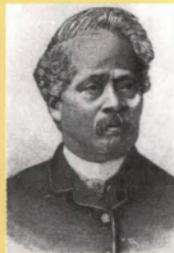


# QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

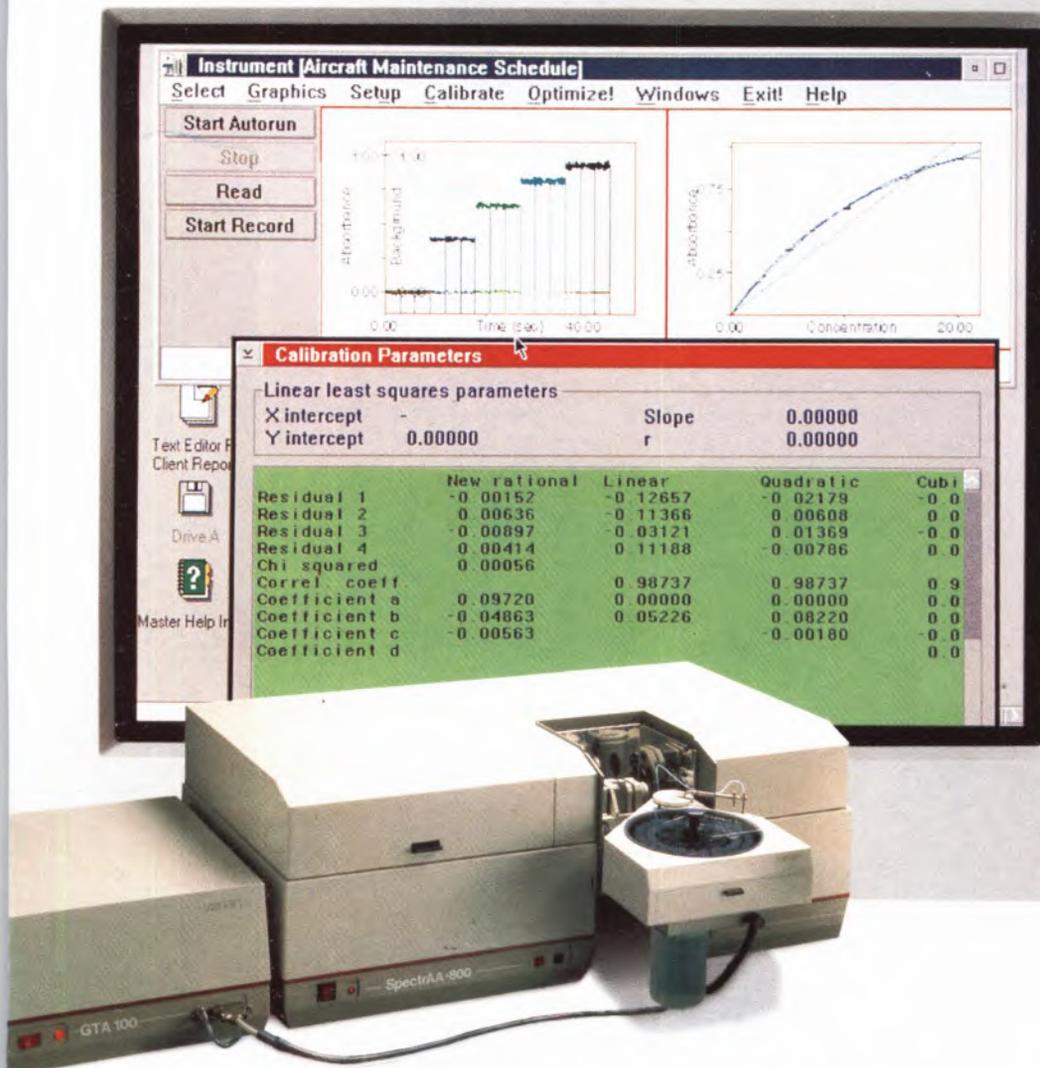


Químicos portugueses



Qualidade  
em Química

# “Preciso de um AA Que Torne o Meu Laboratório Mais Produtivo”



Jim Kushubar, Químico

Os clientes da **VARIAN** deram a conhecer as pressões a que estão sujeitos em face do crescente número de análises a efectuar com especificações cada vez mais exigentes e assim surgiu o SpectrAA-800 para proporcionar a rapidez, versatilidade e precisão requeridas.

**VARIAN** SpectrAA-800 é três vezes mais rápido do que instrumentos de absorção atômica convencionais, com tecnologia de amostragem de forno ultra-rápida, proporcionando até duas

determinações por minuto. Um Software potente, fácil de usar com multiplas aplicações, permite-lhes simultaneamente rever resultados prévios, desenvolver novos métodos e processar dados noutro Software de aplicações, ex.: processador de texto, enquanto o SpectrAA continua a analisar a sua amostra.

Aumento de produtividade com a alta qualidade garantida por um registo ISO 9001 tornam o SpectrAA-800 um valor a ter em conta em qualquer bom laboratório.

**varian**

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO  
CAMPOS & CA., LDA.

Rua 31 de Janeiro, 137-  
-145 / 4000 Porto  
Telef.: (02) 2000254  
Fax: (02) 2081642

Rua Antero de Quental,  
17-1º / 1100 Lisboa  
Telef.: (01) 3520194  
Fax: (01) 3533382

**ISO 9001**  
REGISTERED

# QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de:  
Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870-1180  
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 51 - Outubro-Dezembro 1993

**Redacção e Administração**  
Avenida da República, 37 - 4.ª 1000 LISBOA  
Telefone: (01) 793 46 37  
Telefax: (01) 795 23 49

**Director**  
Mário Nuno M.S. Berberan e Santos

**Director-Adjunto**  
Herminio Diogo

**Redactora**  
Helena Pais Costa

**Direcção Gráfica**  
Luís Moreira

**Secretária de Redacção**  
Cristina Campos

**Comissão Editorial**  
Jorge Calado (IST)  
Alberto Romão Dias (IST)  
Maria José Calhorda (IST)  
Paulo Agostinho (ES de Porto Salvo)  
Maria Gabriela Cepeda Ribeiro (UM)

**Colaboradores**  
José A. Martinho Simões (FCL)  
Joaquim Moura Ramos (IST)  
Fernando Fernandes (FCL)  
António Amorim da Costa (UC)  
Manuel E. Minas da Piedade (IST)  
João Paulo Leal (INETI)

**Publicidade**  
Herminio Diogo (IST)  
Maria da Conceição Mesquita (IST)

**Composição de textos e Paginação**  
Paulo Fernandes / Cristina Cardoso

**Execução Gráfica**  
JM3  
Alto do Colaride  
Zona Industrial do Cacém  
Lote 0 - Cave Esq.  
2735 CACÉM

Tiragem: 3800 exemplares

Preço avulso: 1500\$00  
Assinatura anual - quatro números  
5000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)  
6000\$00 (Estrangeiro / via aérea)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

Distribuição para as Escolas Oficiais a cargo  
do Departamento de Educação Básica do Ministério  
da Educação

As colaborações assinadas são da exclusiva  
responsabilidade dos seus autores, não vinculando  
de forma alguma a SPQ, nem  
a Direcção de «Química».

São autorizadas e estimuladas todas  
as citações e transcrições, desde que seja indicada  
a fonte, sem prejuízo da necessária autorização  
por parte do(s) autor(es) quando se trate  
de colaborações assinadas.

A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração  
são publicadas anualmente no número de Janeiro.

Publicação subsidiada pela Junta Nacional  
de Investigação Científica e Tecnológica  
e pelo Ministério da Educação

2 notícias

6 notícias SPQ

10 notícias IUPAC

12 opinião

A teoria do dois litro...

CARLOS M. M. S. CORRÊA

Energia Nuclear: Ambiente e CO<sub>2</sub>

ANTÓNIO J. G. RAMALHO

Análise de injeção em fluxo (FIA) 26

M. FILOMENA G. F. C. CAMÕES

Líquidos a Pressões Negativas 33

LUÍS PAULO REBELO, ALEXANDER VAN HOOK, YI JUN YE

Qualidade em Química 44 qualidade

Olimpíada da Química 51 ensino

ANGELINA R. REGALO

Ciência, Tecnologia e Sociedade 52  
nos novos programas de Química  
do ensino básico

A. CORREIA CARDOSO

Condutimetria 56 técnicas experimentais

MARIA JOSÉ CALHORDA

60 novos produtos

Programa Alkimers 63 software

J. P. LEAL

Os políenos antibióticos 64 moléculas

MIGUEL R. B. CASTANHO

67 livros

## Publicações &amp; Citações

A situação actual da investigação química europeia foi recentemente (Junho de 93) analisada na revista *Science*. O balanço é positivo, prevalecendo o optimismo.

Dos 55 prémios Nobel de Química atribuídos desde 1960, 23 foram-no a europeus. Oito das dez maiores indústrias químicas são europeias; e dos 20 países que mais artigos publicaram nos últimos anos, 12 são europeus. Embora os primeiros três lugares sejam ocupados por outros países (EUA, em 1.º, com 94.000 artigos; Ex-URSS, em 2.º, com 48.000 artigos; Japão, em 3.º, com 42.000 artigos), surgindo a Alemanha apenas em 4.º lugar, com 37.000 artigos, a soma dos 7 países da União Europeia que figuram na lista (para além da Alemanha: Reino Unido (5.º, 27.000), França (6.º, 21.000), Itália (9.º, 13.000), Espanha (10.º, 11.000), Holanda (12.º, 7.000), Bélgica (19.º, 3.000) totaliza 118.000 artigos, isto é, bastante

mais do que os EUA.

A ordenação dos países pelo índice de citação (número médio de citações por artigo) para o período 1988-92 confere de novo o 1.º lugar aos EUA, com 4.5 citações por artigo, mas já o 2.º a Israel (4.0) e o terceiro à Suíça (3.9). Os países da União Europeia que se encontram entre os vinte primeiros são agora a Holanda (4.º, 3.5), a Dinamarca (7.º, 3.1) o Reino Unido (8.º, 3.0), a Irlanda (11.º, 2.9) a França (12.º, 2.9), a Alemanha (13.º, 2.9 — penalizada pela ex-RDA), a Itália (15.º, 2.8) a Bélgica (18.º, 2.3) e a Grécia (20.º, 2.1).

A Universidade que em todo o mundo apresenta o maior número é Harvard (9.0, para um total de 937 artigos), logo seguida do NISTI (National Institute of Standards and Technology, sucessor do US National Bureau of Standards) com 8.9, e do Caltech (Califórnia Institute of Technology) com 8.3. A primeira instituição não americana apare-

ce apenas em 22.º lugar (Universidade de Tel Aviv, com 6.4) e a primeira europeia em 23.º lugar: Instituto Fritz Haber, com 5.5 citações e 457 artigos.

As universidades europeias que mais artigos publicaram no período mencionado foram Cambridge (1809 artigos, com um índice de citação de 4.7), Oxford (1574 artigos, com um índice de citação de 4.3) e o ETH de Zurique (1372 artigos, com um índice de citações de 4.7). O lugar relativamente modesto dos países e instituições não americanas é em parte devido ao grande número de publicações norte-americanas existentes na base de dados do ISI (Institute for Scientific Information, responsável pelos resultados estatísticos), bem como à tendência dos autores norte-americanos para citarem preferencialmente os seus compatriotas. Mas um número elevado de citações não significa necessariamente um trabalho de qualidade: um dos autores

ingleses mais citados foi M. Fleischmann, com 702 citações, em grande parte negativas, referentes aos seus trabalhos sobre a «fusão a frio».

O número de 23 de Agosto da revista *Chemical and Engineering News* (publicada pela American Chemical Society) apresenta também estatísticas relativas à investigação norte-americana e mundial. Usando como base de dados o *Chemical Abstracts* verifica-se que os campos aplicados têm vindo a aumentar a sua importância, em termos de percentagem de publicações. Em 1992 as percentagens foram: Bioquímica, 39,6%; Química-Física, Química Analítica e Química Inorgânica, 27,7%; Química Aplicada e Engenharia Química, 20,2%; Química Orgânica, 6,6% e Química Macromolecular 5,9%. O total de artigos registados foi, em 1992, de 430.200, correspondendo 27,4% aos EUA, 13,2% ao Japão e 7,4% à Alemanha.



#### Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH  
Tituladores - Condutímetros - Agitadores  
Espectrofotómetros - Microscópios - etc.

#### Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

#### Material Didáctico

Ensino Secundário e Superior  
Representantes exclusivos  
SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente  
Bom Sucesso - 2615 Alverca  
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal

## Museu de Ciência

Quem passa pela Rua da Escola Politécnica, não consegue ficar indiferente ao conjunto que, naquela movimentada artéria lisboeta, é formado pelo Museu de Ciência da Universidade de Lisboa e o Museu Nacional de História Natural, incluindo este o Jardim Botânico.

Com o grande objectivo de promover a divulgação científica e sensibilizar para a crescente importância da ciência na sociedade actual, o Museu de Ciência, enquanto instituição universitária, encontra nos jovens o seu principal público e é muitas vezes responsável pelo despertar neles de uma maior curiosidade pelos domínios científicos que os poderá conduzir à descoberta de novas carreiras profissionais.

