracção dos lípidos utilizaram-se diversas técnicas e diversos solventes.

Extracção a frio

Extracção dos lípidos por uma mistura de metanol/clorofórmio (2:1 v/v) de acordo com a técnica de Blygh and Dyer [1].

Extracção a quente

Extracção dos lípidos totais em aparelho de extracção contínua (Soxhlet) durante 72 horas com 16 horas de refluxo. Utilizaram-se os solventes seguintes:

Éter de petróleo p.e 40° - 60° C
Clorofórmio
Clorofórmio + metanol (2:1)
Clorofórmio + metanol (1:1)
Acetona + metanol (1:1)
Acetona + etanol (1:1)

Extracção e metilação directa pelo método de Lepage (modificado e adaptado às nossas condições de trabalho)[8].

A uma toma de micélio liofilizado de aproximadamente 0,3 g, juntam-se 5 cm³ duma solução de metanol/cloreto de acetilo 19:1. Leva-se o preparado a banho-maria à temperatura de 80 °C durante 1 hora e deixa-se arrefecer. Adiciona-se 1 cm³ de água e 2 cm³ de n-heptano. Transfere-se a camada superior para um tubo de ensaio fazendo passar por SO₄ Na₂ anidro e evapora-se sob refluxo de azoto quase à secura. Obtém-se assim os ésteres metílicos dos ácidos gordos prontos a cromatografar.

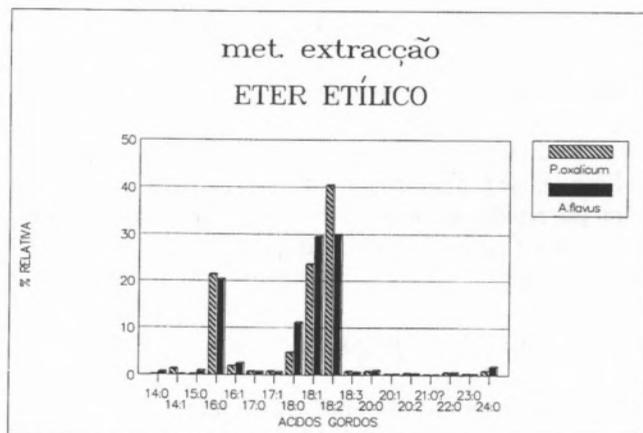


Figura 4

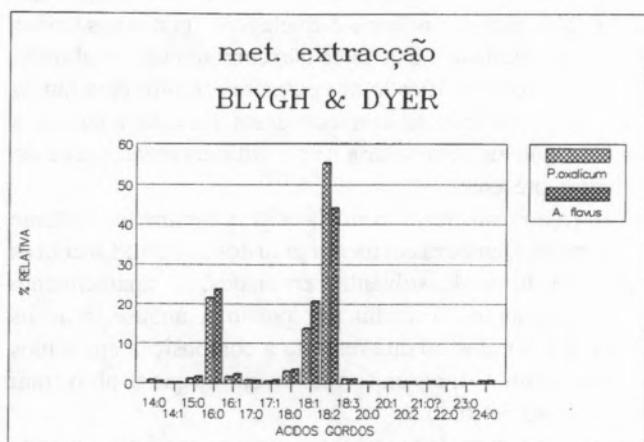


Figura 1

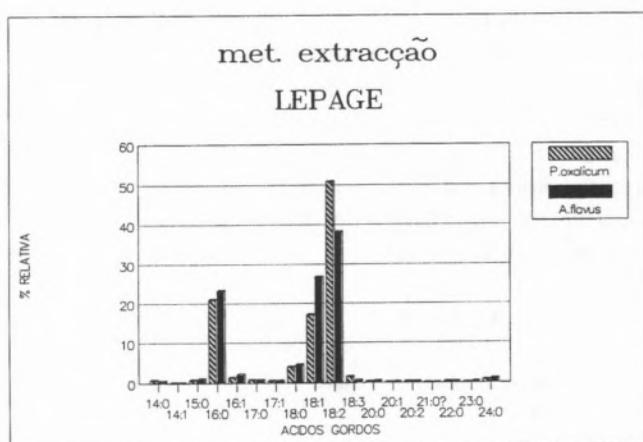


Figura 5

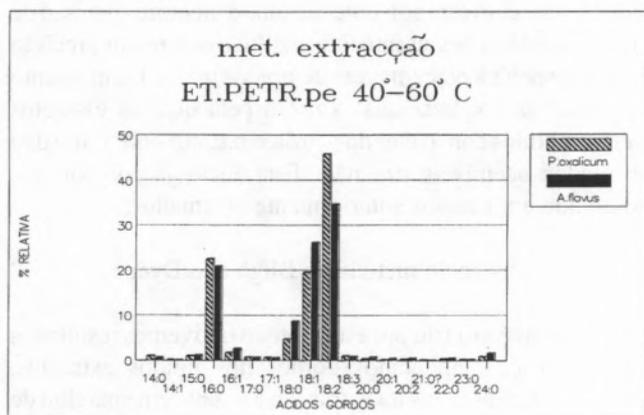


Figura 2

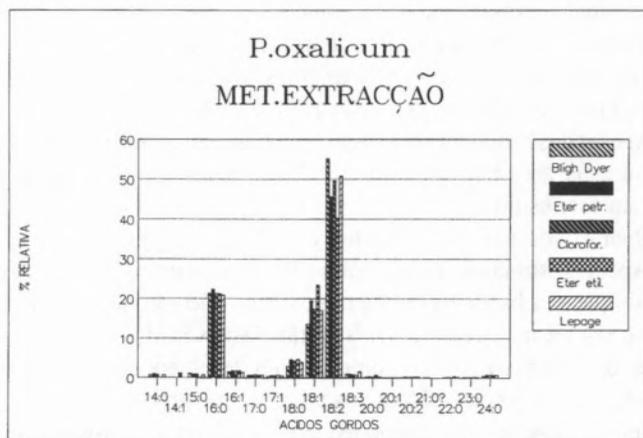


Figura 6



Figura 3

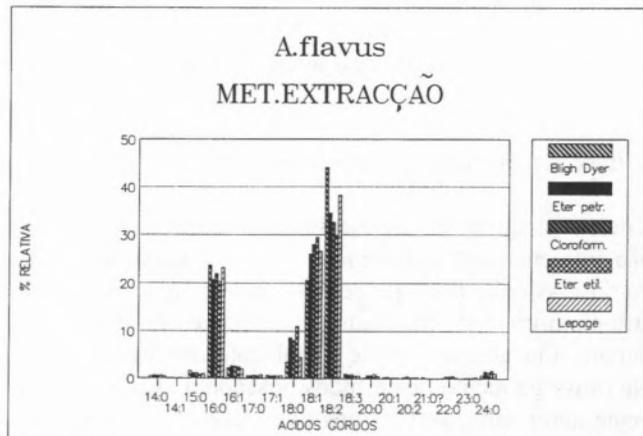


Figura 7

Separação, identificação e doseamento dos ácidos gordos

Preparação dos ésteres metílicos

Na preparação dos ésteres metílicos (exceptuando o método de Lapage), seguiu-se basicamente a técnica de metilação e extracção rápida segundo NP-974, tendo de adaptar o método às condições muito específicas que a análise dos microorganismos exige.

Cromatografia dos ácidos gordos

Foi efectuada por cromatografia gás líquido usando para o efeito um cromatógrafo HEWLETT - PACKARD 5880 A com integrador computadorizado.

Nos ensaios utilizámos colunas de DEGS a 20% em cromosorb W (DMCS) de 80-100 mesh, de 2 m de comprimento, mantida em tudo de aço com diâmetro interno da ordem dos 2 mm, e trabalhámos em condições por nós escolhidas como resultado de anteriores estudos de óleos e gorduras em diversos produtos animais e vegetais.

O cálculo em percentagem dos ácidos gordos foi obtido por integrador computadorizado.

Resultados e discussão

Os resultados constam dos quadros e gráficos que adiante se apresentam.

Supomos ser a primeira vez que em Portugal se publicam dados deste tipo em microorganismos, pelo que lhe atribuímos interesse como informação de base. Pensa-se ser possível em futuro próximo, aprofundar estes conhecimentos, apoiando-nos em técnicas mais avançadas, e logo que seja possível dispor do indispensável equipamento.

Apesar das limitações referidas, é já possível avançar alguma coisa na área que procuramos desenvolver e que se inicia com este estudo.

Quanto aos teores de lípidos totais encontrados nas duas espécies estudadas, considerámo-los muito baixos, e os casos em que se observam teores muito altos não são de considerar pois a maior parte das substâncias extraídas não eram lípidos. Por isso, sob o ponto de vista de obtenção de óleos, estas duas espécies não se nos afiguram de grande interesse, nem era essa a nossa preocupação fundamental; o nosso fim principal era a caracterização dos ácidos gordos desses mesmos lípidos.

Alálise da acção dos diversos métodos e solventes empregados

Extracção a quente em aparelho Soxhlet

É de realçar que os solventes utilizados na extracção a quente não influenciaram grandemente a composição em ácidos gordos. As diferenças que se notaram em algumas culturas atribuímo-las mais às condições alteradas de arejamento, durante a incubação, do que ao solvente empregado.

No prosseguimento dos estudos, visando a escolha do solvente apropriado, verificámos que alguns tiveram que ser eliminados logo à partida. Estão nestas condições as misturas

de solventes empregados na extracção a quente. Este facto deve-se essencialmente à elevada quantidade de substâncias não lipídicas que foram extraídas conjuntamente, como já acima referimos, as quais dificultam o trabalho analítico posterior e falseiam os resultados.

Nalguns casos, o produto extraído apresentou-se sob a forma de uma substância «plástica», onde o prosseguimento das análises era muito dificultado devido à insolubilidade no n-heptano, solvente que seleccionámos para conduzir a metilação dos ácidos gordos, e posterior estudo por cromatografia gasosa.

O éter etílico empregado como solvente de extracção de lípidos em micélios revelou não ser o mais apropriado, já que no exame cromatográfico dos ácidos gordos dá origem a um componente que se sobrepõe ao ácido mirístico (C14), levando-nos a admitir a existência daquele ácido gordo nos lípidos de fungos estudados. Este facto não corresponde à realidade, já que não foi identificado nos extractos obtidos com outros solventes, e o que se conhece desta matéria leva-nos a concluir que ele se revelaria nestas últimas extracções caso estivesse presente.

A extracção com clorofórmio dá origem a extractos bastante pigmentados, embora em menor grau dos que obtidos com as outras misturas de solventes ensaiados. O aparecimento destes pigmentos dificulta um pouco a análise, mas os resultados obtidos no que respeita à composição em ácidos gordos são muito mais uniformes do que os que se obtiveram com éter do petróleo.

Neste caso alguns dados tivemos que rejeitar dado a grande disparidade dos resultados obtidos. Porém os extractos etéreos obtidos com este solvente são quase incolores por isso de muito mais fácil manuseamento analítico e de maior precisão no que respeita à percentagem de lípidos totais. De momento não sabemos explicar qual a razão pela qual os extractos etéreos obtidos com o éter do petróleo p.e. 40° - 60° C ora dão resultados aceitáveis ora não. Este facto já foi por nós observado em estudos anteriormente efectuados.

Extracção a frio pelo método de Bligh and Dyer

Com a extracção a frio por este método obtivemos resultados de composição em ácidos gordos nos lípidos extraídos, bastante diferentes dos da extracção a quente em aparelho de SOXHLET. Assim os teores em ácido linoleico são mais elevados, passando-se o inverso com os ácidos esteárico, oleico, beénico linhocérico.

Os teores em ácido palmítico e palmitoleico não diferem muito com o método de extracção empregado.

Método de Lepage (modificado) [7]

O método de Lepage inicialmente aplicado pelo autor à extracção e metilação de lípidos em microalgas foi por nós adaptado com o mesmo fim a micélios de fungos, obtendo-se resultados que consideramos muito satisfatórios.

É um método de extracção a quente como já foi descrito, em que se faz a extracção e metilação dos ácidos gordos numa mesma operação. Tem pois esta dupla vantagem que muito beneficia em termos de tempo e reagentes.

O método embora pouco ensaiado mostrou no entanto ser

eficiente e rápido e os resultados obtidos na composição em ácidos gordos são semelhantes aos obtidos em aparelho SOXHLET.

Verificámos quando isso foi possível, que numa mesma cultura, o método de extracção a quente ou a frio influenciou a composição em ácidos gordos, mas na extracção a quente com os diversos solventes as diferenças não são muito notáveis, como já aliás referimos.

Comparação das duas espécies estudadas quanto a composição em ácidos gordos dos seus lípidos

Comparando os dois fungos estudados, verificámos que o *A. flavus* tem teor mais elevado de lípidos, e no que se refere à composição em ácidos gordos, o *A. flavus* tem teores mais elevados de ácidos palmitoleico, esteárico, oleico e linhocérico, e menores de ácidos mirístico e linoleico.

Os restantes ácidos gordos têm proporções idênticas. Estes resultados são em nosso entender um contributo válido para ajudar à caracterização taxonómica dos fungos e constituem uma esperança para novos avanços neste domínio.

Comparando os mesmos resultados com os de outros autores [2, 9] verificámos que nem sempre são concordantes e nalguns casos até são bem evidentes as diferenças.

Porém estas diferenças poderão ser encontradas não só nas diferentes condições de desenvolvimento dos fungos nomeadamente o meio de cultura empregado, como no método de extracção de lípidos utilizados, que como nós verificámos tem muita influência na percentagem da composição em ácidos gordos.

Conclusão

Foi evidente a influência do solvente utilizado na percentagem de lípidos extraídos, no conjunto de outros constituintes que são extraídos em simultâneo.

As extracções a quente dão mais rendimento em extracto lípido que as extracções a frio.

Igualmente se verificam diferenças nas gorduras extraídas pelos diversos métodos, no que se refere às suas composições em ácidos gordos. As extracções a frio são mais ricas em

ácido linoleico e nas extracções a quente notam-se teores mais elevados de ácido oleico, esteárico, beénico e linhocérico.

Entre as extracções a quente, utilizando vários solventes, não se notaram diferenças sensíveis quanto à composição em ácidos gordos dos lípidos extraídos.

O método de Lepage (modificado) revelou-se o método mais apropriado para o doseamento dos ácidos gordos, componentes dos lípidos dos microorganismos.

Comparando as características dos dois fungos estudados, verifica-se que o *Aspergillus flavus* se revelou mais rico em extracto lípido e neste os teores de ácidos palmitoleico, esteárico, oleico e linhocérico, são mais elevados, e mais baixos os de mirístico e linoleico.

As diferenças de composição em ácidos gordos que encontramos nos extractos lípidos do *Aspergillus flavus* e *Penicillium oxalicum*, indicam que este processo permite aumentar o número de caracteres que podem ser tidos em conta no aperfeiçoamento e classificação sistemática dos microorganismos.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Eng. Técnica Maria Lucília Afonso e à Auxiliar Técnica Alzira Reis, o apoio analítico prestado, e ao auxiliar Técnico José da Silva o apoio prestado na obtenção dos micélios.

Referências

- [1] Bligh, E.G., Dyer, W.J., Can. J. Biochem. Physiol., 1959, 37.
- [2] Farag, R.S., Youssef A.M., Khalil F.A. e Tahara, Zagesig University, Egypt, JAOCS July, 1981, p. 765-768.
- [3] Ferrão, A.M.B.C., ácidos gordos na semente de Acacia rubra (Delonix regia C.) Garcia de Orta, Ser. Est. Agron., 13 (1-2), 1985, 299-302.
- [4] Ferrão, A.M.B.C., Ácidos gordos no óleo de miolo de pinhão, DCEAI n.º 266 ET-47, 1989.
- [5] Ferrão, J.E.M. e Ferrão, A.M.B.C., Nota sobre a composição das sementes de Cucumis ficifolius de Cabo Verde, Garcia de Horta Ser. Est. Agon., 8 (1-2), 1981, 11-16.
- [6] Ferrão, J.E.M. e Ferrão, A.M.B.C., A semente de Camélia paponica L., como oleaginosa, Rev. Cienc. Agrárias 5 (2), 1982, 45-59.
- [7] Ferrão, J.E.M. e Ferrão, A.M.B.C., Ácidos gordos em Moringa oleifera LAM e Moringa ovalifolia DINTER e BERGER, provenientes de Angola, DCEAI n.º 252, ET-45, 1986.
- [8] Lepage, G. Roy, C.R., J. Lipid Res., 1987, 27, 114-9
- [9] Shaw, Robert, The Polyunsaturated Fatty Acids of microorganisms Advances in Lipid Research vol. 4, 1966, pág. 107-121 e 130-136.

49
In
114,82

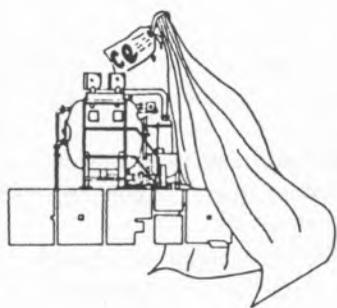
ÍNDIO, do **Azul-indigo** que se vê em espectroscopia; descoberto em 1863. É um metal usado em transistores e como «cola» que adere ao vidro, mas em pequena escala por ser raro. No entanto, baterias de índio minúsculas e de longa duração foram já projectadas para relógios electrónicos de pulso.

50
Sn
118,69

ESTANHO, de **Stannum**, nome latino; pré-histórico. Por ser resistente à corrosão, o estanho tornou-se numa das maravilhas das donas de casa: permitiu a comida enlatada. Uma finíssima camada de estanho recobre o aço das latas de conserva. Produzem-se mais de 40 000 milhões destas latas por ano.

51
Sb
121,75

ANTIMÓNIO, de **Antimonos**, «oposto à solidão» (ocorre em geral associado a outros elementos); o símbolo deriva de **stibium**, ou marca (foi usado antigamente em lápis castanho para sombrear olhos); descoberto em 1450. O antimónio é usado juntamente com o chumbo em baterias e também em ligas metálicas.



PENSAR QUALIDADE

– Uma estratégia de futuro

Este será o tema de uma série de actividades a realizar pelos alunos Finalistas dos Cursos de Química – Ramo Controlo de Qualidade de Matérias Plásticas e Química – Ramo Controlo de Qualidade de Materiais Têxteis, da Universidade do Minho.

Estas licenciaturas são por si só uma experiência inovadora no meio universitário e visam ajudar da melhor forma possível a indústria Portuguesa a alcançar a tão desejada qualidade dos produtos.

"É fundamental compreender porque escolhemos este tema para a realização de um colóquio. "Pensar Qualidade" – porque será com este espírito que Portugal conseguirá ultrapassar as dificuldades encontradas com a abertura do Mercado Único, um mercado tão vasto onde apenas aqueles que se preocupam em produzir "Bem", vencerão o desafio. "Uma Estratégia de Futuro" – porque além de vencer esse desafio é fundamental que a etiqueta Made in Portugal seja sinónimo de confiança e prestígio".

A organização tem como objectivo primordial alertar os empresários e técnicos para a necessidade de um maior contacto e intercâmbio entre Empresas e Universidade.

O colóquio realizar-se-á nos dias 4 e 5 de Abril de 1991 nas recentes instalações da Universidade do Minho em Gualtar, Braga.

O primeiro dia, é dedicado às Empresas do sector de Plásticos. O segundo, será de grande interesse para as Empresas Têxteis. Os temas a abordar serão:

Plásticos

- "Técnicas Expeditas de Controlo e Caracterização de Matérias Primas"
Doutor Cruz Pinto (Universidade do Minho)
- "Propriedades Barreira de Filme de Polietileno: Efeitos de Processamento"
Jan Rijken (DSM)
- "Controlo de Polióis nas Resinas de Poliuretano"
Eng^o Jaime de Matos (BASF)
- "Injecção de Termoplásticos Técnicos: Qualidade e Controlo do Processo"
Ignácio Morillo (DuPont)
- "Controlo de Qualidade de Embalagens Alimentares"
Eng^a Isilda Neves Andrade (LNETI)

- "Plásticos: Segurança na Qualidade - Métodos de Ensaio"
Eng^o Juan Navarro (Hoechst Ibérica)

Têxteis

- "Controlo de Qualidade em Geral"
Eng^a Adriana Machado (Tarf) e
Eng^o Carlos Lucas Afonso (Somelos)
- "Controlo de Intermediários na Estampagem"
Eng^o Fernando Calado (Coelima)
- "Os Corantes e a Indústria do Presente"
Eng^o Carlos Travasso (Sandoz)
- "Gestão da Qualidade"
Eng^o António Almeida Júnior (Associação Portuguesa de Qualidade)
- "Normalização e Controlo de Qualidade"
Dr^a Helena Andrade (CITEVE)

"Embora os dois dias se destinem a duas áreas bastante distintas da indústria, o problema da qualidade traduz-se em carências a nível produtivo actualmente bem patentes em ambos os sectores".

O Colóquio será apoiado pelo lançamento de duas Revistas. O primeiro número foi editado no mês de Janeiro de 1991, e o segundo, será distribuído nos dias do Colóquio, conterá artigos específicos e voltados para os actuais problemas que o meio empresarial, Têxtil e de Plástico, enfrenta na concepção de produtos com qualidade.

"É nosso propósito fazer com que estas iniciativas sejam um primeiro levantamento dos principais obstáculos que se colocam à obtenção da qualidade desejada para os produtos. Vamos, a partir de agora, produzir uma nova qualidade, uma qualidade portuguesa que se vai impor na Europa do futuro".

Destinatários

- Empresários e Técnicos
- Directores de Laboratório
- Directores de Qualidade
- Directores de Produção
- Universitários

Todos os interessados devem entrar em contacto com a COFIQ - Comissão de Finalistas de Química:
COFIQ - Comissão de Finalistas de Química
Universidade do Minho
Largo do Paço
4719 BRAGA CODEX
Telefax: (053) 61 23 67

A Regulamentação de COSHH de 1988

– Um passo na direcção certa

Michael J. Smith ^a

Carlos J. R. Silva ^a

Introdução

Durante a última década tem-se registado uma melhoria notável nas condições de segurança nos laboratórios em que se usam produtos tóxicos. Vários factores têm contribuído para esta situação. Provavelmente o factor mais importante é o alarme provocado pela publicidade negativa dada pelos meios de comunicação social aos desastres ecológicos provocados pelo lançamento de produtos químicos para a atmosfera e pelo derrame de resíduos tóxicos nos rios. Relatórios dos efeitos indesejáveis de produtos farmacêuticos e agrícolas na cadeia alimentar têm servido para chamar a atenção do público, e em particular dos químicos, para os perigos de contacto com certos produtos químicos. O resultado tem sido um aumento do cuidado no manuseamento e destruição de resíduos químicos. Recentemente o governo do Reino Unido introduziu um conjunto de medidas destinadas a assegurar uma maior protecção contra os efeitos do contacto com produtos tóxicos através da introdução da regulamentação designada por «Control of Substances Hazardous to Health (COSHH) regulations» [1].

O que exige o COSHH?

Esta nova regulamentação aplica-se a quase todas as substâncias perigosas para a saúde, com excepção de asbestos, chumbo, materiais que produzam radiações ionizantes e substâncias utilizadas em minas subterrâneas. Estas excepções são regulamentadas por legislação mais específica criada para o efeito.

A nova legislação é aplicável a todo o indivíduo independentemente das funções que desempenha no local de trabalho, exigindo à respectiva direcção que:

- Implemente um programa de avaliação dos riscos para a saúde provocado pelo trabalho no respectivo local e indicando quais as precauções necessárias a serem tomadas;
- Apresente as medidas apropriadas para se remover ou controlar qualquer risco identificado;
- Assegure que as medidas de controlo sejam aplicadas, o equipamento de segurança mantido nas condições óptimas de funcionamento e que os procedimentos recomendados sejam cumpridos;
- Se vigie e controle, quando necessário, a exposição ao perigo dos indivíduos envolvidos tomando as medidas de vigilância julgadas adequadas;
- Informe, instrua e treine os indivíduos sobre os riscos

presentes no local de trabalho e sobre as precauções a serem tomadas.

Obviamente o aspecto fundamental desta regulamentação é a avaliação inicial a ser executada por um indivíduo com a capacidade de fornecer um parecer esclarecido sobre os perigos presentes na situação, baseando-se em informações disponíveis e na experiência própria.

Enquanto que o uso de produtos potencialmente perigosos está presente num razoável número de indústrias, as implicações da nova legislação fazem-se sentir especialmente nos estabelecimentos de ensino e nos laboratórios de investigação e desenvolvimento da indústria química. O número de reagentes utilizados nestes locais é, mesmo em situações de rotina, extremamente elevado pelo que a tarefa de avaliação dos riscos e perigos envolvidos é muito complexa. Tendo em conta as responsabilidades atribuídas à entidade patronal por esta regulamentação, foi iniciada, no segundo semestre de 1988 (a altura da introdução de COSHH) [2], uma acção para a rápida implementação da nova regulamentação. Como resultado do desempenho das várias entidades envolvidas, observaram-se avanços consideráveis neste último ano e os efeitos curativos do remédio amargo que é o COSHH, começam a ser observados.

A avaliação para um químico

A primeira fase de implementação da nova regulamentação pode ser dividida em duas operações: a) a avaliação do perigo e b) a avaliação do risco. O perigo de uma dada substância advém do potencial que esta apresenta em poder causar danos no corpo humano quando entra em contacto com o organismo pelos diferentes modos possíveis: ingestão, inalação e absorção através da pele. O risco de uma substância é uma medida da probabilidade dos danos que esta pode provocar, pelo que depende do perigo da substância e das condições de exposição.

A primeira operação na avaliação do perigo de uma substância química é a sua classificação. A comissão dos responsáveis pela segurança nos laboratórios das Universidades Escocesas elaborou um novo código simplificado em que se quantificam cinco classes de perigo para as diferentes substâncias, a saber:

^a Centro de Química Pura e Aplicada (INIC), Departamento de Química, Universidade do Minho, Av. João XXI - 4700 Braga.