Particularmente dedicado à Física, Química e Matemática e às respectivas relações interdisciplinares, o Museu de Ciência



oferece um vasto leque de actividades e serviços, de entre os quais poderemos destacar exposições permanentes, temporárias e itinerantes, contemplativas ou interactivas, cursos livres, palestras, recolha e conservação de património, divulgação científica através de meios audio-visuais, serviços de museografia, apoio técnico e científico, uma importante biblioteca e centro de documentação, com um gabinete de história das ciências.

Trata-se assim de um ponto de passagem obrigatório em qualquer roteiro, seja para "viagens do saber", seja apenas para passar algumas horas diferentes.

## Prémio Nobel da Química 1993

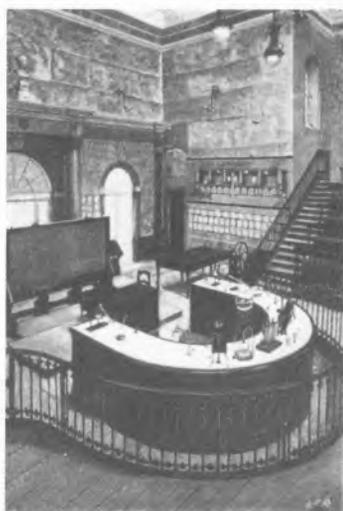
A Academia Real de Ciências da Suécia atribuiu o Prémio Nobel de Química para 1993 a dois bioquímicos que contribuíram de forma fundamental para o desenvolvimento de métodos na Química do DNA: Dr. Kary B. Mulis, americano, de 49 anos, Director da firma Xytronyx, em San Diego, (Califórnia, EUA), e Prof. Michael Smith, natural da Inglaterra mas naturalizado canadiano, de 61 anos, e professor da Universidade da Columbia Britânica (Vancouver, Canadá) desde 1970. Kary Mulis desenvolveu o método PCR (polymerase chain reaction) em 1985. Apesar da recente, é hoje uma das técnicas mais vulgarizadas para a análise do DNA. Com o PCR é possível replicar em poucas horas um segmento de DNA por forma obter milhões de

cópias idênticas. Isto é conseguido por acção do enzima DNA polimerase, sendo apenas necessário um tubo de ensaio e uma fonte de calor intermitente. A técnica PCR permite obter quantidades significativas de DNA a partir de traços do mesmo, e tem sido usada em diagnóstico médico, nomeadamente na detecção de infecções pelo vírus HIV. É também concebível a sua utilização em laboratórios de Investigação Criminal. Outra aplicação da técnica é a produção de quantidades importantes de DNA a partir de vestígios fósseis, o que foi recentemente conseguido com insectos preservados em âmbar e extintos há mais de 20 milhões de anos (o filme «Parque Jurássico» baseia-se numa extrapolação ficcional da técnica PCR para a recriação de espécies extintas).

O Professor Michael Smith desenvolveu a técnica de mutagénese dirigida. Com este método, é possível substituir selectiva e deliberadamente certos aminoácidos de uma dada proteína, e portanto alterar as propriedades funcionais da mesma. Isto é conseguido modificando a molécula de DNA responsável pelo número e sequência de aminoácidos de uma proteína. A mutagénese dirigida foi conseguida pela primeira vez em 1978. Quatro anos depois Smith e colaboradores conseguiram já produzir e isolar em grande quantidade um enzima mutante em que um certo aminoácido tinha sido propositalmente substituído por outro. O método de Smith permite estudar em detalhe a função das proteínas, a sua estrutura tridimensional e a forma de

interacção com outras moléculas de uma célula. O método é além disso muito importante em biotecnologia, permitindo a obtenção de proteínas com propriedades específicas. Já foi por exemplo possível aumentar a estabilidade de um enzima utilizado em formulações de detergentes, por forma a resistir melhor a compostos químicos e à temperatura elevada da água de lavagem. A modificação de proteínas do sistema imunitário permitirá, em princípio, construir anticorpos capazes de neutralizar células cancerosas. E a mesma técnica aplicada a proteínas vegetais conduzirá, julga-se, ao aperfeiçoamento de inúmeras plantas usadas na alimentação, aumentando por exemplo a sua capacidade de utilização de CO<sub>2</sub> atmosférico durante a fotossíntese.

## Químicos Portugueses 1780-1930



No dia 6 de Agosto de 1993 inaugurou-se a 15.ª exposição temporária (13.ª montada nas suas instalações, na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, na Rua da Escola Politécnica) dedicada à História da Química em Portugal, e cujo título é: «Químicos Portugueses (1780-1930): relações científicas com outros países europeus».

Os cientistas portugueses homenageados nesta exposição

fazem parte da pleiade de químicos cuja actividade marcou de forma indelével o desenvolvimento duma ciência que, por assim dizer, nasceu com Lavoisier. Evocam-se 150 anos decisivos para a implantação do ensino da Química e progressivamente da investigação científica nesse domínio, no nosso País.

Não sendo viável incluir nesta exposição todos aqueles que deram o seu contributo nes-

se sentido, foram privilegiados aqueles que foram verdadeiros pilares de institucionalização da ciência química entre nós, quer pela atitude esclarecida perante uma ciência que se estava impondo nos meios científicos mais avançados da Europa, quer pelas relações prestigiantes estabelecidas com alguns dos grandes químicos europeus do passado.

A exposição inclui algum material de vidro e outro equipamento usados no século XIX e princípios do século XX, bem como material bibliográfico e iconográfico, quer da reserva do Museu de Ciência, quer do acervo da Biblioteca da Faculdade, quer ainda cedidos por algumas entidades particulares.

A exposição vai manter-se aberta até fins de Dezembro (infelizmente só da parte da tarde) e uma deslocação ao Museu de Ciência será uma ótima oportunidade para visitar, também, a sua exposição permanente interactiva, esta no domínio da Física e da Química-Física.

Maria Alzira Bessa  
Almester Moura Ferreira  
Sub-Directora do Museu

## Revestimentos de Gasodutos e Oleodutos

Para terem uma duração de cerca de 20 a 30 anos, os gasodutos e oleodutos necessitam de revestimentos adequados, em especial anti-corrosão. Ao longo dos anos, as propriedades químicas, físicas e mecânicas desses revestimentos têm sido consideravelmente melhoradas, de tal forma que os primitivos revestimentos de cimento deram já lugar aos revestimentos de epoxi e poliolefinas.

Mas a mais recente técnica é a do triplo revestimento, que começou entretanto a dominar o mercado europeu. Este processo combina as vantagens do revestimento a epoxi com as do duplo ou único revestimento, possibilitando assim melhor protecção mecânica, e maiores resistência e aderência.

## Química e Arquitectura

Os materiais químicos, polímeros e plásticos são componentes cada vez mais importantes na arquitectura, tendo-se vindo a desenvolver em paralelo com os materiais de construção ditos tradicionais, e possibilitando assim novos horizontes ao design e ao próprio poder criativo do designer e arquitecto, seja no que toca a soluções mais práticas ou meramente decorativas.

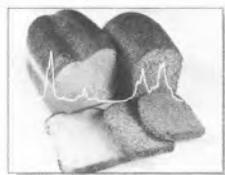
Neste contexto, a Elf Atochem, um importante empresa do sector da construção e



obras públicas, organiza o Simpósio Europeu de Química e Arquitectura, que terá lugar em Praga, a 16 e 17 de Dezembro do corrente ano. Presentes estarão arquitectos de renome internacional, autoridades governamentais e administrativas ligadas ao sector, bem como importantes investidores neste domínio.

Aliás, um dos objectivos deste simpósio é precisamente sensibilizar autoridades e investidores para as transformações que se vêm operando na arquitectura e para a necessário colaboração desta com o sector químico por forma a obterem-se melhores *performances*. No final do encontro, será elaborado um guia de Química na Arquitectura, para distribuição junto de mais de 10 000 centros europeus de decisão. Para mais informações, os interessados poderão contactar MC Industries, 16, Rue du Moulin des Bryères, 92400 Courbevoie, França, tel. 33 1 47449998, fax. 33 1 47899930.

## Aplicações da Ressonância Magnética na Indústria Alimentar



Face ao sucesso obtido com a I Conferência Internacional sobre Aplicações da Ressonância Magnética na Indústria Alimentar, uma segunda conferência dedicada a este tema irá ter lugar na Universidade de Aveiro, de 19 a 21 de Setembro de 1994.

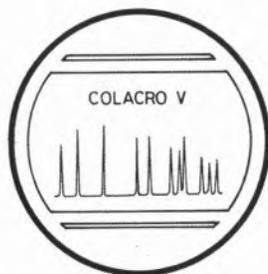
Pretende-se com este encontro analisar os mais recentes desenvolvimentos da utilização da ressonância nos alimentos e na indústria alimentar, onde a técnica atravessa neste momento uma fase de grande e rápida expansão. Os temas a abordar serão os seguintes:

- Aplicações da Ressonância Magnética - cenário de desenvolvimento
- Análise e autentificação
- Ressonância Magnética e Nutrição

- Ressonância Magnética no estudo dos Biopolímeros.

As inscrições, abertas também a estudantes, deverão fazer-se até à Primavera do próximo ano, sendo a taxa de participação de 70 000\$00, incluindo alojamento e refeições. As comunicações, em inglês, deverão ser apresentadas até 1 de Janeiro de 1994. Os interessados poderão contactar a organização através do Dr. A.Gil, Departamento de Química da Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro, tel. 034 382286, fax. 034 25143.

## V Congresso Latino-Americano de Cromatografia



Vai ter lugar na Universidade chilena de Concepcion, entre 11 e 15 de Janeiro de 1994, o V Congresso Latino-Americano de Cromatografia, do qual acaba de ser distribuída a segunda circular.

Esta reunião internacional de cromatografistas, inserida nas comemorações dos 75 anos daquela instituição universitária, é organizada pela faculdade de Farmácia da universidade e pelo Comité Latino-Americano de Cromatografia (COLACRO).

Estão previstos alguns cursos intensivos ministrados por especialistas internacionais:

- Desenvolvimento de métodos em HPLC
- Cromatografia em camada fina de alta resolução HPTLC
- Cromatografia de gás de alta resolução
- Cromatografia de gás/detecção de massa
- Electroforeses e capilar
- "Troubleshooting" em HPLC

Os cursos têm um limite de 24 participantes, com excep-

ção do quarto acima referido, que apenas comportará 12 pessoas.

O congresso está organizado em conferências plenárias, comunicações livres, painéis de discussão, seminários técnicos e mesas redondas.

Para mais informações, deverá contactar-se a Faculdade de Farmácia da Universidade de Concepcion, Casilla 237, Concepcion 3, Chile, tel. 65 41 234985, fax. 56 41 231903.

## Economia e Gestão na Indústria

Depois de Albufeira, em Abril de 1984, cabe agora ao Estoril receber o II Congresso Europeu sobre Economia e gestão da Energia na Indústria, que se vai realizar entre 5 e 9 de Abril do próximo ano.

Organizado por professores universitários (Ian Smith, Universidade de Cranfield, Reino Unido; K. Stephan, Universidade de Estugarda, Alemanha; J.L. Peube, Universidade de Poitiers, França e

Albino Reis, Universidade Lusíada), este congresso tem por objectivo a promoção de um maior entendimento entre especialistas de Economia e Gestão no que toca à utilização (que se pretende cada vez mais racional) da energia, e das novas tecnologias com ela relacionadas, na indústria.

Os interessados na apresentação de comunicações deverão enviar à organização (ECEMI - A/C Prof. Albino Reis, R. Gago Coutinho, 185/187, 4435, Rio Tinto) resumos destas, num máximo de três páginas em inglês, língua oficial do congresso.

## Conferência sobre Química Computacional

A Universidade francesa de Nancy vai acolher, de 23 a 27 de Maio de 1994, a I Conferência Europeia sobre Química Computacional, organizada pelo grupo de trabalho de química computacional da F.E.C.S. e em colaboração com a Divisão de Química Física e o Grupo de Informática Química da Sociedade Francesa de Química.

A conferência incluirá

palestras, painéis de discussão e grupos de trabalho sobre os recentes avanços no «software» e «hardware» que transformaram o computador num elemento imprescindível em praticamente todo o trabalho científico.

Para este desenvolvimento muito contribuiu a investigação europeia neste domínio, a qual terá um espaço privilegiado no decurso da conferência, uma

vez que está prevista a exibição e demonstração de «software» académico e industrial, relevante para o sector da química computacional. Para mais informações, os interessados poderão contactar a Divisão de Química Física da Sociedade Francesa de Química, 10, Rue Vauquelin, F - 75005, Paris, tel. 1 47 07 54 48, fax 1 43 31 59 45.

## Simpósio em Antuérpia

Vai realizar-se em Antuérpia, entre 19 e 22 de Junho de 1995, o oitavo Simpósio Internacional «Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries». Organizado pela Federação Europeia de Engenharia Química (EFCE), em colaboração com o Instituto Tecnológico da Real Sociedade de Engenheiros — o Center for Chemical Process Safety (CCPS) americano e a Society of Loss Prevention in the Oil, Chemical and Process Industries (SLP) de Singapura, será o 525º evento protagonizado por aquela federação.

O porquê da realização do encontro nesta cidade belga reside no facto de nos seus arredores se localizar uma das maiores áreas de indústrias químicas e petroquímicas da Europa, pretendendo-se com o simpósio uma séria reflexão acerca de sistemas de gestão industrial e respectiva segurança e sobre as ciências que estudam o comportamento humano e o ambiente.