Classificação do perigo	Código
Altamente perigoso	5
Perigoso	4
Moderado perigoso	3
Pouco perigoso	2
Sem perigo	1

Classificação do risco	Código
Cancerígeno	C
Tóxico	T
Agente oxidante	O
Explosivo	X
Corrosivo ou irritante	A

Na avaliação de uma dada substância é tomado em conta um certo número de indicações:

i) Para uma dada substância o resultado final da avaliação é o valor máximo das classes de perigo encontradas para as diferentes causas de risco.

ii) Aos materiais tóxicos é atribuída uma classificação de acordo com os valores de TLV* respectivos:

Range de VLT* (ppm)	Classe
< 0,1	5T
0,1 a 1,0	4T
1,0 a 10,0	3T
10,0 a 100,0	2T

* A noção de VLT, valor limite de tolerância, (threshold limit value) foi introduzida há muitos anos como maneira de quantificar a toxicidade de produtos químicos. O processo de avaliação de toxicidade é extremamente complexo [3] existindo uma multiplicidade de esquemas e parâmetros para as várias vias de acção do produto em questão.

iii) Todas as substâncias com propriedades explosivas são avaliadas como 4X ou 5X dependendo do respectivo grau de perigo.

iv) Igualmente as substâncias inflamáveis são classificadas como 2F ou 3F de acordo com o respectivo grau de inflamabilidade.

Este conjunto de regras de classificação pode ser ilustrado para um caso específico, o benzeno. Esta substância é inflamável (2F) e tóxica (3T) mas também cancerígena pelo que a classificação final é 5CF.

Dado o enorme número de compostos a ser avaliados a comissão dos responsáveis anteriormente referida começou por fazer uma recolha de todos os compostos da classe 5 para prioritariamente proceder à respectiva classificação. Nas fases seguintes classificaram os reagentes das classes 4 e 3 pelo que actualmente possuem uma base de dados de cerca de 6000 substâncias já classificadas. Estes produtos estão listados num arquivo escrito no processador de texto Word da Microsoft na versão para o computador Macintosh de modo a permitir um acesso facilitado à informação.

Após a identificação dos compostos mais perigosos o passo seguinte, de acordo com o COSHH, consiste em avaliar os riscos implícitos à sua utilização. Isto exigiu o esforço conjunto do responsável pela segurança de cada Departamento

e dos responsáveis pelo projecto de investigação que assim prepararam um formulário [4] para o efeito. Para uma situação em que a quantidade e o perigo do reagente são tais que a sua utilização, na situação prevista, constitua um risco para a saúde, exige-se que se reúna o máximo de informação possível devendo o formulário apresentar todos os dados necessários, i.e.:

- Identificar o local onde se procederá à sua utilização;
- Identificar qual a substância envolvida, o modo como se manifesta o perigo e os efeitos da exposição;
- Descrever o procedimento experimental, no qual a substância é utilizada, e quais as precauções já tomadas, indicando quem supervisa a realização deste trabalho;
- Descrever o plano de emergência e o modo como se procederá à limpeza e tratamento final das substâncias.

Cumprida esta etapa o formulário é enviado à comissão de segurança que analisará a informação que este contenha. A resposta desta comissão poderá ser a autorização necessária para que o procedimento se inicie segundo as condições descritas no formulário. Numa situação extrema a comissão poderá devolver o formulário acompanhado de um conjunto de sugestões sobre certos aspectos das condições experimentais que tenham que ser modificadas.

Os benefícios do COSHH

Passado mais de um ano após a total implementação desta regulamentação já é tempo de ser fazer uma apreciação dos resultados desta legislação.

Nota-se como positivo que os indivíduos que trabalham nos laboratórios são agora obrigados a estar familiarizados com os potenciais perigos das substâncias químicas adquirindo conhecimentos úteis sobre o modo de reagir em caso de acidente. A nova regulamentação exige simplesmente que um «aprendiz de químico» se comporte no laboratório como um químico responsável, consciente das medidas de segurança, que o faz há já muito tempo.

Naturalmente que a implementação eficaz das medidas introduzidas pelo COSHH só foi possível graças ao comportamento eficiente das comissões de segurança bem como dos seus membros nos Departamentos de Química referidos neste artigo. É de facto difícil de imaginar os resultados se tais medidas fossem tomadas sem o empenhamento de toda esta estrutura. Talvez a lição mais importante a aprender com esta experiência, ganha durante o processo de implementação da regulamentação no Reino Unido, se relacione com a importância das comissões de segurança em cada um dos estabelecimentos que utilizam produtos tóxicos. Estas comissões estudam os problemas encontrados localmente e referenciam as dificuldades encontradas às comissões nacionais compostas pelos representantes de todas as comissões locais.

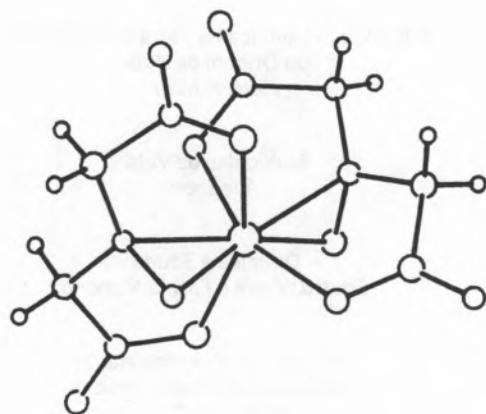
Em muitos casos as soluções mais adequadas para a resolução de um problema específico podem ser adaptadas para responder a dificuldades num local diferente. Há mais de uma década foi reconhecido existir em Portugal um certo atraso relativamente às condições de segurança nos laboratórios [5]. Será que a criação de um estrutura de comissões de segurança contribuiria para resolver esta situação?

Referências

- [1] «COSHH in laboratories», The Royal Society, London (1989).
 [2] «COSHH leaflets», Health and Safety Executive, HMSO, London (1989).
 [3] «Handbook of Laboratory Safety», 2nd Edition, The Chemical Rubber Co., Ohio, Editor N.V. Steere (1970).

- [4] «Scottish Universities» - Control of Substances Hazardous to Health - Risk Assessment form», Edinburg (1989).
 [5] «Segurança em Laboratórios Químicos». M.J. Baptista, Universidade Nova de Lisboa, FCT (1979).

**SECOND
 ITALIAN-PORTUGUESE-SPANISH
 MEETING IN INORGANIC CHEMISTRY**



ALFA MAR (ALGARVE), PORTUGAL

Tentative schedule
 MARCH or APRIL 1992

AIM AND SCIENTIFIC PROGRAM

The 1st ITALIAN-PORTUGUESE-SPANISH (IPS) MEETING in INORGANIC CHEMISTRY was held in Gandia, June 1990, and contributed to a better knowledge of the work done by Inorganic Chemists from the three countries. As a result, new collaboration projects involving researchers present at the meeting were started and previous ones had a further development. The 2nd IPS Meeting will take place in Alfa Mar (Algarve) Portugal (Spring 1992), and aims at strengthening this cooperation and at extending it to Inorganic Chemists of other countries, in an effort to go "TOWARDS EUROPE".

The meeting will be organized in Plenary Lectures, Session Lectures and Posters Sessions devoted to the topics: Bioinorganic Chemistry, Coordination Chemistry, Inorganic Materials, Organometallic Chemistry and other fields of Inorganic Chemistry that might be of interest.

INTERNATIONAL ORGANIZING COMMITTEE

Italy

Ivano Bertini
 António Sgamellotti
 Claudio Bianchini

Portugal

José J. G. Moura
 Maria José Calhorda
 Carlos F. Geraldès

Spain

Francisco González García
 Virtudes Moreno Martínez
 Miguel Angel Alario Franco
 José-Maria Moratal Mascarell

President

Alberto Romão Dias

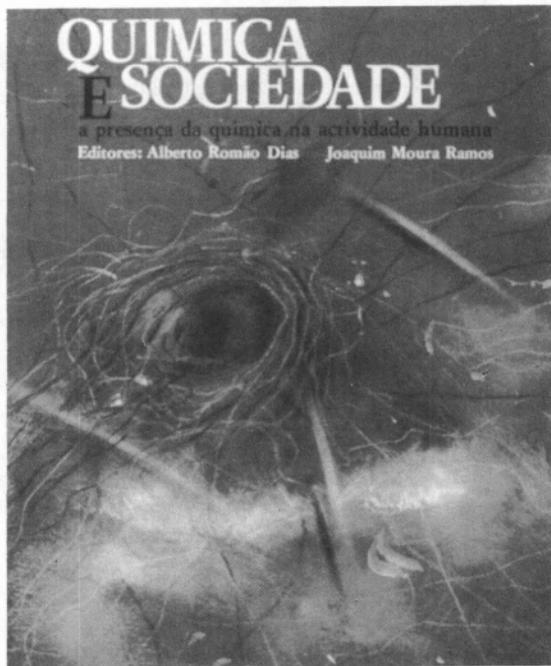
CONFERENCE LOCATION

The conference will be held in Algarve, south of Portugal. The Alfa Mar Hotel is located at the seaside 25 Km from the international Faro Airport and 300 Km from Lisbon. Close villages are Vilamoura and Albufeira.

FURTHER INFORMATION

Profs. **J. J. G. Moura** or **M. J. Calhorda**
 CTQB - Apartado 127
 Rua da Quinta Grande, 6
 2780 Oeiras - PORTUGAL

Pho 351-1-4428616
 Fax 351-1-4428766
 Email J_MOURA@CTQB01.CTQB.RCCN.PT
MJC@CTQB01.CTQB.RCCN.PT
 or D883@BETA.IST.RCCN.PT



QUÍMICA E SOCIEDADE

A PRESENÇA DA QUÍMICA NA ACTIVIDADE HUMANA

ÍNDICE

**A Evolução Química no Espaço
e no Sistema Solar e o Problema da Origem
da Vida**

Joaquim J. Moura Ramos

**A Evolução Química na Terra e o Problema
da Origem da Vida**

Hernâni Maia

Moléculas da Vida

Ana Lobo

Química e Saúde

Eduarda Rosa e Fátima Norberto

**Química e Pré-História:
A Datação pelo Radiocarbono**

J. M. Peixoto Cabral

**Fotografia:
da Magia à Química-Física**

Eurico C. Melo

A Química na Arte

Maria Alzira A. Ferreira

Química e o Aumento das Produções Agrícolas

Joaquim Quelhas dos Santos

A Química e a Alimentação:

A Química na Cozinha

Vera F. Sá da Costa

Química; Crime; Sociedade

António Pinho de Aguiar

Um livro
indispensável
para todos
os interessados
no papel
da Química
na vida
da Sociedade

SÓCIOS SPQ
1000\$00

À VENDA
NAS
LIVRARIA
1800\$00

UMA
PUBLICAÇÃO
CONJUNTA
DA

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

E
DA

LIVRARIA ESCOLAR EDITORA

EDITORES

A. ROMÃO DIAS e J. MOURA RAMOS

COM O APOIO DA JNICT

NOME _____

MORADA _____

Sou sócio da SPQ e desejo receber um exemplar do livro **QUÍMICA E SOCIEDADE** para o que envio o cheque

N.º _____ do Banco _____, no Valor de 1000\$00, em nome da **Sociedade Portuguesa de Química**,
Av. da República, 37 - 4.º - 1000 LISBOA

À volta da borracha

António de Jesus Valverde ^a

Por macrocélula entende-se a molécula de grande dimensão constituída por centenas ou milhares de átomos, apresentando por isso mesmo elevado peso molecular.

As macromoléculas existem na natureza e existem igualmente sintetizadas pelo homem. De entre as que existem na natureza podemos dar como exemplo o amido (aparece na vulgar batata), a celulose (ramos das árvores) e os ácidos nucleicos (fundamentais na hereditariedade).

Se nos referirmos às macromoléculas sintéticas podemos então falar de fibras, de plásticos e de parte dos elastómeros, sendo estes últimos a razão deste artigo.

Mas o que caracteriza afinal um elastómero?

Essencialmente o seu elevado grau de elasticidade, ou seja, a capacidade para se poder deformar (em alguns casos até oito vezes o seu comprimento) e retornar à posição inicial. Para que isto seja possível, um elastómero deve apresentar:

- cadeias longas e flexíveis;
- fracas forças intermoleculares;
- reticulação ocasional.

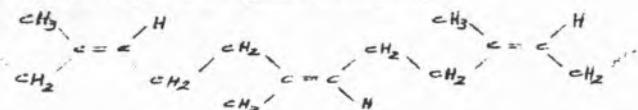
Para que os elastómeros se possam distender com relativa facilidade é claro que terão de ter forças intermoleculares fracas pois, caso contrário, as moléculas estariam demasiado presas entre si para que a distensão pudesse ocorrer; por essa razão os elastómeros não apresentam quer grupos polares quer ligações por ponte de hidrogénio.

No que diz respeito à reticulação esta torna-se necessária para impedir que as moléculas resvalam umas sobre as outras, devendo no entanto ser ocasional (a espaços), logo, pouco numerosa, já que em excesso provocaria uma perda de elasticidade das cadeias visto estas ficarem demasiado presas entre si.

A esta reticulação ocasional na borracha chama-se vulcanização.

Os elastómeros podem ser divididos em naturais e sintéticos. A borracha natural ou caucho é um elastómero natural existente na seringueira que é uma árvore muito comum em países como a Malásia, Tailândia, Indonésia e certas zonas do Brasil.

O caucho é um polímero cujo monómero é o 2-metilbutadieno-1,3 possuindo a configuração cis em quase todas as ligações duplas e a seguinte configuração:



Inicialmente a borracha sintética apresentava uma mistura de configuração cis e trans ao contrário do caucho que é esma-

gadoramente cis. A partir de 1955 com a descoberta de um novo catalisador e de um novo mecanismo de polimerização, conseguiu-se finalmente que a borracha sintética apresentasse uma configuração mais próxima da sua congénere natural. O novo tipo de polimerização usado designou-se por «polimerização de coordenação» consistindo essencialmente na utilização de um complexo de metal de transição que inicia o processo e que permite um melhor controlo estereoquímico deste. Assim, com este método, podemos obter polímeros lineares enquanto que na polimerização por radical isso se torna mais difícil de conseguir visto o radical facilmente poder arrancar um hidrogénio à cadeia em formação podendo originar assim uma ramificação.

Referindo-nos agora à vasta gama de elastómeros sintéticos existentes no mercado, devemos antes de mais dizer que estes são geralmente apresentados não pelo seu nome completo mas por siglas. Por normalização internacional entende-se que os elastómeros cuja sigla acabe em R possuem a cadeia de carbonos insaturada enquanto que aqueles cuja sigla acabe em M a possuem saturada.

O butadieno-estireno é a principal borracha sintética em termos de utilização. O seu desenvolvimento ficou a dever-se, em grande parte, ao facto de no decorrer da 2ª Guerra Mundial o Japão ter cortado as fontes de abastecimento de caucho a partir da Malásia. Trata-se de um copolímero constituído por 75% de butadieno e 25% de estireno sendo a sua principal aplicação a manufatura de pneumáticos.

O policlorobutadieno é igualmente bastante utilizado na manufatura de correias de transmissão e na indústria de adesivos (colas contacto). Trata-se de um elastómero em que o monómero constituinte é o 2-clorobutadieno-1,3 possuindo 35% de cloro o que contribui para a sua forte resistência à oxidação.

O copolímero etileno-propileno possui a cadeia de carbonos saturada e é constituído por 55% de etileno e 45% de propileno apresentando elevada resistência ao calor e aos agentes químicos. Derivado do facto de não possuir ligações duplas na cadeia, é de difícil vulcanização, o mesmo acontecendo com os restantes elastómeros de cadeia saturada.

Tecnologia da borracha

Ao falarmos da tecnologia desenvolvida ao redor da borracha, teremos antes de mais de nos referir ao importante papel

^a Engenheiro Téc. Químico

desempenhado pela vulcanização. Sendo um termo de uso relativamente corrente, poucas pessoas saberão no entanto o seu significado em termos químicos. A vulcanização consiste na formação de pontes de enxofre entre as moléculas do elastómero, pontes essas que conferem à borracha um carácter menos pegajoso e ao mesmo tempo mais duro e forte. Se no entanto, a vulcanização for excessiva, ou seja, se houver formação de demasiadas pontes de enxofre, a borracha torna-se demasiado dura ao ponto de deixar de se considerar borracha para passar a ser designada por ebonite. Isto acontece se, por exemplo, utilizarmos durante a vulcanização cerca 20% de enxofre, o que é uma percentagem superior ao devido. A vulcanização é uma das últimas operações realizadas na manufactura da borracha e é executada em autoclaves a uma temperatura compreendida entre os 120° e os 150° graus centígrados. A percentagem de enxofre usado pode variar entre 5 e 10% consoante a finalidade a que se destina a borracha. Se a vulcanização for efectuada utilizando ultravioletas a quantidade de enxofre pode ser reduzida a perto de 0,5% o que proporciona uma nítida economia deste elemento.

Durante a vulcanização podem igualmente ser utilizados acelerantes como o ácido octadecanóico que permitem que a operação se faça a temperaturas inferiores e igualmente com economia de enxofre.

A borracha está sujeita a um fenómeno a que se chama «envelhecimento» e que pode ser de tipos diferentes:

- por oxidação;
- por presença de Mn, Cu ou Cr;
- por cansaço.

No envelhecimento por oxidação (provocado pelo oxigénio e ozono) a borracha torna-se gradualmente mais dura e com menor elasticidade. Para combater este problema é vulgar a adição à «mix» de fenóis e seus derivados.

A presença de sais de Mn, Cu e Cr é igualmente nocivo à borracha pois torna esta mais pegajosa.

O envelhecimento por cansaço aparece principalmente quando a borracha é sujeita a solicitações alternadas e repetidas sendo muito corrente o seu aparecimento em pneus e, princi-

palmente, em correias de transmissão. O cansaço da borracha torna-se reconhecível pelo aparecimento de pequenas fendas à superfície e é combatido usando certas ceras e parafina visto que estas substâncias possuem tendência para migrar para a superfície formando aí uma película protectora.

Para minorar os efeitos do «envelhecimento» em geral, pode-se usar entre outros, o alfa-naftilamina que consegue proteger razoavelmente a borracha.

Se for do interesse reduzir o coeficiente de atrito da borracha (um dos responsáveis pelo seu rápido desgaste), é aconselhável mergulhar a borracha durante algum tempo numa solução aquosa contendo hipoclorito de sódio e ácido clorídrico, ou, em alternativa, fazer o tratamento com parafina líquida. Vejamos agora qual o efeito de cargas como, por exemplo, o óxido de zinco, silicatos e carbonato de cálcio, nas propriedades mecânicas da borracha:

- dureza: aumenta com qualquer tipo de carga;
- plasticidade: varia consoante a carga utilizada.

A borracha pode ser regenerada, o que, em termos industriais significa a eliminação do enxofre livre nela existente (não aproveitado durante a vulcanização) para além de fibras, metais e substâncias várias. A regeneração visa obter de novo uma borracha pronta a ser laborada podendo o método usado ser de natureza química ou mecânica. No respeitante à regeneração química, ela será alcalina se utilizado soda cáustica e ácida se ácido sulfúrico, podendo igualmente ser efectuada recorrendo a solventes apropriados no sentido de efectuar a extracção desejada.

Referências

- T. W. Graham Solomons, *Fundamentals of Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 1986.
- R. Bevet, J. Néd, P. Sigwalt, *Chemie Macromoléculaire 2*, Hermann, 1982.
- M. A. Pimenta Bueno, *A Borracha, Typ. Imperial e Constitucional de J. Villeneuve*, 1872.
- Luís da Silva Carvalho, *A Borracha e as Preparações Injectáveis*, (S. N.) Lisboa, 1960.
- J. Load, P. W. Gleen, *A Framework for Strategic Management of Future Tyre Technologie*, The Book, 1979.
- R. Morrisson, R. Boyd, *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

52
Te
127,60

TELÚRIO, de **Tellus**, a terra; descoberto em 1782. O Telúrio tem um comportamento peculiar. Está «fora do lugar» na tabela periódica, pois tem um número atómico inferior mas uma massa atómica superior aos do iodo. A inalação dos seus vapores provoca hálito com cheiro a alho.

53
I
126,90

IODO, de **Iodes**, ou violeta; descoberto em 1811. É um sólido negro-azulado que aquecido se transforma em vapor violeta. Inicialmente era preparado a partir das algas, mas agora produz-se a partir de depósitos de salmoura. O sal de mesa é «iodizado» para suplementar a dieta humana, uma vez que deficiências de iodo causam problemas na tiróide.

54
Xe
131,3

XENON, de **Xenos**, ou estanho; descoberto em 1898. É o gás mais raro na atmosfera. Utiliza-se em fontes de luz especiais, tais como nos «flashes» electrónicos de alta velocidade. Nestes, a grande volatibilidade, consequência da sua estrutura electrónica, produz instantaneamente uma luz intensa.



HOMENAGEM AO PROF. CARLOS FERREIRA DE MIRANDA *

*«Vem por aqui!» – dizem-me alguns com olhos doces
Estendendo-me os braços e seguros
De que seria bom que eu os ouvisse
Quando me dizem: «vem por aqui!»
Eu olho-os com olhos lassos,
(Há, nos meus olhos, ironias e cansaços)
E cruzo os braços, E nunca vou por ali ...*

...

*Não, não vou por aí: só vou por onde
me levam os meus próprios passos ...
Se ao que busco saber nenhum de vós responde
Porque me repetis: «vem por aqui!»?*

...

*Como, pois sereis vós
Que me dareis impulsos, ferramentas e coragem
Para eu derrubar os meus obstáculos?...
Corre nas vossas veias sangue velho dos avós,
E vós amais o que é fácil!
Eu amo o Longe e a Miragem,
Amo os abismos, as torrentes, os desertos ...*

...

*Ah! Que ninguém me dê piedosas intenções!
Ninguém me peça definições
Ninguém me diga: «Vem por aqui!»
A minha vida é um vendaval que se soltou
É uma onda que se levantou
É um átomo a mais que se animou ...
Não sei por onde vou,
Não sei para onde vou
Sei que não vou por aí!»*

O poema «Cântico Negro» de José Régio, de que acabo de ler passagens, era dos poemas preferidos do Prof. Carlos Miranda. E era-o porque retratava em larga medida a sua própria maneira de ser. Homem de espírito crítico em relação a tudo o que o rodeava, extremamente lúcido e inteligente, perfeccionista o mais das vezes, tinha uma qualidade rara que o poema de Régio evidencia: a independência. E foi subordinado ao tema «A independência e a universidade» a sua oração de sapiência, proferida nesta mesma sala no dia 1 de Dezembro de 1981. Não foi o Prof. Carlos Miranda o que é costume chamar-se um «homem do sistema» e não o foi, não por falta de mérito ou de ocasião, mas por opção consciente, cioso sempre da sua liberdade nos mais diversos campos: científico, político, religioso e moral.

Chegou a Évora, ao então Instituto Universitário, no Verão de 1977. Foram a luz, os vastos campos a perder de vista, esta sensação de imensidão e calma que o Alentejo nos dá que o fixaram cá. Há catorze anos em Paris, numa sociedade que se tornara demasiado consumista e competitiva para o seu gosto, sentia já a nostalgia do emigrante que se encontra afastado há demasiado tempo das suas raízes. O 25 de Abril de 1974, as esperanças então geradas, o ambiente de liberdade e alegria que se viviam um pouco por todo o lado em Portugal, fizeram-no voltar.

A possibilidade de ingressar em escolas com maior tradição e prestígio, nomeadamente no domínio da Química, tal como a Faculdade de Ciências de Lisboa, para a qual havia sido convidado, não o entusiasmou. Ao invés, trabalhar numa Universidade que se apresentava como pólo de desenvolvimento numa região carenciada, tão pequena que todos se conheciam e tão jovem que nela se podiam acalantar todos os sonhos afigurou-se ao Prof. Carlos Miranda como um desafio irrecusável. Foi assim que em Fevereiro de 1978 iniciou a sua actividade no Instituto Universitário de Évora. Durante os três primeiros anos manteve um vínculo ao Centre National de Recherches Scientifiques, onde trabalhava em Paris, desempenhando funções a meio tempo nas duas instituições. Deste facto veio a beneficiar a nossa Universidade através de um intercâmbio de investigadores e de bibliografia no domínio dos projectos de investigação em curso comuns às duas instituições.

Mas recuemos de novo a 1978. O então Reitor do Instituto Universitário de Évora, Prof. Ário Azevedo, havia incumbido o Prof. Carlos Miranda não só de tarefas docentes e de investigação mas também da orientação da Secção de Química, então como agora, integrada na Área Departamental de Ciências Exactas. Éramos um pequeno grupo de quatro assistentes e um preparador e dispúnhamos de um único laboratório, situado no piso zero do Conventinho, que viria mais tarde a transformar-se no laboratório de Análise de Águas. Na nossa condição de assistentes pioneiros assegurávamos o melhor que podíamos e sabíamos os ensinamentos das Químicas Gerais e Bioquímica aos alunos dos Bacharelados em Produção Animal e Vegetal, Planeamento Biofísico e Arquitectura Paisagista. No que respeita à investigação existiam então dois projectos embrionários: um no domínio da Química dos Solos, donde viria a nascer o meu trabalho de doutoramento e outro no da Fermentação Metanogénica de que se ocupava o Eng. Irineu Batista.

Foi preocupação do Prof. Carlos Miranda desde o início dotar a Secção, e mais tarde o Departamento, de pessoal docente jovem, cuja formação científica e pedagógica se processasse no seio da própria Universidade. Outra preocupação sua, que deixava expressa na letra das propostas de contratação de pessoal, era a de, e passo a citar, «dar preferência ao espírito de cooperação em detrimento do espírito de competição». Pugnou sempre pela existência de um clima de entendimento e tolerância recíproca entre os elementos do Departamento e sob uma aparência altaneira devotada às pessoas respeito e amizade.