Os principais temas a debater serão a segurança, os sistemas de gestão e a confiança neles depositada, a pesquisa e cálculo de riscos e os métodos para um design seguro — prevenção e protecção.

Todos os interessados em participar no simpósio, cuja língua oficial é o inglês, ou em receber mais informações deverão contactar o secretariado da organização para a seguinte morada: 8th Loss Prevention Symposium, c/o Ingenieurshuis vzw, Desguinlei 214, B - 2018 Antwerpen, Bélgica tel. 32 3 216 09 96, fax 32 3 216 06 89. Chama-se ainda a atenção para a necessidade de envio, até 15 de Fevereiro de 1994, de um resumo de aproximadamente 250 palavras de todas as comunicações a apresentar, bem como do material audio-visual que poderá acompanhar as referidas comunicações.

### ERASMUS EUROCOURSES FRONTIERS IN ANALYTICAL CHEMISTRY: «SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS»

organized within ERASMUS Network «Analytical Chemistry»

Sponsorship: Working Party of Analytical Chemistry of the  
Federation of European Chemical Societies

Scientific coordination: F. Adams and M. Grasserbauer

Local organization: A. Sanz-Medel with M. Valcárcel and C. Camara  
Madrid, Sept. 12-17, 1994

**Concept:** introductory course on the major techniques for surface and interface analysis and their applications in chemistry and physics, particularly for solving problems in materials and environmental sciences

**Teaching aids:** lecture notes, slides, viewgraphs and videos

**Target group and attendance:** maximal 50 students and staff members of Spanish universities including 15-20 students from other EES universities

**Scholarships:** 15 stipends for students from universities in the ERASMUS network outside Spain each ECU 250, -

**Fees:** for participants from industry ECU 300, — university students and staff members free

#### Contents and lecturers:

Electron Probe Techniques: EPMA and SEM, AEM (incl. EDX, EELS), AES — lecturers: F. Adams and P. van Espen (UIA Antwerp)

Ion Probe Techniques: SIMS (dynamic and static), RBS and ISS, ERD, NRA — lecturer: M. Grasserbauer (TU Wien)

Photo Probe Techniques: XPSS and UPS (lecturer from UIA Antwerp), Laser Based MS (M. Grasserbauer), IR and RAMAN (R.Kellner, TU Wien)

Field Probe Techniques: AFM and STM — lecturer: G. Friedbacher (TU Wien)

Combined use of techniques for problem solving, e.g. high performance materials (H. Ortner, Darmstadt), microelectronics (M. Grasserbauer), environmental sciences (F. Adams)

#### Information, registration and application for stipends:

Professor Dr. A. Sanz-Medel, Universidad de Oviedo, Química-Física e Analítica, E-33006 Oviedo;  
Phone: - +34-8-510-3474, Fax: +34-8-510-3480



## Assembleia Geral da SPQ



**SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA**

No uso das atribuições que me são concedidas como Presidente da Mesa da Assembleia Geral, convoco todos os sócios efectivos da SPQ para uma Assembleia Geral ordinária a realizar no próximo dia 15 de Dezembro de 1993, pelas 18 horas, na sala de reuniões da sede da Sociedade Portuguesa de Química, com a seguinte ordem de trabalhos:

- 1 — Informações
- 2 — Leitura e aprovação do Relatório de Actividades e Contas da Direcção, relativos a 1991 e parecer do Conselho Fiscal.
- 3 — Outros assuntos de interesse para a Sociedade.

*O Presidente da Mesa da Assembleia Geral  
Maria Alzira Bessa Almoester Moura Ferreira*

## Química Analítica em Portugal

No passado mês de Julho, dias 5 e 6, realizou-se no Instituto Superior Técnico o Workshop-QUÍMICA ANALÍTICA EM PORTUGAL numa iniciativa da Divisão de Química Analítica da Sociedade Portuguesa de Química. Sendo o principal objectivo do workshop conduzir a um melhor conhecimento do que se faz em Portugal no domínio da Química Analítica, foram apresentadas 19 comunicações tendo sido focado em cada uma o grupo envolvido, meios técnicos e humanos, áreas de actividade, projectos em curso e colaborações.

Durante o encontro realizou-se uma reunião da Divisão

e elegeu-se uma Comissão Directiva constituída pelos Profs. José Costa Lima da Faculdade de Farmácia do Porto, Christopher Brett da Universidade de Coimbra e Maria de Lurdes Simões Gonçalves do Instituto Superior Técnico. Discutiram-se também futuras iniciativas da Divisão tendo-se considerado importante a realização de encontros bienais e temáticos. Neste contexto foi proposto o tema Química Analítica em Oceanografia que obteve consenso geral.

*Margarida Santos  
Instituto Superior Técnico*

## Projecto «Science across Europe»

No âmbito do projecto «Science across Europe», que vem sendo desenvolvido desde há três anos por uma equipa internacional de professores na área ciência-tecnologia-sociedade, existem já algumas dezenas de professores portugueses inscritos na rede do projecto que se disponibilizaram a testá-lo, integrando-o em algumas escolas.

Para a continuação deste trabalho, que tem tido uma boa aceitação quer em Portugal quer nos países onde tem sido aplicado, a equipa coordenadora portuguesa dinamizou dois «workshops» destinados aos professores que, tendo aplicado já o projecto, poderão divulgar os resul-

tados obtidos (W1, realizado a 18 de Outubro) e àqueles que pretendem conhecer melhor o projecto e pretendem inscrever as respectivas escolas na sua rede (W2).

Este último encontro, limitado a 30 participantes, teve lugar em Lisboa, na Av. da República, 37, 4.º, a 24 de Novembro, coincidindo com a Semana Europeia para a Cultura Científica. Para esclarecimentos adicionais, contactar a Dra. Mariana Pereira, Departamento de Educação da FCUL, Faculdade de Ciências, Campo Grande, C1-3. 1700 Lisboa, tel. 757 31 41, fax 757 36 24.

## Clube de Software

Já está a funcionar na SPQ uma exposição permanente de *software*. Todos os sócios são convidados a visitá-la no horário normal da Sociedade.

A SPQ adquiriu o programa DTMM (DeskTop Molecular Modeller) Versão 2.0 da Oxford University Press. Este programa inclui-se nos que se encon-

tram à disposição dos sócios na Sociedade.

Não se continua neste número a listagem de programas de computador iniciada no número anterior. Optou-se em seu lugar por apresentar no próximo número na rubrica de *Software* uma listagem de todos os programas já existentes.



## 14.º Encontro dos Presidentes de Sociedades de Química

Organizado pela Sociedade Portuguesa de Química, em colaboração com a Universidade de Coimbra, teve lugar em 13 e 14 de Agosto último, no colégio de S. Pedro da Universidade de Coimbra, o 14<sup>th</sup> Meeting of the International Chemical Society Presidents.

O Encontro consistiu em quatro sessões, focando outros tantos temas:

1 — «How can National Chemical Societies and International Organisations influence Government decisions»; 2 — «Chemistry and Society. Chemistry and Communications»; 3 — «The two cultures»; 4 — «Chemistry for a Clean World». No total foram apresentadas 10 comunicações, das quais uma pela IUPAC e oito por Sociedades de Química (A. Romão Dias pela Sociedade Portuguesa de Química; Royal Society of Chemistry; Canadian Society of Chemistry; Sociedade Polaca de Química; American Chemical Society; Sociedade Sueca de Química; Sociedade de Química do Kuwait; Sociedade Brasileira de Química). Foi ainda proferida pelo professor Jorge Calado (IST) a comunicação «Merging the Cultures». Para além das Sociedades mencionadas, estiveram presentes a Associação Brasileira de Química, a FECS (Federation of the European Chemical Societies), o Institute of Chemistry of Ireland, o New Zealand Institute of Chemistry, a Sociedade Norueguesa de Química, a Sociedade de Química da Eslováquia, o South African Chemical Institute, a Real Sociedad Española de Química, a Societat Catalana de Química, a Sociedade de Química da Formosa, a Sociedade de Química da Turquia e a Society of Chemical Industry.

Os textos de algumas das comunicações apresentadas no Encontro dos Presidentes das Sociedades de Química serão em princípio publicados em futuros números de **Química**.

Reproduz-se em seguida, na íntegra, o discurso de abertu-



CARMEN BRANQUINHO (ABC)

ra do Encontro, proferido pelo Presidente da Sociedade Portuguesa de Química, Professor Sebastião Formosinho.

*Ladies and Gentlemen,*

*It is my privilege and pleasure to open the 14<sup>th</sup> International Meeting of the Chemical Society Presidents. The Sociedade Portuguesa de Química takes special satisfaction in welcoming you to the University of Coimbra where this meeting is held thanks to the courtesy of its Rector, Professor Rui Alarcão, to whom we are very grateful for most generous hospitality.*

*In the name of the Rector, and on my own, I have also great pleasure in welcoming you here and hope that your stay in Coimbra will be both productive and enjoyable.*

*Tomorrow a visit will take place around this seven-hundred years old university, but I do hope that the room where we are now will give you a glimpse of its splendour.*

*Science is a dialogue, both with nature and with scientists among themselves, because in science facts are significant only when are communicated and evaluated by the scientific communities. People with similar interests in science began to meet informally fairly early on, and then formed societies with regular meetings. The Portuguese Chemical Society was founded in 1912 and, as all with the other chemical societies in the world, is a learned society concerned with advancing chemistry as science,*

*with standards of professional competence and with advice on issues involving the science and practice of chemistry.*

*It is about advice and influence that we will be concerned this morning. We live in a technology-driven world, with scientific knowledge providing the raw material for prosperity. With the recognition of its crucial importance, comes the understanding that although the scientific enterprise is a concern to everybody, special emphasis must be made of its relevance to politicians, entrepreneurs and communicators. As Federico Mayor, Director General of Unesco says «every day we see a further scientification of the decision making process». Because scientists are increasingly interested in the relevance of their activities for society, the scientific societies are becoming aware of the necessity of advice and influence on government decisions.*

*How can this be achieved? Primarily through the quality of the scientific information. But the value of the information lies in its capacity to be communicated in an understandable, accessible and usable form. Only then can information reach its full potential. And that constitutes the topic of the first of today's afternoon session.*

*In October 1956, C.P. Snow published an article in the press, subsequently expanded in a conference, entitled «The Two Cultures» which became a classical theme of reflection and controversy among literary intellectuals and scientists. But the borders of those two worlds are in*

*some perspectives falling down. Science is a human construction with its interests and ethics, with orthodoxies and dissidences, with uses and abuses, with texts and contexts, with facts and opinions. Modern science is becoming more and more inseparable from the society that supports it.*

*With the possible exception of the nuclear industry, no other industry has been touched as significantly by environmental concerns as the chemical industry. Chemistry is facing nowadays rather critical public opposition and its image is going through times of difficulty even at the school level. In the ironic words of Professor Quadbeck-Seeger, we chemists have to recognize the birth of a third culture—difficulture. Chemists are seen as a cause of problems. Progress in analytical chemistry leading to lower and lower limits of detection are being increasingly perceived by some sectors of the public as threats and politicians are often converting ultimate detection limits into **new legal limiting values**. There is a near avalanche of laws and regulations, which often have started with a justifiable question but end in bureaucratic perfectionism. Public relation activities on behalf of chemistry are required to present the «pros» and «cons» and produce a more equilibrated view of this important science. Environmental issues are important. But we should not forget that environment does not exist separated from human actions, needs and ambitions. A more holistic thinking and action is required to see human concerns and environment as «our common future» of a clean world.*

*Knowledge widens our opportunities, but also increases our responsibilities. We chemists must continuously demonstrate to the public that we are conscious of our fair responsibilities. Only in this way can trust be regained. All these are, in fact, the aims of the present meeting of the Chemical Society Presidents for today and tomorrow.*



## XIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

5 a 8 de Abril de 1994 - Universidade de Aveiro

O XIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química terá lugar na Universidade de Aveiro, Aveiro, de 5 a 8 de Abril de 1994.

O Encontro está organizado nos seguintes temas gerais:

**Tema 1** - Química do Ambiente (dia 5 de Abril)

**Tema 2** - Química, Educação e Sociedade (dia 6 de Abril)

**Tema 3** - Química dos Produtos Naturais (dia 7 de Abril)

**Tema 4** - Química de Materiais e da Conversão de Energia (dia 8 de Abril)

Cada tema tenta cobrir um leque alargado de assuntos; é constituído por três a quatro conferências plenárias; três a quatro micro-simpósios em

paralelo sobre assuntos específicos, nos quais serão proferidas as conferências convidadas; e por uma sessão de painéis.

Para as conferências plenárias já estão confirmadas as presenças de:

**R. Allen** (Virgínia), **M. Armand** (Grenoble), **R. Bennett** (Londres), **D. Braga** (Bolonha), **H. Burrows** (Coimbra), **A. F. Cachapuz** (Aveiro), **V. Crespo** (Coimbra), **C. Fiolhais** (Coimbra), **M. Frankignoulle** (Liège), **K. Hostettmann** (Lausanne), **Peixoto Cabral** (Lisboa), **A.M. Nunes dos Santos** (Lisboa).