No plano da investigação científica não foi fácil logo à partida a sua missão em Évora. Foi encarregado da criação de um laboratório de Química Agrícola destinado a dar apoio à agricultura e à pesquisa. Volvidos que foram apenas cinco meses da sua chegada a Évora, mais precisamente no mês de Julho de 1978, estava concluído e entregue para execução o projecto do referido laboratório. E estava-o, ao mais pequeno detalhe: planeamento de operações e metodologia,

* Oração proferida pela Prof.^ª Manuela Motta na Sessão de Homenagem ao Prof. Carlos Ferreira de Miranda, na Universidade de Évora, a 5 de Dezembro de 1990.

equipamento, divisão do espaço disponível, mobiliário, etc. Tal só foi evidentemente possível graças a uma disciplina de trabalho impressionante e a uma imaginação criadora notável do Prof. Carlos Miranda tinha a felicidade de possuir.

Nos anos que se seguiram desenvolveu e ampliou o projecto de investigação sobre Química dos Solos tendo dedicado especial atenção ao estudo da mobilidade e fixação de micronutrientes em solos. O mesmo sucedeu com o projecto Digestão Metanogénica que foi integrado no Centro de Ecologia Aplicada do INIC.

A criação de um laboratório de Química Agrícola implicou da parte do Prof. Carlos Miranda não só a feitura do seu projecto mas também a formação de técnicos especializados em análises de solos, plantas e águas, nomeadamente a Dr.^a Maria de Lurdes Pimenta da Silva, a Eng.^a Maria do Céu Serralheiro, a Sr.^a D. Maria Helena Carvalho, o Sr. Henrique Bilou Chaveiro e o Sr. Amílcar Romão. Todo este processo desenvolveu-se no período de 1978 a 1986 e só neste último ano foi o laboratório de Química Agrícola instalado na Herdade Experimental da Mitra. A morosidade e a complexidade da instalação do laboratório, bem como a atribuição da sua direcção a uma outra pessoa foram motivo de tristeza para o Prof. Carlos Miranda e constituíram o primeiro passo para o seu distanciamento dos problemas desta Universidade. Mesmo assim, e porque era um sonhador, à criação do laboratório de Química Agrícola sucedeu a de um Laboratório de Análises de Águas, que desempenhou um papel significativo na prestação de serviços à comunidade e no apoio à investigação. A Direcção Regional da Hidráulica do Sul, a DRENA, a Hidrotécnica Portuguesa, a Câmara Municipal de Évora, o Laboratório Nacional de Engenharia Civil constituem apenas exemplos de utilizadores dos serviços do referido Laboratório de Análises de Águas. Também no campo da investigação apoiou projectos do Departamento de Química e doutros Departamentos, nomeadamente o de Biologia; desenvolveu por outro lado um projecto de investigação próprio respeitante à caracterização química da eutrofização da Albufeira do Divor.

Mas não é só nos domínios da investigação e da extensão que a actividade do Prof. Carlos Miranda é digna de referência. Também aos ensinamentos dedicou grande parte do seu tempo e do seu ânimo. A criação em fins de 1978 das licenciaturas em Ensino de Biologia e Geologia vieram aumentar consideravelmente a responsabilidade em ensino da Secção que dirigia. O número de disciplinas de Química foi ampliado de 4 para 20. Houve que estabelecer planos curriculares, elaborar programas bem como projectar laboratórios que pudessem fazer face ao surgimento das novas licenciaturas. Tudo isto foi feito e, não obstante as dificuldades de contratação de pessoal docente e a exiguidade de verbas disponíveis, todas as novas disciplinas, à excepção de duas cadeiras de opção do último ano, foram postas a funcionar na devida altura. Para obviar ao facto do Departamento de Química não dispor ainda de doutorados em muitas das áreas em que oferecia ensinamentos, convidou o Prof. Carlos Miranda Professores de outras Universidades a prestarem colaboração por períodos mais ou menos longos no nosso Departamento. Contámos assim com a colaboração dos seguintes Professores: Alzira Almoester, César Viana, Rui Carvalho Pinto, Peixoto Cabral, Fernando Sales, Jaques Calazans e Cruz Morais.

Em 1988, e ao fim de dez anos ao longo dos quais desempenhou as funções de orientador do Departamento de Química, pediu o Prof. Carlos Miranda a sua demissão deste lugar. Não foi como já referi, um «homem do sistema», pois se o tivesse sido teria por certo desempenhado outros cargos directivos na Universidade e fora dela para cujo exercício não lhe faltavam nem conhecimentos nem competência. Contudo as alianças político-institucionais e as corridas ao poder chocavam como o seu espírito de independência.

Ao longo dos doze anos durante os quais trabalhei com o Prof. Carlos Miranda pude apreciar as suas qualidades de investigador, de professor e de chefe de Departamento. Punha paixão em tudo o que fazia. Foi com ele que aprendi a importância do rigor e da estética no trabalho de laboratório, a necessidade de pôr sistematicamente em causa os resultados obtidos e as conclusões alcançadas que passo a citar, «só poderemos tomar como certas quando não conseguirmos demonstrar que estão erradas». Nos seus trabalhos nada ficava esquecido, os mais pequenos detalhes eram dignos de atenção. Os seus resultados eram definitivos. Tive a felicidade de o ter como único orientador do meu doutoramento e cabe-lhe uma influência decisiva na minha formação como investigadora e como docente.

A sua acção pedagógica fez-se sentir não só nos ensinamentos das Químicas mas também na formação de numerosos técnicos e investigadores que com ele trabalharam e cujos perfis científicos ajudou a construir. Alguns são hoje professores universitários, outros optaram pela carreira de investigação. Muitos nomes poderiam ser citados, direi apenas alguns, pedindo desculpa pelas omissões: Maria de Lurdes Simões Gonçalves, João Lopes Batista, Manuel Rosa Nunes, Madame Martin, Boris Myassoedov, Maria de Lurdes Pimenta da Silva, Santos Arteiro, Bilou Cheveiro.

Como professor teve a seu cargo a regência de várias disciplinas, a saber: Noções Básicas de Química, Química Inorgânica, Química Analítica, Análise Instrumental e Química dos Elementos de Transição, mas sem sombra de dúvidas foi a Química Inorgânica a sua disciplina de eleição. Discípulo da Prof.^a Branca Edmée Marques, da Faculdade de Ciências de Lisboa, dela recebeu numerosas influências quer no domínio da investigação em Radioquímica quer no domínio do ensino em Química Inorgânica. Foi seu assistente, logo após a conclusão da licenciatura, e dela herdou o ensino virado para o conhecimento descritivo das espécies químicas valorizando, passo a citar, «a memorização não linear, mais enriquecedora do que memorização linear, dedutiva». Não era um professor fácil pois para poderem seguir as suas aulas era necessário aos alunos terem uma boa cultura básica em química, uma boa cultura geral e gostarem minimamente do que estavam a aprender. Ora, como sabem, estas condições nem sempre se cumprem. Fui sua assistente em Química Inorgânica e posso testemunhar o rigor e a clareza das suas exposições. Ficaram célebres algumas questões de pontos de exame, nomeadamente a da «tragédia de D. Maria, seu gato friorento e da braseira tradicional» e a do «diálogo do velho Dr. Nimbus, mais experimentalista que teórico, com o jovem Prof. Tornezol.

Atrevo-me a dizer que a morte do Prof. Carlos Miranda é apenas parcial. Já não o podemos ver nem ouvir. Permanecem, no entanto, as suas ideias no espírito daqueles que formou, a sua presença continua viva nos laboratórios que criou, nas disciplinas que regeu. Permanece também viva no coração daqueles que amou e que o amaram.

Muito se disse e muito ficou por dizer. O Homem é sempre maior do que a Obra, defini-lo é impossível como nos diz António Gedeão.

*«Inútil definir este animal aflito
Nem palavras,
Nem cinzéis,
Nem acordes,
Nem pincéis
São gargantas deste grito.
Universo em expansão
Pincelada de zarcão
Desde mais infinito
a menos infinito.»*

22ª Olimpíada Internacional de Química – Paris, 1989

A Olimpíada Internacional de Química, tal como qualquer «Jogo Olímpico», é uma competição que requer dos participantes capacidades, conhecimentos e um treino específico. O facto de se conseguir um bom resultado ao nível interno da Polónia ou da Bulgária, por exemplo, significa a obtenção de privilégios como a isenção de determinadas provas de admissão na universidade: isto atesta o respeito para com esta realização. Correspondendo a uma extensão natural das olimpíadas de química nacionais nos anos 80 na Checoslováquia, Polónia e Hungria, os Comités nacionais respectivos apadrinharam a iniciativa de realizar uma competição destas a nível internacional. Posteriormente a ideia foi gradualmente sendo aceite pelos países ocidentais [1]. Portugal nunca enviou uma delegação [2] e este ano esteve presente através de duas observadoras, enviadas pela SPQ (*), às quais se juntou a representante nacional junto do Comité do Ensino da Química da IUPAC.

O Estatuto do comité olímpico internacional apresenta como finalidades principais da *Olimpíada Internacional de Química* as seguintes [3, 4]:

- atrair estudantes para a química;
- desenvolver nos jovens conhecimento teórico, capacidades práticas e hábitos de trabalho;
- motivar os jovens para utilizar conhecimento de química;
- encorajar actividades extra-curriculares;
- promover troca de ideias e experiências entre professores acompanhantes;
- efectuar, a nível internacional, uma comparação de programas de ensino de química e seus resultados;
- facultar encontros entre jovens permitindo-lhes o conhecimento da herança cultural de outros países;
- promover compreensão e amizade internacional.

Para o comité organizador americano, que enviou pela primeira vez uma equipa em 1985, é indubitavelmente importante ter uma delegação presente, mas existem outros objectivos a ter em mente como [5]:

- reconhecer alunos excepcionais em química e, deste modo, encorajar uma aprendizagem adicional num momento particular da formação do seu desenvolvimento intelectual;
- e, obviamente,
- facultar a possibilidade de confrontar experiências de

culturas de outras nações com semelhanças e diferenças das suas.

Além disso, é também relevante:

- estimular o interesse e a influência de químicos profissionais no ensino da química.

Este objectivo é de particular importância atendendo a que é necessário efectuar uma selecção especial e proporcionar uma preparação adicional, às delegações que estarão presentes na competição internacional [6, 7]. Normalmente a preparação tem por base os 50 exercícios preparatórios que são distribuídos no início do ano e que dão uma ideia do tipo e do grau de dificuldades das questões.

Um problema que foi recentemente debatido diz respeito à segurança relativa aos reagentes a utilizar [2, 4]. As indicações apresentadas são mais pormenorizadas que as recomendações gerais do Comité do Ensino da Química [8] atendendo a que os trabalhos se desenrolam no laboratório a um nível superior aos trabalhos mais simples com reagentes básicos de química. Um outro problema que também foi levantado foi o do uso de unidades, exigindo-se a utilização de unidades SI em todas as questões e nas respostas respectivas.

Na Olimpíada Internacional de Química os alunos realizam individualmente dois conjuntos de provas, um teórico e um laboratorial, cada um durante cinco horas seguidas. Além da extensão, a que alguns países objectariam a nível nacional, considerando-a excessiva, o grau de exigência de conhecimentos e capacidades é bastante elevado.

A 22ª *Olimpíada Internacional de Química* foi presidida pelo Professor J. Jousot-Dubien da Universidade de Bordeaux, que esteve em Paris, de 8 a 17 de Julho a acompanhar os trabalhos do júri internacional.

Este ano estiveram presentes delegações de 27 países - Quadro 1. Cada delegação é constituída por quatro alunos do ensino secundário com menos de 20 anos e dois professores

QUADRO I
Países com delegações presentes.

Áustria	Austrália	Bélgica	Bulgária
Canadá	Checoslováquia	China	Cuba
Dinamarca	EUA	Finlândia	França
Grécia	Holanda	Hungria	Inglaterra
Koweit	Itália	Noruega	
Polónia	RDA	RFA	Roménia
Singapura	Suécia	Suíça	Tailândia

(A URSS não pôde participar por problemas de última hora)

(*) As observadoras, que puderam participar graças a subsídios (parciais) atribuídos pela Direcção Geral do Ensino Básico e Secundário, Ministério de Educação e Comissão Nacional da Unesco, agradecem os subsídios que foram atribuídos.

delegados. Do total de 108 competidores, havia 13 alunas, o que denota o problema que alguns países relatam frequentemente da dificuldade em atrair alunas para a química (e mesmo para a ciência, em geral).

O júri, composto pelos professores delegados, inicia os trabalhos em conclave. Em sessões plenárias procede à discussão das provas propostas pela Comissão Científica local, da cotação respectiva e a seguir cada delegação, ou delegações com afinidades linguísticas, redige as provas na sua língua, dactilografa-as, no processador de texto que levou consigo, e entrega-as ao Presidente para serem fotocopiadas. Esta tarefa do júri decorre pela noite fora de modo que às primeiras horas do dia seguinte sejam distribuídas aos alunos. Assim, estes lêem e respondem às questões na sua própria língua. A correcção é inicialmente feita pelos professores delegados e, a seguir, é discutida com os professores da Comissão Científica, de modo a uniformizar a classificação a atribuir às respostas.

As questões das provas deste ano – ver exemplo em anexo – versaram conceitos de nível elevado, considerados por alguns professores delegados como correspondendo a nível universitário. Além disso, na prova laboratorial, vários dos reagentes empregues não se encontram em escolas secundárias. Esta prova exigia um planeamento das partes constituintes: uma cristalização, um trabalho de cinética e um de química orgânica. A montagem destas provas (em número de 112) foi realizada por professores que também estiveram presentes para dar apoio - 1 professor para cada 4 alunos.