Estão previstos micro-simpósios sobre os seguintes temas:

- Agromateriais
- Agroquímicos

- Catálise e Química de Coordenação
- Electroquímica
- Ensino de Química
- Fotoquímica e Espectroscopia
- Métodos Instrumentais Avançados
- Produtos Naturais e Aplicações Medicinais
- Química e os Seres Vivos
- Síntese, Isolamento e Caracterização Estrutural

### INSCRIÇÃO:

O custo da inscrição é:

Até 31 de Janeiro de 1994

Para sócios da SPQ:  
por dia 5000\$00 (estudantes sem licenciatura 2000\$00)  
- todo o Encontro 15000\$00

(estudantes sem licenciatura 6000\$00)

Para não sócios da SPQ, mais 50% do que o valor correspondente para sócios.

Inscrições depois de 31/01/94: acréscimo de 50% sobre o preço normal da inscrição.

A segunda circular, com informação mais detalhada sobre os programas científico e social e condições de reserva de alojamento, será enviada até 15 de Dezembro de 1993 apenas aos que enviarem a pré-inscrição.

O resumo das comunicações em forma de painel deve ser enviado até 31 de Janeiro de 1994.

A Assembleia Geral da Sociedade Portuguesa de Química realizar-se-á no dia 6 de Abril de 1994.

## Conferências Europeias de Química

A 33.<sup>a</sup> Reunião da Comissão EUCHEM realizou-se no dia 15 de Outubro de 1993, nas instalações da Royal Society em Londres. A reunião foi presidida pelo Prof. A. Pérez Masiá, do Instituto de Química Física «Rocasolano», de Madrid. A representação da SPQ foi assegurada por J.L. Figueiredo. Entre outros assuntos correntes, foram aprovadas as Conferências EUCHEM para 1994 e 1995, cuja lista se anexa. Por seu lado, o Professor H. Wagner, Chairman da Comissão das «EUROPEAN RESEARCH CONFERENCES», sublinhou mais uma vez a possibilidade de se obter financiamento para organizar as conferências EUCHEM através da European Science Foundation; basta solicitá-lo atempadamente, pois em princípio toda a conferência EUCHEM será aceite como uma «European Research Conference». Tanto umas como outras são organizadas nos moldes das «Gordon Research Conferences» dos USA.

Até agora nunca se realizou uma conferência EUCHEM em Portugal, e a tarefa não seria muito atractiva para o organizador por não existirem esquemas de financiamento próprios; a

situação é agora outra, pela possibilidade de acesso aos fundos da ESF, pelo que lanço desde já o desafio a todos os colegas potencialmente interessados, capazes de organizar uma conferência em qualquer tema nas fronteiras do conhecimento da Química. Estarei disponível na FEUP para esclarecimentos suplementares, formulários, etc, através do telefone (02) 317 105 ou fax (02) 31 87 87.

J.L. Figueiredo

### FUTURE EUCHEM CONFERENCES

1994

#### Radical Chemistry in Biological Processes

United Kingdom  
20-23 May 1994  
*Organizer:*  
Professor DHG Crout  
Chemistry Department  
Warwick University  
Coventry CV4 7AL, UK

#### Ultrafast Processes in Chemistry and Biology

Sweden  
13-16 June 1994  
*Organizer:*

Dr V. Sundström  
Department of Physical Chemistry  
Umeå University  
S-90187 Umeå, Sweden

#### Bioinorganic Chemistry of Copper

Sweden  
2-5 July 1994  
*Organizer:*  
Professor Bo G. Malmström  
University of Göteborg  
Kemigården 5  
412 96 Göteborg, Sweden  
tel.: #46 31 772 27 90  
fax: #46 31 772 28 13

1995

#### Statistical Mechanical Simulations in Complex Liquids

Sweden  
24-28 of September 1994 (24-28)  
*Organizer:*  
Dr. B. Jönsson  
University of Lund  
221 00 Lund, Sweden

#### Surface Forces and Interfaces

Sweden  
June 1995  
*Organizer:*  
Professor J. C. Eriksson  
Institute for Surface Chemistry  
P.O. Box 5607

114-86 Stockholm, Sweden  
tel.: #46 87 90 60 00

#### Formation Mechanisms for Polyhalogenated Pollutants

Lycksele, Sweden  
August/September 1995  
*Organizer:*  
Professor C. Rappe  
Institute of Environmental Chemistry  
University of Umeå  
901 87 Umeå, Sweden

#### Electron Microscopy in Solid State Science

Sweden (Lund)  
21-24 May 1995  
*Organizer:*  
Dr. J.O. Bovin  
National Centre of HREM  
Chemical Centre Box 124  
S-221 00 Lund, Sweden

#### Cycloaddition Reactions and Related Reactions: Theory and Practice

Isle of Vulcano, Italy  
26-30 June 1995  
*Organizer:*  
Professor M. Gattuso  
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica  
Università di Messina  
Salita Serone, 31  
98166 S. Agata di Messina, Italy



## Nomes, Símbolos e Pesos Atômicos Relativos ( $^{12}\text{C}=12$ ) dos Elementos Químicos - Versão Provisória

A SPQ apresenta neste número de *Química* uma lista de nomes, símbolos e pesos atômicos relativos ( $^{12}\text{C}=12$ ) dos elementos químicos. Os símbolos e os pesos atômicos foram extraídos da revista *Pure & Applied Chemistry* **64** (1992) 1519. Os nomes dos elementos em Português representam uma primeira proposta da Sociedade, que, após eventuais

alterações, se tornará numa recomendação definitiva da SPQ. Pedese aos sócios que tenham sugestões ou críticas em relação às traduções adoptadas, que as enviem por escrito ao Secretário Geral da SPQ, até 15 de Dezembro deste ano.

Os nomes dos elementos de número atômico superior ou igual a 104 foram traduzidos com base na fonte referida acima. As propostas

de nomes «triviais» para esses elementos (inspirados em nomes de cientistas, de laboratórios ou geográficos) têm estado rodeadas de grande polémica, aguardando-se a posição final da IUPAC sobre este assunto. Quanto aos pesos atômicos, já se pode anunciar que na Assembleia Geral da IUPAC em Lisboa (Agosto de 1993), foram aprovadas alterações dos pesos ató-

micos relativos de quatro elementos: o titânio, 47.867(1); o ferro, 55.845(2); o antimónio, 121.760(1); e o irídio, 192.217(3). Os valores anteriores eram 47.88(3), 55.847(3), 121.757(3) e 192.22(3), respectivamente. Como se nota, os intervalos de incerteza (que afectam o último dígito; indicados entre parêntesis) diminuíram significativamente nos casos do Ti e do Ir.

Nome	Símbolo	Nº Atómico	Peso Atómico
Actínio	Ac	89	227.0278*
Alumínio	Al	13	26.981539(5)
Americio	Am	95	243.0614*
Antimónio	Sb	51	121.757(3)
Árgon	Ar	18	39.948(1)
Arsénio	As	33	74.92159(2)
Astato (1)	At	85	209.9871*
Azoto (2)	N	7	14.00674(7)
Bário	Ba	56	137.327(7)
Berílio	Be	4	9.012182(3)
Berquélío	Bk	97	247.0703*
Bismuto	Bi	83	208.98037(3)
Boro	B	5	10.811(5)
Bromo	Br	35	79.904(1)
Cádmio	Cd	48	112.411(8)
Cálcio	Ca	20	40.078(4)
Califórnio	Cf	98	251.0796*
Carbono	C	6	12.011(1)
Cério	Ce	58	140.115(4)
Césio	Cs	55	132.90543(5)
Chumbo	Pb	82	207.2(1)
Cloro	Cl	17	35.4527(9)
Cobalto	Co	27	58.93320(1)
Cobre	Cu	29	63.546(3)
Cripton	Kr	36	83.80(1)
Crómio	Cr	24	51.9961(6)
Cúrio	Cm	96	247.0703*
Disprósio	Dy	66	162.50(3)
Einsteinio	Es	99	252.083*
Enxofre	S	16	32.066(6)
Érbio	Er	68	167.26(3)
Escândio	Sc	21	44.955910(9)
Estanho	Sn	50	118.710(7)
Estrôncio	Sr	38	87.62(1)
Európio	Eu	63	151.965(9)
Férmio	Fm	100	257.0951*
Ferro	Fe	26	55.847(3)
Flúor	F	9	18.9984032(9)
Fósforo	P	15	30.973762(4)
Frâncio	Fr	87	223.0197*
Gadolínio	Gd	64	157.25(3)
Gálio	Ga	31	69.723(1)
Germânio	Ge	32	72.61(2)
Háfnio	Hf	72	178.49(2)
Hélio	He	2	4.002602(2)
Hidrogénio	H	1	1.00794(7)
Hólmio	Ho	67	164.93032(3)
Índio	In	49	114.818(3)
Iodo	I	53	126.90447(3)
Iridio	Ir	77	192.22(3)
Itérbio	Yb	70	173.04(3)
Ítrio	Y	39	88.90585(2)
Lantânio	La	57	138.9055(2)

Nome	Símbolo	Nº Atómico	Peso Atómico
Laurêncio	Lr	103	262.11*
Lítio	Li	3	6.941(2)
Lutécio	Lu	71	174.967(1)
Magnésio	Mg	12	24.3050(6)
Manganês (3)	Mn	25	54.93805(1)
Mendelévio	Md	101	258.10*
Mercurio	Hg	80	200.59(2)
Molibdénio	Mo	42	95.94(1)
Neodímio	Nd	60	144.24(3)
Néon	Ne	10	20.1797(6)
Neptúnio	Np	93	237.0482*
Nióbio	Nb	41	92.90638(2)
Níquel	Ni	28	58.6934(2)
Nobélio	No	102	259.1009*
Ósmio	Os	76	190.23(3)
Ouro	Au	79	196.96654(3)
Oxigénio	O	8	15.9994(3)
Paládio	Pd	46	106.42(1)
Platina	Pt	78	195.08(3)
Plutónio	Pu	94	244.0642*
Polónio	Po	84	208.9824*
Potássio	K	19	39.0983(1)
Praseodímio	Pr	59	140.90765(3)
Prata	Ag	47	107.8682(2)
Promécio	Pm	61	144.9127*
Protactínio	Pa	91	231.03588(2)*
Rádio	Ra	88	226.0254*
Rádón (4)	Rn	86	222.0176*
Rénio	Re	75	186.207(1)
Ródio	Rh	45	102.90550(3)
Rubídio	Rb	37	85.4678(3)
Ruténio	Ru	44	101.07(2)
Samário	Sm	62	150.36(3)
Selénio	Se	34	78.96(3)
Silício	Si	14	28.0855(3)
Sódio	Na	11	22.989768(6)
Tálio	Tl	81	204.3833(2)
Tântalo	Ta	73	180.9479(1)
Tecnécio	Tc	43	97.9072*
Telúrio	Te	52	127.60(3)
Térbio	Tb	65	158.92534(3)
Titânio	Ti	22	47.88(3)
Tório	Th	90	232.0381(1)*
Túlio	Tm	69	168.93421(3)
Tungsténio (5)	W	74	183.84(1)
Unil-héxio	Unh	106	263.118*
Unilpéntio	Unp	105	262.114*
Unilquádrío	Unq	104	261.11*
Unilséptio	Uns	107	262.12*
Urânio	U	92	238.0289(1)*
Vanádio	V	23	50.9415(1)
Xénon	Xe	54	131.29(2)
Zinco	Zn	30	65.39(2)
Zircónio	Zr	40	91.224(2)

\*1 Nomes alternativos: (1) Astatínio. (2) Nitrogénio. (3) Manganésio. (4) Radão. (5) Volfrâmio.

Pesos atômicos extraídos de *Pure & Appl. Chem.* **64** (1992) 1519.

Reprodução proibida sem autorização da Sociedade Portuguesa de Química. © 1992 IUPAC

\*2 Os pesos atômicos de muitos elementos podem variar, dependendo da origem e do tratamento do material. Os valores apresentados na tabela têm em conta a composição isotópica média conhecida na Terra. As incertezas referem-se ao último algarismo significativo e são indicadas entre parêntesis. Os valores com um asterisco referem-se aos elementos que não têm núcleos estáveis. Para estes é dado o peso atômico do isótopo mais estável, excepto no caso dos elementos Th, Pa e U, para os quais existe uma composição isotópica terrestre característica e portanto se indica o peso atômico que reflecte esta composição.



## 37.<sup>a</sup> Assembleia Geral da IUPAC: Universidade de Lisboa, 5 a 12 de Agosto de 1993



«The INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY — IUPAC is a voluntary, nongovernmental, nonprofit association of organizations each representing the chemists of a member country, a member country being a country whose Adhering Organisation has joined the Union».

The objects of the Union are:

1) to promote continuing cooperation among the chemists of the member countries;

2) to study topics of international importance to pure and applied chemistry which need regulation, standardisation or codification;

3) to cooperate with other international organisations which deal with topics of a chemical nature;

4) to contribute to the advancement of pure and applied chemistry in all its aspects.

(dos Estatutos da IUPAC)

A 37.<sup>a</sup> assembleia da IUPAC reuniu em Lisboa, na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, entre 5 e 12 de Agosto, organizada pela SPQ e pelo Departamento de Química da FCUL. A assembleia geral consiste na reunião de todos os Comitês, Comissões e Divisões que abrangem todos os ramos da Química e as interações desta com a Sociedade (indústria, saúde, ambiente, etc.), que durante vários dias discutem os projectos, regulamentos, revisões de nomenclatura, com vista a produzir, por consenso, os documentos e publicações, que, depois de serem aprovados pelo Bureau e pelo

Council (órgão decisório máximo, de representação directa das Organizações Nacionais Aderentes à IUPAC, como a SPQ), servem de instrumentos de trabalho aos químicos de todo o mundo.