As classificações foram atribuídas a nível individual e os resultados foram ainda apresentados por equipas. Todos os alunos competidores recebem um prémio. Cerca de 60% recebem uma medalha e os restantes um diploma. As medalhas são atribuídas considerando as pontuações em valor relativo. Assim, a classificação de cada participante é determinada em valor relativo pelo que ele atingiu e pelo que atingiram os colegas: 8 a 12% recebem medalha de ouro, 18 a 22% de prata e 28 a 32% de bronze. A distribuição dos prémios marca a sessão que decorre na cerimónia de encerramento na qual o aluno com melhor resultado é convidado a proferir umas palavras na sua própria língua. Este ano, rompendo a tradição, o melhor resultado foi conseguido por uma aluna – o que fez com que se eliminasse a atribuição do prémio à melhor competidora. Lie Wu, descontraída, esboçando um leve sorriso, proferiu na sua língua umas palavras simples, que foram traduzidas simultaneamente para três línguas. Em complemento das provas foi organizado um programa de visitas em Lyon – à Atochem, à Elf Aquitaine, à Rhône Poulenc, à Roussel Uclaf, ao Instituto francês do petróleo – e em Reims a caves de champagne – Taitinger, Piper Heidsieck.

O programa social não foi descurado. Os participantes após as provas, puderam descontrair-se em jogos aquáticos. Todos puderam assistir a espectáculos de índole cultural, como o concerto espectáculo Jean-Michel Jarre, na noite de 14 de Julho, em Paris-La Défense, apreciado de um barco no Sena; e o espectáculo de música e luz na Catedral de Saint-Remi, em Reims, sobre a história que, ao longo dos anos, foi testemunhada por esta catedral.

A Olimpíada de Química foi encerrada após a entrega da

bandeira olímpica ao guardião do ano seguinte, Prof. Zygmunt, que fez o convite para todos estarem presentes em Lodz, na Polónia.

Anexo

2 - WRITTEN TEST 2: IONIC SOLUTIONS

AQUEOUS SOLUTIONS OF COPPER SALTS

2-1. This part is about the acidity of the hydrated Cu^{2+} ion and the precipitation of the hydroxide

Consider a $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ solution of copper (II) nitrate.

2-1.1. The pH of the solution is 4,65.

2-1.1.1. Give the equation for the formation of the conjugate base of the hydrated Cu^{2+} ion.

2-1.1.2. Calculate the pK_a of the corresponding acid-base pair.

2-1.2. The solubility product of copper (II) hydroxide is $K_{\text{sp}} = 1 \cdot 10^{-20}$.

At what pH would $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitate from the solution under consideration? Justify your calculation, showing that the conjugate base of this hydrated Cu^{2+} ion is present in negligible quantity.

2-2. Disproportionation of copper (I) ions

The Cu^+ ion is involved in two redox couples:

- couple (1) $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$
standard electrode potential $E_1^{\circ} = +0.52 \text{ V}$
- couple (2) $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$
standard electrode potential $E_2^{\circ} = +0.16 \text{ V}$

2-2.1.

2-2.1.1. Write down the equation for the disproportionation of copper (I) ions and calculate the corresponding equilibrium constant, using the expression:

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \lg x.$$

2-2.1.2. Calculate the composition in mol.L^{-1} of the solution obtained on dissolving $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ of copper (I) in 1,0 L of water.

2-2.2. Apart from Cu^+ ions, name two chemical species which disproportionate in aqueous solution; write down the equations of the reactions involved and describe the experimental conditions under which disproportionation is observed.

2-2.3. Consider the stability of copper (I) oxide Cu_2O in contact with a $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ solution of Cu^{2+} ions.

The solubility product of copper (I) oxide is

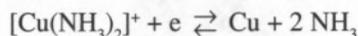
$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}$$

Calculate the pH at which Cu_2O becomes stable.

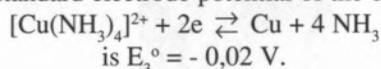
2-2.4. Quote a simple experiment allowing the observation of the precipitation of Cu_2O .

2-3. Complex formation involving Cu^+ and Cu^{2+} ions

2-3.1. The dissociation constant of the complex ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ is $K_D = 1.10 \cdot 10^{-11}$. Calculate the standard electrode potential of the couple

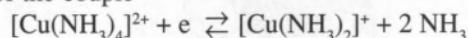


2-3.2. The standard electrode potential of the couple



2-3.2.1. Calculate the dissociation constant of the complex ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2-3.2.2. Deduce from it the standard electrode potential of the couple



2-3.3. Does the disproportionation of the cation $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ take place?

Referências

- [1] EdCh (1980). The Olympic ideal, *Education in Chemistry*, **17**, 165.
- [2] Bouma, J. (1990). A Olimpíada Internacional de Química, *International Newsletter on Chemical Education - versão em português*, **6**, 6-8.
- [3] Kornhauser, A. (1986). Some aspects of the International Chemistry Olympiads. Comunicação apresentada na reunião anual do Comité do Ensino da Química da IUPAC, em Roma.
- [4] SICHO - Secretariate of the International Chemistry Olympiad (1990). *Regulations of the International Chemistry Olympiad*. Prague: SICHO.
- [5] Davies Jr., J.; Ragsdale, R.; Zipp, A. (1989). Performance of high school students on national chemistry olympiad examinations. *Journal of Chemical Education*, **66**, 922-926.
- [6] Bouma, J. ed. (1990). *International Chemistry Olympiads*. Amsterdam: Dutch Chemical Society.
- [7] JCE (1988). Chemistry Olympiad mentor applications invited. *Journal of Chemical Education*, **65**, 846.
- [8] INCE (1989). *International Newsletter on Chemical Education - versão em português*, n.º especial.

Mariana P. Pereira

Maria Manuela Malhoa Gomes

Dep. Educação – Faculdade de Ciências - Universidade de Lisboa
Campo Grande - C1-3 - 1700 Lisboa

EQUILÍBRIO QUÍMICO

DIFICULDADES DE APRENDIZAGEM

E SUGESTÕES DIDÁCTICAS

2ª edição
revista e actualizada

Mariana P. B. A. Pereira

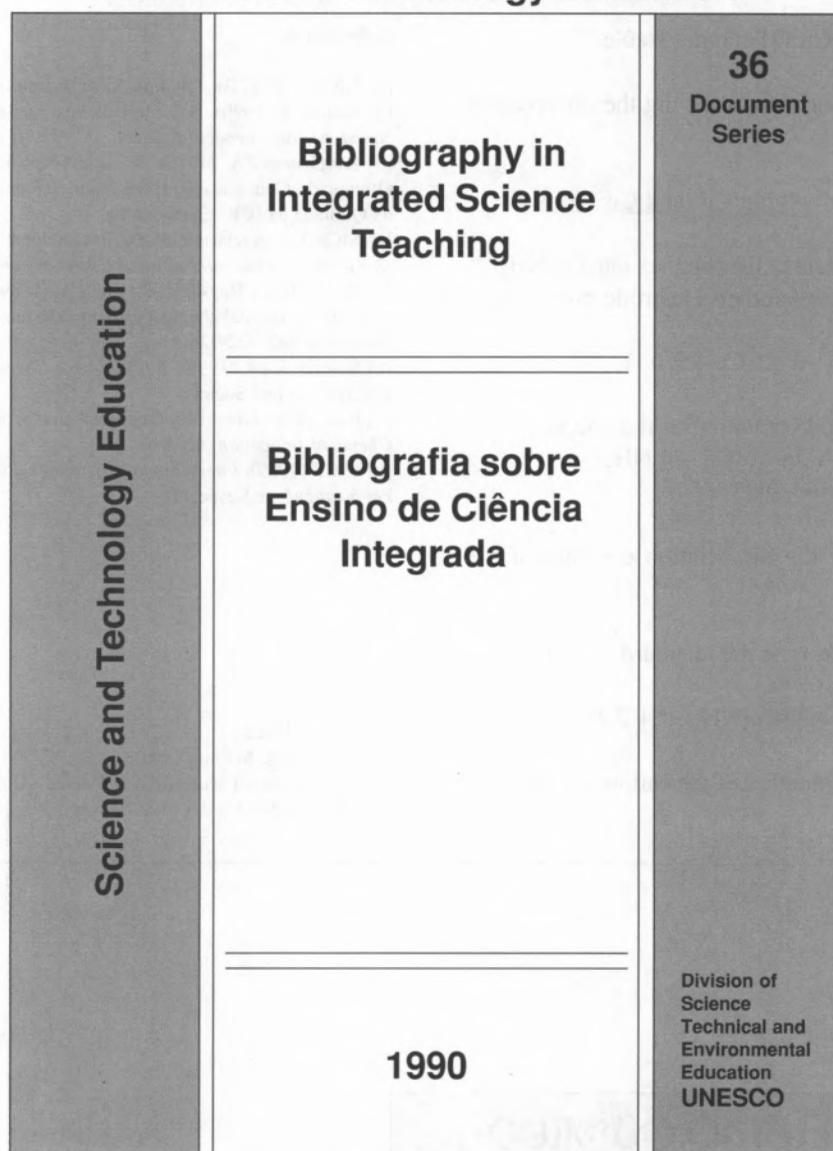
Professora Associada
Departamento de Educação
Faculdade de Ciências – Universidade de Lisboa

1990

Editado por

Sociedade Portuguesa de Química,
Avenida da República, 37 - 4º
P - 1000 Lisboa – Portugal
Tel. (01) 793 46 37

Science and Technology Education



Nos últimos anos têm-se debatido em Portugal questões sobre "Ensino Integrado de Ciências". Consta-se frequentemente que a par de dificuldades de definição do significado de termos como "integração", "ensino integrado" e "ciência integrada", entre outros¹, existe uma lacuna relativamente a Bibliografia. Para realizar um trabalho neste domínio impõe-se o acesso a dados, que não só fundamentem o estudo, com apresentem elementos de pesquisa relativos ao desenvolvimento, implementação e avaliação de programas/projectos que foram elaborados.

A **Bibliografia** agora publicada pela UNESCO constitui um auxiliar importante para o estudo desta problemática. A autorização concedida no âmbito da rede INISTE² para a impressão e distribuição da **Bibliografia** em Portugal e PALOP, permitindo a divulgação desta compilação, abre, por certo, pistas à disposição de professores e investigadores interessados.

¹ Barbosa, M. V.; Carmo, J. M.; Cruz, M. N.; Guimarães, H. M.; Pereira, M. P. (1989), O ensino das ciências no 3º ciclo da escolaridade básica. *Ciência, Tecnologia e Sociedade*, nº 7/8, 74-87.

² INISTE - International Network for Information in Science and Technology Education.

Congressos e Conferências

Maria João Marcelo Curto ^a

MARÇO 1991

- 4-7** Les Diablerets Suíça **Workshop on Toxic Metal Compounds (interrelation Between Chemistry and Biology)**
Contacto: Dr. E. Merian, Im Kirsgarten 22, CH-4106 Terwill, Switzerland
- 4-8** Chicago EUA **The 42nd Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectrometry**
Contacto: Victor C. Zadnik, Exposition Chairman, Pittsburgh Conference, 300 Penn Center Blvd., Suite 332, Pittsburgh, Pennsylvania 15235, USA
- 20-21** Sheffield UK **2nd International Conference and Exhibition on Desulphurization**
Contacto: Mr. Richard Marshall, Conference Officer, Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, United Kingdom.
Tel.: 0788-578214; Fax: 0788-560833.
- 25-27** Nottingham UK **Faraday General Discussion 91: Structure and Dynamics of Reactive Transition States**
Contacto: Prof. J.P. Simons, University of Nottingham, Dept. of Chemistry, University Park, Nottingham NG7 2RD, United Kingdom.
- 9-11** Bruxelas Bélgica **2nd Effost Conference on Food Science, Technology and Engineering Education**
Contacto: Prof. J. Lengens, C.E.R.I.A., 1, Av. Emile Gryson, B-1070 Bruxelles, Belgique.
Tel.: (02) 5232080.
- 9-12** Londres UK **Annual Congress of the Faraday Division of the Royal Society of Chemistry**
Contacto: The royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, United Kingdom.
Tel.: 071-4378656; Fax 071-7341227.
- 14-17** Debrecen Hungria **International Symposium on Ecological Approaches of Environmental Chemicals**
Contacto: Gesellschaft fuer Strahlen - und Umweltforschung mbH Muenchen, Ingolstaedter Landstr. 1, 8042 Neuherberg, Germany.
- 14-19** Atlanta, GA EUA **203rd National Meeting of the American Chemical Society**
Contacto: American Chemical Society, Meeting Dept., attn B. R. Ulylyot, 1155 - 16th St., NW, Washington, DC 20036, USA.
- 14-19** Baden-Baden Alemanha **2nd International Symposium «Organic Chemistry: Technological Perspectives»**
Contacto: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Tagungen, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt am Main 90, Germany.
- 15-18** Malta **12th International Symposium on Desalination and Water Re-use, Mediterranean Conference Centre, Malta**
Contacto: Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby, Warwickshire CV21 3HQ, United Kingdom.
Tel.: (44)-0788 578214;
Fax: (44)-0788 560833.
- 21-27** Kona, HI EUA **2nd ANS International Topical Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry II (Marc-2)**
Contacto: Dr. J. Tanner, Food and Drug Administration, 200 C St., Mail Stop HFF-266, Washington, DC20204, USA.
- 21-27** Atenas Grécia **6th European Conference on Biomass for Energy Industry and Environment**
Contacto: Chairman Assistant, Dr. G. Mondelli, Fertec, via A. Fauser, 8, 28100 Novara, Italia.
Tel.: 321-691001; Fax: 321-447523.
- 2-5** Aveiro Portugal **V Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica - I Reunião Ibérica de Electroquímica**
Contacto: Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 Lisboa.
Tel.: 773251.
- 5-8** Londres UK **Chemistry and Developing Countries**
An International Conference Addressing Issues Relating to The Chemistry for The Environment and Organising Science to Benefit Third World, Imperial College, London.
Contacto: Stanley S. Langer, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, United Kingdom.
Tel.: 071-4378656; Fax 071-7341227.
- 7-11** Southampton UK **Neurotox 91 - 4th Conference on Drugs and Pesticides**
Contacto: SCI Conference Secretariat, 14-15 Belgrave Square London SW1X 8PS, United Kingdom.
- 8-11** Londres UK **Annual Chemical Congress: 150 Anniversary Congress of the Royal Society of Chemistry**
Contacto: Dr. F. Gibson, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, United Kingdom.
Tel.: 071-4378656; Fax 071-7341227.

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

ABRIL 1991

- 28-1 Lagos Portugal **Journées des Actinides**
Contacto: A. Pires de Matos, Departamento de Química, ICEN, LNETI, Estrada Nacional 10, 2686 Sacavém Codex, Portugal. Tel.: 9550021.
- 30-4 Melbourne Austrália **6th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry (ISWPC-6)**
Contacto: Australian Pulp and Paper Industry Technical Association, Cluries Ross House, 191 Royal Parade, Parkville, Victoria 3052, Australia.

MAIO 1991

- 12-15 Chicago, IL EUA **82nd Annual Meeting of the American Oil Chemists' Society (AOCS) and Exhibit**
Contacto: AOCS, P.O. Box 3489, 1608 Broadmoor Dr., Champaign, IL, USA.
- 13-16 Riva del Garda Itália **13th International Symposium on Capillary Chromatography**
Contacto: Prof. Pat Sandra, Laboratory of Organic Chemistry, University of Gent, Krigsilaan 281 (S4), B-9000 Gent, Belgium.
- 13-17 Liblice Checoslováquia **6th IUPAC Workshop on Vapour-Liquid Equilibria in 1-Alkanol+n-Alkane Mixtures and 5th CODATA Symposium on Critical Evaluation and Prediction of Phase Equilibria in Multicomponent Systems**
Contacto: IUPAC/CODATA Conferences, Prof. R. Holub ou Dr. L. Bartovská, Institute of Chemical Technology, Department of Physical Chemistry, Technická 5, 166 28 Praha 6, Checoslováquia.
- 14-16 Luxemburgo **3rd International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Iron and Steel Industry**
Contacto: Commission of the European Communities, DG-XII - C4, MO 75 1/10, Rue de la Loi 200, B-1049 Brussels, Belgium.
- 21-25 Muenster Alemanha **19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Muenster University**
Contacto: Westfaelische Wilhelms Universitaet, Anorganisch Chemisches Institut, Wilhelm-Kelmm-Strabe 8, 4400 Muenster, Germany.
- 26-31 Estocolmo Suécia **Conference on Solidification Processes in Polymers**
Contacto: J. F. Jansson, Royal Institute of Technology, Dept. of Polymer Technology, S-10044 Stockholm, Sweden.
- 27-31 China **2nd International Conference on Rare Earth Development and Applications (2nd ICRE)**
Contacto: Liu Aisheng/Jin Jinghong, The Chinese Society of Rare Earth, 76, Xueyuan Nan Lu, Beijing 100081, People's Republic of China.
- 27-31 Ghent Bélgica **The Fourth International Symposium on Quantitative Luminiscence Spectrometry in Biomedical Sciences, State University of Ghent**
Contacto: Dr. Willy R. G. Baeyens, Symposium Chair, State University of Ghent, Pharmaceutical Institute, Harelbekestraat 72, B-9000 Ghent, Belgium. Tel.: 32 (091) 218951, ext. 254; Fax: 32 (091) 217902.

JUNHO 1991

- 4-7 Montpellier França **2nd Symposium Technique Européen sur les Polyamides et Polymeres a Haute Temperature**
Contacto: Prof. M. J. M. Abadie, Université de Montpellier-2, LEMP/MAO, F-34095 Montpellier Cedex 2, France.
- 5-7 Londres **The 1991 London International Chlorine Symposium**
Contacto: SCI-Conference Secretariat, 14/15 Belgrave Square, UK London SW1X 8PS, United Kingdom. Tel.: 01-235 3681; Fax: 071-823 1698.
- 9-14 Bergen Noruega **XXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI-27) and Exhibition, Grieg Hall, Bergen**
Contacto: XXVII CSI Secretariat, HSD Congress-Conference, P.O. Box 1721 Nordnes, N-5024 Bergen, Norway.
- 9-15 Frankfurt Alemanha **International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology and AICHEM 91 - 23rd Chemical Engineering Congress**
Contacto: DECHEMA, Theodor-Heuss-Allee 25, P.O. Box 970146, D- 6000 Frankfurt am Main 97, Germany.
- 16-21 Karlsruhe Alemanha **4th World Congress on Chemical Engineering**
Contacto: DECHEMA, Theodor-Heuss-Allee 25, P.O. Box 970146, D-6000 Frankfurt am Main 97, Germany.
- 24-28 Amsterdão Holanda **3rd International Meeting on Drug Metabolism: Molecules, Models and Man (ISSX-3)**
Contacto: Free University, De Boelelaan 1105, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands.
- 24-26 Evanston, IL EUA **5th International Symposium on Catalyst Deactivation**
Contacto: Prof. C. H. Bartholomew, Brigham Young University, Dept. of Chemical Engineering, Provo, UT 84602, USA.
- 25-28 Enschede Holanda **Symposium on Progress in Membrane Science and Technology, University of Twente**
Contacto: Mrs. B. Bruggink, Symp. Organizer, University of Twente, Dept. of Chemical Technology, P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede, The Netherlands. Tel.: 053-892950; Fax: 053-3560024.
- JULHO 1991
- 1-6 Aspenäs Suécia **Workshop on Computational Chemistry**
Contacto: L. Sjölin, Dept. Inorganic Chemistry, University of Göteborg/CTH, S-412 96 Göteborg, Sweden.
- 2-5 Menton França **7th International Congress on Quantum Chemistry**
Contacto: Université de Paris Sud, Laboratoire de Chimie Théorique: 490, Bat., F-91405 Orsay Cedex, France.
- 7-12 Göteborg Suécia **ESOR III - 3rd European Symposium on Organic Reactivity**
Contacto: Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 Lisboa. Tel.: 773251.

- 7-12 Compiègne França
7th International Conference on Surface and Colloid Science, Université de Technologie de Compiègne (UTC)
Contacto: Secretariat of the 7th ICSCS, c/o Wagons-lits Tourisme, B.P. 244, F-92307, Levallois-Perret Cedex, France.
- 7-13 Leipzig Alemanha
Leipzig International Summer School on Chemical Physics of Free Radicals and Polymers (LISS-91)
Contacto: Prof. H. K. Roth, Technische Hochschule Leipzig, Sektion Naturwissenschaften, Postfach 66, D-7030 Leipzig, Germany.
- 14-19 Jerusalem Israel
10th International Conference on Computers in Chemical Research and Education (ICCCRE-10)
Contacto: Dr. Y. Wolman, Hebrew University, Dept. Organic Chemistry, Jerusalem 91904, Israel.
- 15-19 Heidelberg Alemanha
9th FECHM Conference on Organometallic Chemistry
Contacto: Dr. H. Wadepohl, Ruprecht-Karls-Universität, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg, Germany.
- 16-19 Canterbury UK
International Conference on The Chemistry of Flavours and Fragrances, Universidade de Kent
Contacto: Ms. E. Wellingham, Conf. Secretariat, Field End House, Bude Close, Nailsea, Bristol BS 19 2FQ, UK.
- AGOSTO 1991**
- 4-10 Oxford UK
5th Internat. Conference on Bioorganic Chemistry (ICBIC-5)
Contacto: Dr. J. F. Gibson, Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, United Kingdom.
Tel.: 071-4378656; Fax: 071-7341227 ou 071-4378883.
- 17-22 Budapeste Hungria
33rd IUPAC Congress of Pure and Applied Chemistry
Contacto: E. Pungor, Hungarian Academy of Sciences, ter 4, Gellert, H-1111 Budapest, Hungary.
- 18-22 Berlim Alemanha
6th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-6)
Contacto: Prof. Dr. R. Stuedel, Technische Universität Berlin, Inst. fuer Anorganische und Analytische Chemie, Sekr. C2, D-1000 Berlin 12, Germany.
- 25-29 Utrecht Holanda
6th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-6)
Contacto: Royal Dutch Industries Fair, Congress Bureau, P.O. Box 8500, NL- 3503 RM Utrecht, The Netherlands.
- 25-30 Zagreb Jugoslávia
20th European Congress on Molecular Spectroscopy
Contacto: Professor Z. Meic, Ruder Boskovic Institute, P.O. Box 1016, 41001 Zagreb, Yugoslavia.
- 25-30 York UK
11th International Conference on Chemical Education (ICCE-11), Universidade de York
Contacto: Dr. J. F. Gibson, Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, UK.
- 25-31 Chiba Japão
IUPAC International Congress on Analytical Sciences (ICAS-91)
Contacto: Japan Society for Analytical Chemistry, 1-26-2, Nishigotanda, Shinagawa, Tokyo 141, Japan.
- 26-30 Amesterdão Holanda
12th International Mass Spectrometry Conference
Contacto: Conference Secretariat IMSC-XII, c/o RAI Organisatie Bureau Amsterdam bv, Europaplein 12, 1078 GZ Amsterdam, The Netherlands. Tel.: (31)20-5491212; Fax: (31)20-464469.
- 26-30 Nice França
5th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC-5)
Contacto: Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, United Kingdom. Tel.: 071-4378656; Fax 071-7341227 ou 071-4378883.
- 28-30 Mainz Alemanha
Workshop on Calixarenes and Related Compounds
Contacto: V. Boehmer, Johannes Gutenberg Universität, Abteilung Lehramt Chemie, Calixarene-Workshop, Johannes-Joachim-Becher-Weg 34 SB1, 6500 Mainz, Germany.
- SETEMBRO 1991**
- 1-6 York UK
4th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules (ECSBM'91), Univ. de York
Contacto: Prof. R. E. Hester, University of York, Department of Chemistry, Heslington, York YO1 5DD, United Kingdom.
Tel.: 44-904-432557; Fax: 44-904-432516; E-mail: REH1 @ VAXA.YORK.AC.UK.
- 1-6 Sheffield UK
16th International Symposium on Macrocyclic Chemistry
Contacto: Dr. N.A. Stoddart, University of Sheffield, Dept. of Chemistry, Sheffield S3 7HF, United Kingdom.
- 1-6 York UK
4th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules (ECSBM'91)
Contacto: Prof. R.E. Hester, University of York, Dept. of Chemistry, Heslington, York YO1 5DD, United Kingdom.
- 1-6 Bochum Alemanha
13th International Symposium on Fluorine Chemistry
Contacto: Prof. A. Haas, Ruhruniversitaet Bochum, Lehrstuhl fuer Anorganische Chemie, Postfach 102148, D-4630 Bochum 1, Germany.
- 1-6 Luebeck-Travemuende Alemanha
8th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy
Contacto: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Tagungen, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt am Main 90, Germany.
- 4-6 Bilthoven Holanda
3rd Workshop on Chemistry and Fate of Modern Pesticides
Contacto: Dr. P. van Zoonen, RIVM, Pesticides Workshop Office, P.O. Box 1, NL-3720 BA Bilthoven, The Netherlands.
- 8-12 Pádua Itália
International Symposium on Recent Advances in ERS Spectroscopies - Applications to Chemistry, Physics and Biology, Universidade de Pádua
Contacto: Chris Rowlands, Dept. of Chemistry and Applied Chemistry, UWCC, P.O. Box 912, Cardiff CF1 3TB, UK.