Estiveram presentes em Lisboa cerca de 700 químicos, a maior parte membros das sociedades de Química do respectivo País, e 150 acompanhantes. Realizaram-se cerca de 200 reuniões de grupos de 10, 20 e 40 pessoas, utilizando-se pela primeira vez em pleno todas as salas de aula, de reuniões e anfiteatros do campus da FCUL (edifícios C1, C2, C3, C4 e C5). Os dias 6 e 7 de Agosto foram aqueles em que o número de reuniões foi maior, tendo no seu máximo conduzido à realização de 44 reuniões simultâneas. O programa social consistiu numa recepção para 800 pessoas na Cantina 1 da Cidade Universitária, um jantar no restaurante S. Jerónimo para os membros do Bureau e uma recepção nos jardins do Castelo de S. Jorge para os representantes ao Council.

Houve uma participação significativa dos químicos portugueses, membros titulares, associados e representantes nacionais nas diferentes comissões a que pertencem, bem como dos delegados da SPQ. Profs. José Artur Martinho Simões e Carlos Alberto Nieto de Castro, nas reuniões do Council, nos dias 11 e 12. É de salientar a eleição de colegas portugueses para diferentes comissões, alguns pela primeira vez, outros reeleitos.

Compete à IUPAC intervir nos campos prioritários da Química, sendo de realçar que houve um grande esforço no

sentido de modernizar a organização da IUPAC para poder responder aos desafios actuais, como por exemplo no ambiente, atmosfera e alimentação. Assim em 1992, e segundo o relatório do Prof. Alan Bard, Presidente cessante, «The State of the Union», publicaram-se 5 trabalhos sobre nomenclatura, 37 relatórios técnicos e monografias e patrocinaram-se 37 simpósios, entre os quais se destaca a primeira monografia da série «Chemistry for the 21st Century», abrangendo a catálise, a química médica e os novos materiais, e a monografia «Environment Analytical and Physical Chemistry» — Organizaram-se duas conferências da série CHEMRAWN — Chemical Research Applied to World Needs, a «World Conference on Chemistry and Sustainable Development: Toward a Clean Environment, Zero Waste and Highest Energy Efficiency» O Comité de Química e Indústria — COCI, organizou a Second IUPAC Workshop on the Safety of Chemical Production e arrancou o programa «Chemistry for Life», para comemorar os 75 anos da IUPAC em 1994. O Vice-Presidente, Prof. Heinz Staab, fez uma análise crítica ao trabalho e implantação da União, que se encontra à disposição de qualquer membro da SPQ. Este relatório, bastante crítico mas completo, levantou grandes discussões e conduziu ao início de tomadas de posições que irão continuar a acelerar a reestruturação da IUPAC com vista a conseguir atingir melhor os objectivos descritos acima.

Foram criadas 4 novas comissões:

— Isotope Specific Measurements as References.

— Functional Polymers

— Environmental Analytical Chemistry

— Separation Methods in Analytical Chemistry

Foram alterados o número de votos das delegações (entre 1

e 6 para 1 e 8; Portugal tinha 4 votos), bem como alguns pontos dos Statutes e das By-Laws. Foram eleitos para o biénio 93-95 o Presidente — Prof. K.I. Zamaraev (Rússia) e o Vice-Presidente — Prof. A. E. Fischli (Suíça) e os membros do Bureau:

— Prof. R. D. Brown (Austrália)

— Prof. Cunhao Zang (China)

— Prof. L. Sydnes (Noruega)

— Prof. E. J. Grzywa (Polónia)

— Prof. J. W. Lorimer (Canadá)

— Dr. D.F. Eaton (EUA)

Finalmente é de salientar que a 38.<sup>a</sup> Assembleia Geral se realiza em Guildford, na Universidade de Surrey, Reino Unido e o 35.<sup>o</sup> Congresso da IUPAC realiza-se em Istambul, Turquia, de 14 a 19 de Agosto de 1995.

A organização portuguesa foi bastante felicitada pelo Presidente da IUPAC no jantar do Bureau e na reunião do Council.

Penso que esta realização contribuirá decisivamente para o fortalecimento dos laços da SPQ com a IUPAC, através do aumento da participação dos químicos portugueses nos trabalhos da União. No entanto não quero deixar de realçar a extrema dificuldade na obtenção de subsídios para a realização desta Assembleia em Portugal, seja das entidades oficiais seja das indústrias químicas nacionais. Por outro lado a reunião teve alguma divulgação na imprensa e na televisão.

Gostaria ainda de agradecer publicamente aos colegas da Comissão Organizadoras, com especial destaque para a Secretária Executiva, Prof.<sup>a</sup> Filomena Camões, ao Departamento de Química e à Direcção da FCUL, por todo o apoio que deram, sem o qual não teria sido possível à SPQ concretizar a proposta que fez, em boa hora, em 1989, para receber esta organização.

Carlos Nieto de Castro  
Coordenador dos Assuntos  
IUPAC na SPQ



## Pure and Applied Chemistry

### 65 (6) (1993)

#### 1103

Plenary lectures presented at the 18th International Symposium on the Chemistry of Natural Products held in Strasbourg, France: 30 August-4 September 1992.

#### 1357

Revised nomenclature for radicals, ions radical ions and related species (IUPAC Recommendations 1993).

### 65 (7) (1993)

#### 1457

Plenary and Invited lectures presented at the International Symposium on Macrocyclic Ligands for the Design of New Materials held at Guildford, Surrey, UK, 14-16 September 1992.

#### 1561

Nomenclature of regular double-strand (ladder and spiro) organic polymers (IUPAC Recommendations 1993).

#### 1581

Intrinsic characterization of continuous fibre reinforced thermoplastic composites-III. A collaborative study of the structure and morphology in continuous fibre reinforced PET[poly(ethylene terephthalate)] and PEEK [poly(ether-ether-ketone)] (Technical Report).

#### 1595

Biodegradation and leaching of pollutants: Monitoring aspects (Technical Report)

### 65 (8) (1993)

#### 1605

Plenary and Invited lectures presented at the international Symposium on Experimental and Theoretical Aspects of Excited State Electron Transfer and Related Phenomena held in Pultusk, Poland, 27 September-2 October 1992.

#### 1757

Discovery of the transfermium elements. Part II: Introduction to discovery profiles. Part III: Discovery profiles of the transfermium elements (Note: For Part I see *Pure Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 6, pp. 879-886, 1991).

#### 1815

Responses on Discovery of the transfermium elements by Lawrence Berkeley Laboratory, California; Joint Institute for Nuclear Research, Dubna; and Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt followed by reply to responses by the Transfermium Working Group.

#### 1825

Molecular characteristics and crystalline structure of ethylenedimethylaminoethylmethacrylate copolymers (Technical Report).

#### 1849

Recommended procedures for calibration of ion-selective electrodes (Technical Report).

#### 1859

The use of diffusive samplers for monitoring of ambient air (Technical Report)

### 65 (9) (1993)

#### 1875

Plenary and Invited lectures presented at the International Symposium on Calorimetry and Thermodynamics of Biological Processes held in Göteborg Gullmarsstrand, Sweden, 15-19 May 1992.

#### 2003

Glossary for chemists of terms used in toxicology (IUPAC Recommendations 1993).

#### 2123

The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories (Technical Report).

# LUMIStox



ANÁLISE  
DA  
TOXICIDADE  
NA  
ÁGUA  
E  
SOLOS  
EM  
30 MINUTOS

UM SISTEMA



DR LANGE

labNORMA

Equipamento de controlo de qualidade e investigação, lda.

RUA INFANTARIA, 16, 41 - 2.º 1200 LISBOA  
TELEFONES 69 24 14 - 69 24 31 FAX 65 62 62

# A teoria do dois litro...

CARLOS M. M. DA SILVA CORRÊA\*

## O PROBLEMA

Desde há alguns anos que aqui e ali, pontualmente, alguns colegas do ensino secundário defendiam a teoria de que se devia dizer «dois litro» em vez de «dois litros», «duas mole» em vez de «duas moles» e assim sucessivamente. A justificação que davam para o insólito facto era a de que «dois litro» significava «duas vezes a unidade litro»...

Tínhamos assim uma mistura incrível entre nomenclatura e língua portuguesa!

Nunca pensei que fosse necessário algum dia escrever sobre um assunto tão incrível como este, mas a moda parece que vai proliferando... e, muito mais grave ainda, parece querer oficializar-se a nível dos programas do ensino secundário. Existe pelo menos um livro de Física que faz uma «tradução livre» de algumas recomendações ISO sobre grandezas e respectivos símbolos, onde se diz que «as unidades não se escrevem no plural...», dando-se os seguintes exemplos:

*Dois metros = 2 ms → errado*

*Dois metros = 2m → certo*

acrescentando-se

«2 m deve ler-se: dois metro, porque equivale a indicar a operação dois vezes 1 m». Note-se que, afinal, se escreveu acima *dois metros* e se afirma abaixo que se deve ler *dois metro*!

Nos novos programas dos 10.<sup>o</sup>-12.<sup>o</sup> anos do ensino secundário usa-se repetidamente a expressão «expresso em mole» em vez de «expresso em moles», o que parece obedecer à mesma filosofia da **Teoria do dois litro**.

## AS CAUSAS

É evidente que toda esta incrível confusão resulta do facto dos símbolos

das unidades não serem escritos no plural (2 cm e não 2 cms, como é por todos conhecido).

Invocam-se argumentos de autoridade para justificar a Teoria do dois litro (certos professores universitários do passado, que não admitiam que nenhum aluno referisse as unidades no plural: «se o aluno referia a unidade no plural, mandava-o sentar, REPROVA-DO.»).

Estes argumentos não têm qualquer valor, na medida em que se poderiam citar opiniões contrárias de pessoas muito competentes.

Que me conste, essas ideias nunca foram propostas pelos referidos professores e aprovadas em reuniões de físicos e químicos nacionais ou internacionais. Nunca passaram de meras opiniões, para uso caseiro.

## NORMAS E RECOMENDAÇÕES INTERNACIONAIS

É um facto indesmentível que não existe qualquer regra de nomenclatura ou recomendação internacional (CGPM, BIPM, ISO, CEI, IUPAP ou IUPAC) que proíba a escrita dos nomes das unidades no plural. Assim,

a) a pág. 41 do livro «Sistema Internacional de Unidades (SI) — Grandezas e Unidades Físicas», da autoria de Guilherme de Almeida, Plátano Editora, de 1989, o assunto fica claríssimo:

*Os nomes das unidades admitem plural.*

Em conformidade, distingue o que considera correcto e incorrecto:

<i>Correcto</i>	<i>Incorrecto</i>
<i>2 miliampères</i>	<i>2 miliampere</i>
<i>5,2 metros por segundo</i>	<i>5,2 metrô por segundo</i>

Utiliza o plural a partir de dois (inclusivé), de acordo com o BIPM,

<i>1,99 joule</i>	<i>1,99 joules</i>
<i>0,47 metrô</i>	<i>0,47 metros</i>

Que diriam aqueles professores catedráticos a este livro, recomendado pela Sociedade Portuguesa de Física?

Na mesma página, refere aquilo que todos sabemos e cumprimos (fonte de confusão de alguns...): a invariabilidade dos símbolos, mesmo que se refiram ao plural.

b) A leitura das normas da IUPAC relativas a símbolos e terminologia para grandezas físico-químicas e unidades (1979), não deixa dúvidas de que a Teoria do dois litro é um tremendo disparate. Lá está, na pág. 16, cap. 3.1, a mesma regra de invariabilidade dos símbolos (mas não dos nomes das grandezas).

Vale a pena voltar a página para ver, no número 3.6, uma série de citações com os nomes das unidades (não os símbolos) repetidamente escritos no plural:

<i>101 325 newtons per square meter</i>
<i>236.04 grams</i>
<i>192.97 kilocoulombs</i>
<i>548.60 micrograms</i>
<i>39.90 kilojoules</i>

embora não esteja claro qual o critério de «plural» (1 ou 2):

<i>2 x 10<sup>-7</sup> newton</i>
<i>0.012 kilogram</i>

[Parando um pouco para meditar, não acham que seria tremendamente estranho que os membros da Comissão da IUPAC, se pretendessem que o mesmo princípio da invariabilidade dos símbolos se estendesse aos nomes das grandezas fossem, eles mesmos, escrever estas «monstruosidades»?]

c) O resumo da IUPAC (1978) publicado em 1992 no *Chem. Eng. News*, continua a não deixar dúvidas sobre este assunto:

**2 moles of  $N_2$  (o símbolo da mole é mol)**

**1.5 moles of  $H_{92}Cl_2$**   
**6.022 x  $10^{23}$  electrons.**

Note-se que, para a IUPAC, o «plural» corresponde a um número > 1.

d) A Norma Portuguesa 172, de 1986, no ponto 5.4 (recomendações para a escrita e emprego dos símbolos das unidades, no n.º 2) refere mais uma vez que «os símbolos das unidades ficam invariáveis no plural», mas nada diz quanto aos nomes das mesmas.

Porque será que algumas pessoas querem ser mais papistas que o Papa?!

## OPINIÃO DOS ESPECIALISTAS EM LINGÜÍSTICA

Um mínimo de bom senso aconselha a que não se atropelasse a língua portuguesa de um modo tão evidente e brutal; não me restavam dúvidas que a *moda do dois litro* era um monstruoso disparate, mas decidi colocar o problema da concordância a professores dos departamentos de linguística das nossas Universidades (na Universidade Clássica de Lisboa parece não existir nenhum, pois não obtive qualquer resposta às minhas solicitações, mesmo quando insisti através do Presidente do Conselho Científico da Faculdade de Letras).

Não me sinto autorizado a revelar os nomes dos professores que tiveram a bondade de me enviar pareceres, mas todos foram unânimes em considerar errada a falta de concordância nas expressões «dois segundo», «quatro centímetro» e similares. Um desses colegas diz

«considero um absurdo escrever-se «vinte litro, dois quilómetro»!»

Curiosamente um desses professores apresenta maior sensibilidade físico-química do que alguns químicos/físicos e vai direito à questão:

«... falsa analogia entre «3 m» e «três metro»; é evidente que se trata de incorrecção. Pois se «3 m» se justifica, por haver perigo de confusão entre símbolos (havia o risco de alguém interpre-

tar o «s» de «3 ms», não como uma concordância verbal, mas como a indicação de qualquer símbolo com valor nocional), não há qualquer perigo em **três metros**, e desde logo, não há qualquer razão para atropelarmos a língua».

Outro especialista refere:

«Pertencendo litro, quilómetro, grama (...) à classe dos substantivos, com a qual concorda em número e género a dos adjectivos que naqueles tem o seu ponto de incidência (...), será anormal qualquer sintaxe que não respeite estas concordâncias [por ex. dois tonelada, vinte litro, etc. (...)] porque nem sequer o uso a consagra. A norma portuguesa exige, pois, três metros, vinte litros, dois quilómetros, cento e uma toneladas, etc.

Um outro problema que surge nestes casos é o da utilização de plurais e singulares em relação a grandezas expressas por números decimais. Como se deve ler (e escrever por extenso) 1,5g? Será «um vírgula cinco gramas» ou «um vírgula cinco grama»? Que se passará com 1,1? Deverá escrever-se «um vírgula um grama» ou «um vírgula um gramas»? E em relação a 2,1?

No caso de quantidades menores que a unidade, por exemplo 0,1 g e 0,5 g, como será?

O melhor é darmos a palavra a quem sabe:

«Na tradição da língua portuguesa diz-se quatro horas e meia, uma hora e um quarto, duas horas e três quartos (...) e, com eclipse, quatro e meia, uma e um quarto, (...). Não tem tradição oral quatro e meia horas, três e meio quilos (...).

Quanto às representações de grandezas como 1,1 g, 3,4 kg e 0,2 L acrescenta:

«Um vírgula um, três vírgula quatro, zero vírgula dois constituem leituras lineares e não interpretativas de tais representações, em especial quando se lhes segue a indicação da grandeza, já que esta se reporta ao número que precede a vírgula e não ao que se lhe segue: trata-se, na realidade, de um grama vírgula um, três quilogramas vírgula quatro, zero litros vírgula dois, (...).

Se, todavia, algum motivo extralinguístico houver para ler de forma inteiramente linear representações como as indicadas, julgo dever fazer-se

a concordância entre o nome que designa a grandeza e o numeral que adjectivamente nele tem o seu ponto de incidência e dizer, por conseguinte, um vírgula um grama, três vírgula quatro quilogramas, etc.

Convém notar, a propósito, que, embora zero não seja tradicionalmente um numeral, mas um substantivo que recentemente entrou também na classe dos numerais (...), é o plural a concordância habitual do substantivo com zero: ninguém está zero grau, mas sim estão zero graus. Daqui que o normal seja dizer zero gramas vírgula trinta e cinco ou, se houver motivo, zero vírgula trinta e cinco gramas, zero vírgula um litros, etc.»

## EM RESUMO

1 — Está provado que as regras de nomenclatura internacionais não recomendam que os nomes das unidades sejam escritos invariavelmente no singular.

2 — É incorrecto, disparatado e inútil escrever-se (ou dizer-se) «dois litro» (2 L), «cinco metro» (5 m), «duas mole» (2 mol) por não respeitar as regras de concordância.

A **Teoria do dois litro** é uma extrapolação que não se justifica minimamente (a «justificação-novidade» de que 4 m significa quatro vezes a unidade metro é equivalente a ensinarem-nos que 4 m significa quatro vezes a unidade metro é equivalente a ensinarem-nos que 4 m significa metro + metro + metro + metro!).

Admira-me até que não queiram que passemos a escrever quilograma com k!

3 — No caso de grandezas expressas por números decimais, a concordância deve fazer-se com o número inteiro (incluído o zero): «um litro vírgula cinco» ou «um vírgula cinco litros» (1,5 L), «duas moles vírgula uma» ou «duas vírgula uma moles» (2,1 mol) «zero quilogramas vírgula um» ou «zero vírgula um quilograma» (0,1 kg) e «zero quilogramas vírgula quatro» ou «zero vírgula quatro quilogramas» (0,4 kg).

\* Grupo de Química da Faculdade de Ciências do Porto

# Energia Nuclear: Ambiente e CO<sub>2</sub>

ANTÓNIO J.G.RAMALHO\*



Hiroxima, parque de paz. Ao fundo, vê-se a cúpula do Observatório. O edifício foi intencionalmente deixado tal como ficou após a explosão. A placa de cimento que se vê no centro da fotografia fica na projecção do ponto zero.

Neste trabalho mostra-se a posição da energia nuclear no panorama mundial de produção de energia eléctrica e do uso das reservas energéticas.

Assinala-se ser previsível que o crescimento do consumo de energia eléctrica nos países em desenvolvimento, embora menos acentuado do que nos últimos 20 anos, continue a ser mais acelerado do que no mundo industrializado e que essa procura virá a ter implicações muito profundas naquele.

Nota-se que a energia nuclear, mesmo quando gerada a partir dos reactores correntes, assenta em reservas que só são excedidas pelas de carvão. Com recurso à reciclagem do plutónio a energia nuclear devém uma fonte de energia que só é excedida pela fusão nuclear cuja implementação não

parece vir a atingir significado comercial nas próximas décadas. Mostra-se que a energia nuclear está entre as formas menos poluentes e que os problemas dos resíduos radioactivos e da não proliferação têm soluções adequadas, já ou a curto prazo. Refere-se que a experiência da Agência Internacional de Energia Atómica, no domínio das salvaguardas, é um elemento importante para um sistema Internacional de Controlo de Produtos para Armamento Químico e Biológico mas, nota-se, que este problema sendo muito mais insidioso e difuso é muito mais difícil de tratar do que aquele. As emissões de dióxido de carbono que a energia nuclear evita correspondem a cerca de 25% das geradas pela indústria elec-

tro-produtora a partir dos combustíveis fósseis.

## INTRODUÇÃO

A energia nuclear foi revelada ao público sob os efeitos da explosão em Hiroxima em 5 de Agosto de 1945 e é essa imagem que nele persiste depois que desapareceram, quase na sua totalidade, os vestígios da guerra que, afinal, provocou o seu desenvolvimento. Curiosamente esquece-se todo o sofrimento causado pelos horrores de uma guerra de anos cujos custos humanos e materiais são muitas centenas de vezes superiores aos causados por aquela explosão para ficar apenas a imagem da destruição momentânea, horrível aliás. Quem tiver oportunidade de visitar Hiroxima, terá dificuldade em imaginar o

que terá sido a angústia e o sofrimento que o evento provocou se, não vendo os testemunhos recolhidos no museu, se deixar absorver pela quietude do local, a que foi dado o nome de “parque da paz” e que, sem dúvida nenhuma, acima de tudo, convida à contemplação e ao relaxamento. Até parece que aquele esquecimento dimana de um bem estar que nos habituámos a auferir, particularmente na Europa e América do Norte, para nos fixarmos somente no espectacular, no grandioso, mesmo que ele seja tristemente espectacular ou grandioso e que os efeitos desse evento sejam apenas uma fracção mínima dos referentes ao conjunto em que ele se insere. Neste contexto é muito interessante o trabalho do Prof. Weart<sup>1</sup> [1] que, a certa altura, escreve “Uma vez que as bombas foram construídas, não surpreende que o aspecto assustador começasse a fortificar-se. As pessoas compreendem as notícias em termos dos conceitos que já têm. Assim que ouviram a palavra “bomba atômica”, se se analisar o que se ouvia ou se dizia na rádio, mesmo ainda antes de existir um relatório adequado do que tinha acontecido em Hiroxima, por todo o lado se falava de dia do juízo, fogo do inferno, segredos cósmicos e Frankenstein. Nessa altura os físicos já tinham compreendido que as forças nucleares não são nem mais nem menos cósmicas do que as familiares forças eléctricas e que a libertação da energia nuclear só é mágica no mesmo sentido em que queimar um fósforo o é. No entanto a maioria das pessoas acreditaram que havia qualquer coisa supremamente misteriosa, quase divina, em qualquer manifestação da energia nuclear.”

Os trabalhos que conduziram às primeiras bombas atômicas bem como toda a actividade anteriormente desenvolvida no domínio da radioactividade mostraram claramente a necessidade de protecção contra as radiações emitidas no declínio radioactivo, de impedir a “poluição do ambiente” por essas mesmas radiações e de utilizar materiais de alta pureza para que a reacção nuclear em cadeia pudesse atingir a criticidade. Vai-se assim enraizando a certeza e a prática de pureza e asseio que são apatário das instalações nucleares e que são, sem sombra de dúvida, exemplos claros da preservação do ambiente. Presentemente referem-se casos vários de actuações inconsistentes com esta prática particularmente na área da rejei-



Monumento à paz em Hiroxima.

ção de resíduos. Julga-se que não é apropriado tomar essas excepções pela realidade e nota-se que os casos mais notórios dessas agressões ao ambiente, tendo de facto existido, não só não são específicos da energia nuclear como também ocorreram em regiões sujeitas a condições que impediram que um controlo adequado se estabelecesse. Essas situações são cada vez mais factos do passado que há que reter como lições e elementos de formação das novas gerações. É curioso notar que as coberturas nos sapatos que hoje se vão encontrar em certos museus, palácios e outros locais cuja degradação se pretende evitar, foram utilizadas desde sempre nos estabelecimentos nucleares para impedir que o ser humano fosse agredido por

esses materiais e que ele fosse veículo da sua transferência accidental. Por outro lado a demonstração da possibilidade de controlar a reacção nuclear em cadeia e o conhecimento da enorme quantidade de energia libertada na cisão nuclear impõem que se transfiram os resultados para elevar o bem estar da humanidade. A investigação orientada para a produção de energia eléctrica encontra-se, assim, no centro da actividade dos centros nucleares que, entretanto, foram sendo criados. Em todos os programas subsequentes nesta área está presente o binómio “produção de energia para o bem estar da espécie – preservação do ambiente onde essa mesma espécie deverá subsistir”. É por isso que entre os primeiros trabalhos sobre a preservação do

ambiente estão seguramente os que foram motivados pela investigação sobre a utilização pacífica da energia nuclear. Dentre estes contam-se os que têm a ver com a contaminação radioactiva, a definição de acidentes máximos concebíveis (frequentemente chamados "maximum credible accidents" e que na realidade eram totalmente incríveis correspondendo apenas a situações hipotéticas que poderiam conduzir à libertação para o ambiente de uma fracção do inventário dos materiais radioactivos existentes na instalação em apreço), a poluição térmica causada em rios, lagos ou mar pelo calor transferido dos fluidos dos sistemas de arrefecimento de reactores. São interessantes, anedóticos por vezes, os episódios de colmatção de redes de protecção, colocadas nos extremidade das condutas de descarga da água de arrefecimento dos primeiros reactores comerciais, causados pelo desenvolvimento de fauna aquática nesse ambiente que a água de descarga tornou mais quente.

#### A ENERGIA NUCLEAR E O PANORAMA ENERGÉTICO

H. Blix<sup>2</sup> chama à energia "o sangue das sociedades" e assinala que o nível de vida das populações está em relação directa com o consumo de energia[2]. Estas afirmações são bem evidenciadas pela utilização anual média por habitante, nos EUA, China e Índia, respectivamente 7200, 600 e 300 Kg de equivalente petróleo.

Tradicionalmente a humanidade recorreu a formas renováveis de energia até ao advento da era industrial. A incomodidade da utilização destas formas de energia e a necessidade da sua disponibilidade em grandes quantidades e concentrações para, em particular, satisfazer o crescimento dos agregados urbanos forçou a exploração de outras formas com ênfase para as fósseis. Nenhuma destas responde de forma conveniente ao requisito de comodidade que a sociedade industrial procura. Esta resposta aparece com a energia eléctrica que leva ao consumidor um produto que ele não precisa de procurar, que é limpo e de utilização extremamente simples. Ocorre, assim, que o acréscimo de procura de electricidade tem sido superior ao de outras formas de energia e, também, ao de outros indicadores de crescimento económico, como o PIB por habitante.

Tabela 1 - Acréscimo anual (%) do PIB e dos consumos de energia e de energia eléctrica

	PIB	Energia	Energia Eléctrica
OCDE	2,9	1,1	3,2
Desenvolvimento	4,0	4,6	8,1

A Tabela 1 (construída a partir de elementos das pg. 24 e 25 da ref. 5) mostra como tem sido a evolução do PIB e das procuras de energia e de energia eléctrica nos países da OCDE e em desenvolvimento nos últimos 20 anos.