- 8-13** Edimburgo
UK
6th European Symposium on Carbohydrate Chemistry (EUROCARB-6)
Contacto: Dr. J.F. Gibson, Royal Society of Chemistry, Burlington House, Picadilly, London W1V 0BN, United Kingdom.
Tel.: 071-4378656; Fax: 071-7341227.
- 9-11** Toronto
Canadá
Petroleum and Chemical Industry Technical Conference
Contacto: B. Wiseman, Reliance Electric Company, 5220 Creekbank Road, Mississauga, Ontario L4W 1X1, Canada.
- 23-25** Hamburgo
Alemanha
6th European Food Chemistry Conference
Contacto: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Tagungen, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt am Main 90, Germany.
- 30-2** Mainz
Alemanha
Conference on Speciality Polymers: Supramolecular Aspects of Polymer Synthesis and Polymer Structure
Contacto: Butterworth Scientific Ltd., Conference organizer, P.O. Box 63, Westbury House, Bury St., Guilford, Surrey GU2 5BH, United Kingdom.
- 30-5** Siena
Itália
4th Macromolecule Metal Complexes (MMC'91)
Contacto: Prof. R. Barbucci, Università di Siena, Dipt. di Chimica, Piano dei Mantellini 44, I-53100 Siena, Italia.
- OUTUBRO 1991**
- 1-4** Bordéus
França
13th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
Contacto: Dr. P. Garrigues, URA 348 CNRS, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Liberation, F-33405 Talence, France.
- 14-16** Eindhoven
Holanda
International Symposium on Application of Colloid Chemistry in Chemical Engineering - The Preparation of Dispersions
Contacto: Prof. Dr. H. N. Stein, Laboratory of Colloid Chemistry, Technical University Eindhoven, P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven, The Netherlands.
Tel.: (0)43-473682/473780.
- 14-16** Toulouse
França
IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes (ADCHEM'91)
Contacto: Prof. K. Najim, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Institut du Genie Chimique, Chemin de la Loge, F-31078 Toulouse Cedex, France.
- 14-16** Barcelona
Espanha
COPE 91 - XXII European Symposium on The Use of Computers in Chemical Engineering
Contacto: Secretariat, Universidade Politècnica de Catalunya, Dept. de Ingeniería Química, E.T.I.L.B., Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Espanha.
- DEZEMBRO 1991**
- 2-6** Paris
França
Salon du Laboratoire, The Paris-Nord Villepinte Exhibition Park
Contacto: Catherine Etienne, CEC Conseil, 11 rue Fénelon, 75010 Paris, France.
Tel.: (33-1)-42857474.
- 9-12** Nova Iorque
EUA
Chemical Process Industries Exposition -CHEMSHOW
Contacto: International Exhibition Company, 200 Park Avenue, New York, NY 10166, USA.
- JANEIRO 1992**
- 00-00** Baltimore
EUA
16th International Symposium on Column Liquid Chromatography (HPLC)
Contacto: Ms. J. Cunningham, Barr Enterprises, P.O. Box 279, Walkersville, MD 21793, USA.
- 20-21** Dortmund
Alemanha
NMR Diskussionstagung ueber Praktische Probleme der Kernresonanzspektroskopie in Forschung und Industrie
Contacto: Prof. Dr. J. Buddrus, Institut fuer Spektroschemie, Postfach 101352, 4600 Dortmund 1, Germany.
- FEVEREIRO 1992**
- 3-5** Perth
Austrália
19th Australian Polymer Symposium (APS-19)
Contacto: Royal Australian Chemical Institute, Polymer Division, P.O. Box 224, Belmont, Victoria 3216, Australia.
- ABRIL 1992**
- 30-1** Cambridge
UK
Conference on Food Engineering in a Computer Climate: Design and Control in Food Production Processes, St. John's College, Cambridge
Contacto: The Conference Section, The Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, UK.
Tel.: 0788-578214; Fax: 0788-560833.
- 7-9** Loughborough
UK
Conference on Electrochemical Engineering and the Environment
Contacto: Dr. R. J. Mortimer, Dept. of Chemistry, University of Technology, Loughborough LE11 3TU, UK.
- MAIO 1992**
- 4-7** Taormina
Sicília
Itália
7th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Chemical Industry
Contacto: SRP Partners, Viale di Villa Massimo, 37, I-00161 Roma, Itália.
- 13-19** Beijing
China
International Congress and Exhibition on Chemical Engineering and Biotechnology (ACHEMASIA-92)
Contacto: DECHEMA, Theodor-Heuss-Allee 25, P.O. Box 970146, D-6000 Frankfurt am Main 97, Germany
- JUNHO 1992**
- 28-1** Turim
Itália
12th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - ISCRE 92
Contacto: Prof. A. Gianetto, Instituto Chimico Industriale Politecnico, Corso Duca degli Abruzzi, 24, I-10129 Torino, Italia.
- JULHO 1992**
- 13-18** Praga
Checoslováquia
34th International Symposium on Macromolecules
Contacto: Dr. P. Cefelin, Czechoslovak Academy of Sciences, Inst. of Macromolecular Chemistry, 2 Heyrovského, CS-16206 Praha 6, Czechoslovakia.
- 19-23** Chicago, IL
EUA
44th Meeting of the American Association for Clinical Chemistry (AACC)
Contacto: American Association for Clinical Chemistry Inc., 1725 K St., NW, Suite 1010, Washington, DC 20006, USA.

19-24 Victoria
Canadá
7th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-7)
Contacto: Prof. R. H. Mitchell, University of Victoria, Dept. of Chemistry, P.O. Box 3055, Victoria V8W 3P6, British Columbia, Canada.

AGOSTO 1992

2-8 Amsterdão
Holanda
8th International Symposium on Homogeneous Catalysis
Contacto: University of Amsterdam, Inorganic Chemical Laboratory, Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 Amsterdam, The Netherlands.

SETEMBRO 1992

00-00 Madrid
Espanha
12th International Symposium on the Reactivity of Solids
Contacto: Dr. M.A. Alario-Franco, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, E-28040 Madrid, España.

7-10 Birmingham
UK
Conference on Distillation and Absorption
Contacto: Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, United Kingdom. Tel.: 0788-578214; Fax: 0788-560833.

14-18 Birmingham
UK
3rd National Heat Transfer Conference
Contacto: Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, United Kingdom. Tel.: 0788-578214; Fax: 0788-560833.

20-26 Reading
UK
International Conference on Analytical Chemistry (SAC-92) and 150th Anniversary of the Laboratory of the Government Chemists
Contacto: Ms. P.E. Hutchinson, Royal Society of Chemistry, Analytical Div., Burlington House, London W1V 0BN, UK.

20-26 Córdova
Espanha
Etnobotanica 92, Jardin Botanico de Cordoba
Contacto: Jardin Botanico de Cordoba, Apartado 3.029, 14080 Cordoba, España.

28-30 San Antonio,
TX
EUA
Petroleum and Chemical Industry Technical Conference
Contacto: B. Johnson, Thermon Industries, 100 Thermon Dr., San Marcos, TX 78666, USA.

1993

Jerusalem
Israel
17th International Symposium on Column Liquid Chromatography (HPLC)
Contacto: Mr. J. Cunningham, Barr Enterprises, P.O. Box 279, Walkersville, MD 21793, USA.

Se *gosta de ler o Boletim SPQ*
gosta de participar no Boletim SPQ
gosta de ter as suas contas em dia
gosta de dormir tranquilo

Então PAGUE A QUOTA



Junto envio o cheque n.º _____ Banco _____

referente à(s) minha(s) quota(s) da SPQ do(s) ano(s) de 19__ a 1990 *.

_____, ____ de _____ de 199__

Assinatura _____

* Em caso de dúvida telefone SPQ (01) 793 46 37



Instrumentos de laboratório e científicos Lda

LISBOA ~ PORTO ~ PONTA DELGADA

AA - ICP - FT-IR - UV - VIS - GC - HPLC
TERMO ANÁLISE - BIOQUÍMICA - UV - NIR

PERKIN ELMER

ESPECTROMETRIA DE MASSA



Alltech

ACESSÓRIOS

CROMATOGRÁFIA

REPRESENTANTE EXCLUSIVO



CRISON

PH - CONDUCTIVIMETROS - TITULADORES

BALANÇAS ELECTRONICAS

COBOS
precisión

AGITADORES - KJELDAHL - DIGEST. VAPODEST

 **Gerhara**

ATAGO ~ ASTELL ~ ELMA ~ FISHER SCIENTIFIC ~ J.U.M.

HANSATECH ~ INGOLD ~ T. D. F. ~ ORBECO / HELLIGE

Sumário dos artigos publicados no Boletim SPQ em 1990

Nº 39

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

Nº 40

• Informações, actualidade	3
• Pequena Crónica Arqueológica, <i>Pierre Laszlo</i>	7
• Dados para uma Estratégia de Intervenção na Formação Contínua de Professores de Física e de Química, <i>A. F. Cachapuz, I. M. Malaquias, I. P. Martins, Marília F. Thomaz e N. Vasconcelos</i>	11
• Aspectos Químicos do Envelhecimento, <i>João Manuel P. D. Baptista e Ana Maria F. Oliveira Campos</i>	21
• Toxicidade do Etanol – papel do acetaldeído como mediador nos efeitos biológicos, <i>Pedro Nuno Palma, Luísa M. Neves e Ana Ponces Freire</i>	29
• Fogo de Dissolução e Fogo de Combinação, <i>A. M. Amorim da Costa</i>	33
• Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos – revisão da metodologia analítica, I. Extração, <i>Celeste de Matos Lino e Maria Irene Noronha de Silveira</i>	39
• Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos – revisão da metodologia analítica, II. Processos de purificação, <i>Celeste de Matos Lino e Maria Irene Noronha da Silveira</i>	43
• Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos Gordos – revisão da metodologia analítica, III. Métodos de determinação e confirmação, <i>Celeste de Matos Lino e Maria Irene Noronha da Silveira</i>	49
• Ensino Superior de Química em Línguas de Origem Latina	55
• Opinião	59
• Congressos e Conferências	63

Sumário dos artigos publicados no Boletim SPQ em 1990

Nº 41

• Informações, actualidade	3
• Pequena Crónica Arqueológica, <i>Pierre Laszlo</i>	7
• O Modelo de Resolução de Problemas como Investigação – sua aplicação à Química, <i>Vicente Reyes Martín e Carlos J. Furió Mas</i>	11
• Trabalho Experimental – a construção de fichas experimentais, <i>Mariana P. Pereira</i>	17
• Partícula na Caixa – um programa didáctico do modelo da partícula em poço de potencial para microcomputadores da família Apple II, <i>Alexandre L. Magalhães e J. A. N. F. Gomes</i>	23
• Deposição Electroless, <i>J. P. Correia, A. P. Ricardo e L. M. Abrantes</i>	27
• Surpresas da Condensação de Michael, <i>Ana Paula Pereira Paiva</i>	31
• Interação de Iões Tiocianato e Perclorato em Meio Ácido, <i>M. Madalena Humanes e António Negrão</i>	37
• Um Curso Prático de Cinética Química – 3. Análises de correlação: efeito de solvente, <i>Lídia M. P. C. Albuquerque e Raquel M. C. Gonçalves</i>	41
• Divulgação Científica em Portugal – uma resenha bibliográfica, <i>Carlos Fiolhais</i>	47
• Congressos e Conferências	55

Nº 42

• Os Produtos Fitofarmacêuticos e a Saúde, <i>A. M. S. Silva Fernandes</i>	3
• Consequências Biológicas da Utilização de Ligas Metálicas em Medicina Dentária, <i>Jorge Leitão</i>	11
• Glutationo e Toxicidade do Etanol, <i>Ana Ponces Freire e Carlos Manuel C. Santos</i>	15
• Drogas de Abuso, <i>Álvaro A. Teixeira Lopes</i>	19
• Toxicologia Ocupacional – Toxicidade dos solventes orgânicos, <i>Ana Paula Marreilha dos Santos</i>	25
• Genes e Doenças Genéticas, <i>João Lavinha</i>	33
• Metabolitos do Ácido Araquidónico – Aspectos químicos e fisiológicos, <i>Matilde Castro</i>	41
• Aplicações da Cinética Química – A estabilidade dos medicamentos, <i>Eduarda Rosa</i>	47
• Farmacocinética, <i>José Augusto Guimarães Morais</i>	53
• O Presente e o Futuro dos Aditivos Alimentares, <i>Margarida Alice Ferreira</i>	59
• Aditivos Alimentares – Alergia e intolerância, <i>Elza Tomaz</i>	65
• Eléctrodos Selectivos de Iões e suas Aplicações Clínicas, <i>M. J. F. Rebelo</i>	69
• Sistemas Terapêuticos e Formas de Libertação Controlada de Uso não Parentérico, <i>A. Lupi Nogueira</i>	75
• Pilotagem de Fármacos, <i>Luís Filipe Vicente Constantino</i>	81
• Substâncias Químicas de Origem Vegetal com Interesse Medicamentoso, <i>Elsa Teixeira Gomes</i>	87
• Na Era dos Contraceptivos Orais, <i>Fátima Norberto</i>	91
• Bloqueadores de Cálcio, <i>Rui Moreira, Luís Constantino e Fátima Norberto</i>	95

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 793 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)

½ página	25 000\$00
1 página	40 000\$00

Página interior (a cores)

½ página	40 000\$00
1 página	50 000\$00

Capa 3 (só preto) 50 000\$00

Capa 3 (a cores) 60 000\$00

Universo Aberto e Dinâmico	7
Extracção em Hidrometalurgia	13
Reacexp	21
Um Curso Prático de Cinética Química (parte 4)....	27
Extracção de Lípidos em Fungos	31
COSHH 1988	37
Borracha	41