Observe-se que as taxas de crescimento são, significativamente, mais elevadas nos países em desenvolvimento do que na OCDE, sendo particularmente elevada a da procura de energia eléctrica. Apesar destas taxas de crescimento o caminho a percorrer pelos países em desenvolvimento é ainda longo e irá ter reflexos profundos no grupo dos países industrializados.

Deve assinalar-se que dum ponto de vista global a humanidade continua a usar diferentes formas de energia e que, infelizmente, só uma pequena parte é consumida na produção de energia eléctrica. Na Tabela 2 mostra-se como se repartiu o consumo mundial de energia durante o ano de 1987[3]. É certo que a situação presente será um pouco diferente mas, não é crível que as diferenças que, eventualmente, existam alterem grandemente a perspectiva.

Como a tabela mostra, em 1987, 29,4% da energia primária foi, ao nível mundial, usada na produção de electricidade, sendo 63% desta energia produzidos a partir de combustíveis fósseis. Só cerca de 11% de toda a energia primária consumida, respeitante às vias hídrica e

nuclear, não contribuiu para a libertação de gases responsáveis por poluições diversas (chuvas ácidas, efeito de estufa). Repare-se que a energia nuclear representava, ao nível mundial, da ordem de 5% da energia primária e de 16% da energia eléctrica consumidas. A electricidade de origem nuclear compensou, em 1992, ao nível europeu 34% dos consumos e, ao nível da França 75%.

Para além da comodidade que a energia eléctrica proporciona ao consumidor esta forma de energia apresenta outras vantagens muito grandes ao nível global *inter alia* as que resultam, por exemplo, da facilidade com que é transportada e da maior eficiência que o processo da sua produção apresenta. Estes aspectos foram identificados desde longa data e são responsáveis pela elevada taxa de crescimento do consumo de energia eléctrica que, nalguns casos, atinge já perto de 40% da energia total utilizada.[4]

No que se refere à eficiência tem-se uma percepção do seu impacto notando que os motores eléctricos utilizam a energia primária com uma eficiência superior a 30% (a eficiência de uma central eléctrica ronda os 40% e a eficiência da conversão dos motores eléctricos é da ordem de 90%) enquanto que os motores de automóveis mais aperfeiçoados apenas utilizam cerca de 20% da energia primária que consomem [4]. É

Tabela 2 - Consumo anual de energia (1987)

	Energia Primária (EP)		EP Usada na Produção de Energia Eléctrica		
	Total (TWh)	Fracção (%)	Total (TWh)	% da EP	% da EP Total
Petróleo	3,96	33,0	0,44	11,1	3,7
Gás	2,09	17,4	0,41	19,6	3,4
Carvão	3,19	26,6	1,37	43,0	11,4
Hidro	0,71	5,9	0,73	100	6,1
Nuclear	0,55	4,6	0,57	100	4,8
Geoterm	<0,01	<0,01	<0,01	—	—
Não Cor	1,50	12,5	<0,01	—	—
Total	12,00	100,0	3,52	—	29,4

NOTA: As diferenças entre os valores das percentagens hídrica e nuclear das colunas 3 e 6 devem-se a fontes de informação diferentes.

claro que uma forma de reduzir o consumo de energia primária e, portanto, os efeitos sobre o ambiente passa pela utilização dessa energia sob a forma de energia eléctrica.

A resposta que as sociedades têm dado à utilização da energia eléctrica tem conduzido à sua introdução a um ritmo 2 a 3 vezes mais elevado (ver Tabela 1) do que o que ocorre com o consumo de energia.

A forma como se vem processando a utilização das reservas de energia tem criado preocupações importantes, quiçá muito sub-estimadas, do que poderá vir a ser o futuro da humanidade face às necessidades de energia para o seu bem estar ou, até, sobrevivência. Note-se que, há pouco mais de dois séculos toda a energia da combustão era essencialmente usada para um aquecimento rudimentar e confecção de alimentos. As utilizações da energia multiplicaram-se e generalizaram-se e a população do mundo aumentou enormemente e este aumento foi acompanhado de um prolongamento importante da vida média das populações.

Reúnem-se, na Tabela 3[5], elementos sobre as reservas mundiais de energia e do tempo que decorreria até à sua exaustão<sup>3</sup> admitindo que o consumo se mantinha ao nível de 1987 (ver tabela 2).

Não se incluem nesta tabela reservas hídricas nem energias renováveis embora a sua contribuição para o balanço energético tenha bastante significado tal como se indica na Tabela 2. O uso destas reservas ao ritmo de 1987 conduziria à sua exaustão dentro de 136 anos. Saliente-se que as reservas de materiais nucleares, mesmo usadas com recurso a sistemas pouco eficientes (os reactores não reprodutores), constituem a 2.<sup>a</sup> reserva mais importante. Observe-se,

Tabela 4 - Consumo de energia eléctrica per capita em várias regiões do mundo (1990)

	Consumo (TWh)	População (Milhões)	Consumo/capita (MWh)
OCDE	6852	831	8,24
USA	3016	249	12,11
Japão	816	123	6,63
CEE	1720	326	5,28
Rússia & Leste	2274	421	5,40
Desenvolvimento	2507	3900	0,64
Portugal	26,5	10,3	2,57
MUNDO	11633	5152	2,26

Na informação para a CEE não se inclui a antiga Alemanha de Leste.

ainda, que os combustíveis líquidos e gasosos constituem "espécies em vias de extinção" já que as reservas, consumidas ao ritmo de 1987, esgotar-se-iam dentro de meio século. Neste contexto cabe perguntar se as utilizações feitas são as mais nobres e se não haverá que rever todo este problema numa «**óptica de maximização dos benefícios que a humanidade pode tirar do uso dessas reservas?**»

Numa perspectiva de previsão de duração de reservas é importante ter presente quais são os consumos de energia eléctrica per capita em diferentes regiões do globo uma vez que sendo esta a forma de energia cuja utilização representa o mais elevado padrão de vida é de presumir que as populações a continuem a procurar a taxa superior à do consumo de energia.

Na Tabela 4 [6] reúnem-se elementos sobre o consumo de energia eléctrica em diferentes regiões do globo e, tendo em conta as populações dessas regiões, calculam-se os consumos per capita. Este indicador permitirá tirar ilações sobre o futuro da energia num planeta que cada vez se torna mais pequeno e uniforme e sobre as pressões que se

podem desenvolver para preservar as riquezas energéticas.

Da informação contida nesta tabela parece importante salientar que:

i) os países da OCDE, com aproximadamente 1/6 da população mundial, consomem 60% da energia eléctrica (esta conclusão é também essencialmente válida para o consumo total de energia primária, ver [2];

ii) o consumo de energia per capita nos países em desenvolvimento, com 76% da população mundial, é 1/8 do consumo na CEE.

A Tabela 1 mostra que, nos países em desenvolvimento, as taxas de crescimento da procura de energia, têm sido muito elevadas nos últimos 20 anos. Não parece possível que a procura continue ao mesmo ritmo no futuro por mais desejável que isso seja no sentido de eliminar as piores das poluições, isto é, a pobreza e a miséria global e, portanto, de aproximar as condições de vida das populações mais desfavorecidas das condições que o grupo mais favorecido aufere. Um cálculo simples permite mostrar que a elevação do consumo de energia eléctrica ao nível de Portugal significaria, aproximadamente, duplicar os consumos mundiais e que, por outro lado, mesmo com um ritmo de crescimento às taxas verificadas nos últimos anos, esses países levariam 30 anos a atingir o consumo que então Portugal teria. Nessa altura o consumo per capita no país seria ligeiramente superior à média comunitária de hoje se a sua evolução se tivesse processado ao ritmo actual dos países da OCDE. Um crescimento com as taxas da Tabela 1 levaria a que, ao fim desses 30 anos, o consumo anual de energia primária no mundo subisse para 28,5 Twa, sendo 20,4Twa o valor da componente eléctrica. Nestas condições as reservas mundiais (ver

Tabela 3 - Reservas mundiais de energia e tempo para a sua exaustão

	Reservas Mundiais (Twa)	Tempo Exaustão (ano)
Petróleo	167	42
Gás	135	65
Carvão	964	302
Hídricas	—	—
Nuclear	68	122
Outras	—	—
TOTAL	1334	136

Factores de conversão: 1 tonelada de carvão equivale a 0,7 toneladas de petróleo, 0,8 milhões de metros cúbicos de gás, 50 gramas de urânio usado em reactores térmicos e 0,5 gramas de urânio usado em reactores rápidos. 1 GTep = 1,346Twa

Tabela 5 - Estimativas das taxas de crescimento médias dos consumos de energia (1991-2010)

Região	Energia Total	Energia Eléctrica	Energia Nuclear
América do Norte	0,6-1,1	2,0-2,6	0,4-1,0
América Latina	2,3-2,7	4,8-6,5	6,1-8,0
Europa Ocidental	0,6-1,1	1,8-2,5	0,2-0,9
Europa Oriental	1,1-1,5	2,4-3,3	2,7-4,7
África	2,2-2,7	4,7-6,4	1,1-6,4
M. Or. & Ásia Sul	2,6-3,1	5,0-6,2	11,9-13,7
SE Ásia & Pacífico	2,3-3,8	3,3-5,0	0,0-0,0
Extremo Oriente	1,8-2,4	3,2-4,8	3,7-4,8
Médias Mundiais	1,3-1,8	2,7-3,8	1,5-2,5

Tabela 3) esgotar-se-iam em menos de outros 30 anos considerando nula a taxa de crescimento dos consumos daí para diante. Estar-se-ia então cerca do ano 2050 quando, muito provavelmente, os reactores de fusão não serão ainda a realidade que os reactores térmicos hoje são.

A procura de estimativas fiáveis dos consumos de energia no futuro constitui um trabalho importante de Agências especializadas como sejam a Agência Internacional de Energia Atómica e as Agências Internacional de Energia e de Energia Nuclear, ambas da OCDE. Apresenta-se na Tabela 5 uma estimativa, feita pela primeira das organizações citadas, das taxas de crescimento anual dos consumos de energia, de energia eléctrica e de energia nuclear em várias regiões do globo[7].

Estas previsões apontam para taxas de crescimento menos aceleradas do que as verificadas nos últimos 20 anos sendo, no entanto, semelhantes as variações relativas, assim:

- as taxas de crescimento serão mais elevadas nas regiões menos desenvolvidas;
- o consumo de energia eléctrica terá um crescimento duas vezes mais rápido do que o consumo de energia;
- a procura da energia nuclear terá um andamento próximo do da energia em geral sendo no entanto substancialmente mais rápida em certas regiões do globo, designadamente a América Latina e o Médio Oriente e Ásia Sul.

Tendo em consideração as reservas mundiais indicadas na Tabela 3 e admitindo que nos próximos anos as taxas de crescimento dos consumos se situam a meio dos intervalos indicados na Tabela 5 pode concluir-se que as reservas de energia primária se esgotariam dentro de um século, admitindo que, para além do período abrangido pela últi-

ma tabela, os consumos se mantinham constantes. Estes intervalos de tempo são **ridiculamente** breves até mesmo à escala da presença do homem civilizado no globo. Esta faceta sobeja para justificar a procura de formas de energia (novas formas, renováveis, fusão, etc.) e a maximização da eficiência de utilização das formas hoje em uso. Dessa forma será possível dilatar o intervalo de tempo deixado ao homem para, auferindo das condições de que presentemente disfruta, encontrar novas soluções.

Referiu-se acima a importância da conversão da energia primária em energia eléctrica como forma de economizar aquela energia. Parece apropriado desenvolver um pouco o significado desta poupança. Considerando o exemplo referido, se todo o petróleo consumido em 1987 (ver Tabela 2) tivesse sido usado para produzir energia eléctrica a disponibilidade de energia para o utilizador teria aumentado em, aproximadamente, 60% (eficiência da central e da utilização da energia eléctrica respectivamente 35% e 90%, sendo de 20% a eficiência de utilização directa da energia primária) isto é, em cada ano poupar-se-ia a energia suficiente para 7 meses de consumo. A palavra de ordem, ao nível mundial, deve, pois, ser "economia" e, esta deve ter lugar a todos os níveis desde a produção à utilização final. Sobre esta matéria vejam-se, por exemplo, os trabalhos de Morthrost[8] e de Wilbanks[9] mas refira-se, ainda, um exemplo do dia a dia do cidadão comum [4], designadamente, que uma lâmpada eléctrica de alta tecnologia pode ter uma luminosidade 4 vezes superior à de uma lâmpada usual da mesma potência. Esforços no sentido da poupança e da diversificação das fontes de energia têm sido promovidos ao nível dos governos e na CEE através de programas comunitários tais como os THERMIE e VALOREN. Outro exemplo

muito significativo dos resultados de medidas de poupança é fornecido pelo programa lançado pelo presidente Carter, na sequência da crise petrolífera de 1973, em resultado do qual o consumo de petróleo nos EUA, em 1990, foi inferior ao daquele ano.

É claro que outra forma de atrasar a exaustão é aumentar as reservas e no caso da energia nuclear isso pode ser feito sem incorrer em problemas adicionais de poluição através do uso do plutónio que, frequentemente, é categorizado como resíduo. Fazendo a reciclagem do plutónio nos reactores térmicos ou enveredando por reactores rápidos cuja tecnologia, embora menos provada do que a daqueles, é uma realidade, aumenta-se enormemente o potencial desta forma de energia (0,5 gramas de urânio usado em reactores rápidos equivalem a 50 gramas usados em reactores térmicos).

A tabela não contempla a fusão nuclear; nota-se que o potencial energético desta forma de energia excede largamente a soma de todas as outras. É, no entanto, importante ter presente que esta forma de energia está muito longe da utilização comercial e que, se tudo correr bem, lá para meados do próximo século a humanidade poderá começar a colher frutos do que, por enquanto, é Investigação e Desenvolvimento. As previsões sobre a data de introdução da energia de fusão têm sido, infelizmente, estrondosamente incorrectas. É claro que este erro de optimismo não deve servir de argumento para não apoiar esforços correctos no sentido do aproveitamento comercial da energia da fusão nuclear mas também parece claro que os grupos humanos e os seus dirigentes deverão ter muita prudência ao tomar decisões baseadas em hipóteses sobre matérias ainda não dominadas. Neste caso como no da dinamite ou da energia de cisão foi bem mais fácil abrir a porta da destruição do que é abrir a do bem estar.<sup>4</sup>

Desta análise decorre um certo número de aspectos entre os quais devem reter-se:

- as reservas energéticas de que o homem dispõe são limitadas e a sua exaustão ocorrerá num futuro próximo, se não forem tomadas medidas de poupança adequadas, ou encontradas outras soluções;

- a gestão e utilização das reservas vão constituir um aspecto fulcral das relações internacionais no futuro;

- é essencial continuar a investir na

economia de energia desde a sua produção até à utilização final;

- todas as formas de energia são necessárias para a preservação da espécie em condições de vida aceitáveis;

- há que olhar decididamente para a produção de energia eléctrica pela via nuclear (sem receios infundados dos problemas que possa ter) e para a maximização do potencial das reservas de urânio [10] e de outras matérias cindíveis e férteis.

## A ENERGIA NUCLEAR E O AMBIENTE

O encontro do homem com a radioactividade ocorreu ainda no século passado com a sua descoberta (1896) por Becquerel. A esta descoberta seguiu-se a do rádio pelos Curie (1902) e, anos depois, esse elemento era aplicado em medicina para tratamento do cancro. Com o objectivo de produzir rádio fez-se, em Portugal, a exploração do urânio desde o princípio do século estimando-se que, até 1944, tenham sido produzidos 50 g de rádio a partir de minérios portugueses. Por esta época os conceitos de poluição ainda não eram claros mas já era certo que a radiação não podia ser usada desordenadamente, já existiam detectores para medição de radioactividade (o detector de Geiger-Muller já era uma realidade) e era conhecido que a radiação fazia aumentar a taxa de mutações. A era atómica vai iniciar-se marcada pela necessidade de utilizar a energia libertada na cisão nuclear e de controlar a radiação que, também, a acompanha.

O aproveitamento pacífico da energia libertada na cisão atómica força a que:

- i) se criem práticas que obriguem os trabalhadores envolvidos a cumprir regras que minimizem a sua exposição à radiação com que trabalham;

- ii) se investiguem as condições que assegurem que esse aproveitamento não é prejudicial ao ser humano;

- iii) se estabeleçam normas e práticas que garantam que as instalações são seguras para os trabalhadores e o público e que a sua operação seja feita de forma a preservar a segurança das pessoas e as instalações.

A implementação destas práticas mostra e agudiza a necessidade da fiabilidade e da qualidade.

Dentro da área da protecção das pessoas as normas limitam a exposição que o trabalhador pode sofrer. Esses

limites tem sido baseados em recomendações da ICRP[5] e têm vindo a ser sucessivamente revistos e reduzidos. Para além da redução dos valores dos limites a experiência mostrou que era impossível basear as normas num só parâmetro (a dose acumulada durante um certo período) e que não só havia que atender ao tipo de radiação ionizante mas também que era muito importante, por exemplo, ter em consideração o débito de dose. Estas alterações são o resultado não só do melhor conhecimento e avaliação dos riscos que a exposição às radiações acarreta mas, acima de tudo, do caminho percorrido pela humanidade para a elevação do padrão e qualidade de vida.

Afigura-se importante recordar que a pessoa de hoje, vivendo nos países industrializados, mesmo em Portugal, afigura-se em condições de vida que no fim da década de 40 pertenciam ao domínio da ficção. É de assinalar, também, o contributo que a energia nuclear tem tido nesta área, não tanto directamente mas indirectamente. Por um lado como a 1ª grande experiência humana de investigação multidisciplinar coordenada e em larga escala, que estabeleceu o precedente para outras aventuras humanas, por outro como a demonstração da importância da saída da investigação das torres de marfim que o passado tinha legado e por outro, ainda, como instrumento da institucionalização de normas de controlo e qualidade<sup>6</sup>.

A informação, a experiência e a obediência a normas estão entre os factores que têm contribuído para a redução progressiva das doses de radiação a que os profissionais estão expostos. Em 1991 os trabalhadores do parque nuclear americano que incluía 108 reactores em operação distribuídos por 70 centrais nucleares receberam, no exercício da profissão, em média, uma dose anual de 290 mrem[11] enquanto que, no mesmo período, o público em geral recebeu 360 mrem e as tripulações que regularmente fizeram os vãos Nova York-Tóquio receberam, no exercício da sua actividade, 960 mrem. Os profissionais de outros países auferem de condições semelhantes às dos americanos, os de Koushung<sup>7</sup>, por exemplo, receberam a dose média de 240 mrem por pessoa e por ano nos primeiros 10 anos completos de operação da central [12].

Porque a percepção generalizada pode ser diferente, refere-se que é muito

pequena a contribuição da radioactividade artificial (excluída a componente resultante de aplicações médicas) para a dose anual recebida pelo público em geral. De facto [13] a contribuição das diferentes fontes da exposição à radiação reparte-se como segue: Radiação natural 49% (radão 40%, cósmica 9%), solo 12%, do próprio corpo 6% (potássio-40, carbono-14) e radiação artificial 33% (30% resultante de aplicações médicas, principalmente radiografias, e 3% da queda de produtos radioactivos criados pelos ensaios de explosivos nucleares e produzidos pela actividade industrial nuclear e não nuclear).

São muito grandes os progressos conseguidos desde que os pioneiros da energia nuclear se lançaram na exploração das potencialidades que a nova tecnologia abriu. A procura desse progresso que provavelmente abreviou a vida a cientistas ilustres como E. Fermi, F. Joliot, I. Curie (todos eles vitimados por leucemia) entre outros, esteve no início de desenvolvimentos importantíssimos em campos diferentes como sejam os da medicina, biologia, electrónica, cálculo científico, etc.

Todos estes progressos não impediram Three Mile Island nem Chernobil. Se é certo que no primeiro caso é praticamente nulo o efeito sobre a pessoa humana (à parte a ansiedade durante o desenrolar do acidente) e o ambiente já as agressões são enormes no segundo caso. Sabe-se que este último acidente, cuja causa assenta em falhas humanas<sup>8</sup> [14], aliás o mesmo ocorre na maioria dos acidentes nucleares ou não, teria tido consequências muito menores se o reactor fosse provido de um sistema de contenção como ocorre *inter alia* com todos os reactores do tipo LWR. Estes dois acidentes e as aplicações bélicas, estabeleceram a aceitação que a energia nuclear ainda hoje tem e, talvez tenham, até, impedido análises objectivas da posição desta face a outras formas de energia. Sem minimizar os efeitos de Chernobil ou de Hiroxima é importante comparar o número de acidentes graves na indústria electro-produtora. A Tabela 6 reúne elementos sobre esta matéria [15].

Sendo os acidentes ocorridos na área nuclear vistos, frequentemente, pelo público, e pelos média, à luz de Hiroxima não surpreenderia se o entendimento geral, levasse a considerar que todos os acidentes nesta área são explosões nucleares. Foi dentro desta perspectiva

Tabela 6 - Acidentes graves na indústria electro-produtora (1969-1986)

Opção	Número de acidentes	Energia Produzida (Gwa)	Número de fatalidades imediatas		
			Por Acidente	Total	Por Gwa
Carvão	62	10000	10-434	3600	0,34
Petróleo:		21000			
Tombos de plataformas	6		6-123	ND	—
Incêndio	15		5-145	450	0,02
Transporte	42		5-500	1620	0,08
Gás	24	8600	6-452	1440	0,17
Hídrica	8	2700	11-2500	3839	1,41
Nuclear	1	1100	31	31	0,03

## NOTAS:

- 1) O número total de fatalidade ocorrido em tombos de plataformas não está disponível
- 2) No caso do acidente de Chernobil espera-se que, dentro do grupo de pessoas expostas à radiação, venham a ocorrer vários casos de doenças atribuíveis à radiação. Houve uma evacuação de 130000 pessoas de uma área de exclusão com 30Km de raio à volta da central.
- 3) Os acidentes com o gás natural são, em geral, incêndio ou explosão.

que o acidente Tomsk [16] nos foi recentemente apresentado mas, acrescente-se que, nessa mesma perspectiva, seria apropriado pensar que todos os automóveis que circulam eram bombas<sup>10</sup>. Em termos gerais, não é fácil ter uma percepção correcta do risco que um empreendimento arrasta, por exemplo Morgan [17] indica que as pessoas subestimam, por ordens de grandeza, os riscos dos acidentes comuns (inclua-se neste caso o acidente de automóvel que, só em Portugal, ceifa anualmente milhares de vítimas e causa milhões de contos em prejuízos) e sobrestimam, também por ordens de grandeza, os riscos de causas pouco comuns. O público adquire a percepção de certos riscos através de informação que lhes é fornecida pelos média e, *ipso facto*, por aquilo que constitui notícia. Não estará neste domínio o número de pessoas que diariamente morre vitimado por doenças cardíacas mas um só caso de botulismo constituirá, muito provavelmente, tema de noticiário.

Outro aspecto importante da energia nuclear, talvez o mais controverso, relaciona-se com os produtos radioactivos gerados pelo funcionamento dos reactores. Pensa-se que uma boa parte da questão tem que ver com a percepção que, por alguns dos isótopos radioactivos terem períodos de semi-desintegração que excedem, em muito, a vida provável do cidadão, se está perante um

problema insolúvel.

Desde o alvor da era atómica que os resíduos gerados são guardados e armazenados; a filosofia que tem sido seguida pode transcrever-se pela sigla C&C (em inglês, concentrate and confine) e é oposta à que vigora na indústria convencional, onde a da sigla D&D (dilute and disperse) prevalece.

Até ao presente a maioria dos resíduos têm sido armazenados, temporariamente, *in loco* ou em repositórios próprios. Parece que surgem, ainda, mais receios em relação a estes lugares do que em relação às fontes; talvez o nome pelo qual a «notícia» os tem divulgado, cemitérios, leve a que as pessoas os não queiram na sua proximidade gerando-se reacções que, por vezes, não primam pela ausência de emocionalidade<sup>11</sup>. As metodologias seguidas baseiam-se em reduzir, por concentração, o volume de resíduos e depositá-los, depois definitivamente, em sítios geologicamente estáveis. A combinação de técnicas para incorporar os resíduos em matrizes altamente estáveis, hoje essencialmente desenvolvidas e comprovadas, com locais de armazenamento com as características referidas garante que não serão deixados problemas às gerações vindouras.

É importante não perder de vista qual é a dimensão do problema. Vendryes [10], considerando que os resíduos altamente radioactivos são

armazenados vitrificados, resume-o em que "a quantidade de produtos de cisão correspondente à electricidade consumida por uma família francesa média entre 1956 e o ano 2000 pode ser armazenada em 100 cm<sup>3</sup> de vidro" (o que, para toda a França, corresponde ao volume de um pequeno prédio de 3 pisos).

Do ponto de vista do reprocessamento do combustível dos reactores nucleares, ou do armazenamento dos resíduos altamente radioactivos é sempre tecnicamente conveniente passar por períodos de armazenamento provisório afim de reduzir as quantidades de produtos radioactivos e de calor residual com que haverá que lidar posteriormente.

Blix, referindo-se ao problema dos resíduos radioactivos, faz a seguinte citação que se considera ser bastante reveladora: "*o problema insolúvel dos resíduos radioactivos é mais político que técnico e necessita mais de coragem do que de cérebro para a sua resolução*".

A interacção de um sistema de produção de electricidade com o ambiente depende do tipo de centrais que constituem o seu "mix" e, dentro desta perspectiva, parece interessante comparar diferentes tipos de centrais. Tomando como referência uma central de 1000 MWe que, operando com um factor de carga de 75%, produzirá num ano 6,6x10<sup>9</sup> kWh, apresentam-se na Tabela 7 [18] valores de alguns parâmetros de operação com implicações ambientais para centrais a carvão, fuelóleo, gás e nuclear (a central nuclear é do tipo PWR).

Os elementos reunidos acima mostram que, à parte o aspecto da radioactividade, as centrais nucleares são nitidamente menos agressivas para o ambiente do que as convencionais. É certo que aquelas centrais geram produtos radioactivos em quantidade importante mas, também é certo, que a manipulação desses materiais está completamente dominada. É interessante notar que se a energia eléctrica consumida na CEE fosse produzida a partir do carvão e se, dentro do princípio do "poluidor-pagador" que se defende nas relações internacionais, as cinzas e poeiras que correspondem à capitação do cidadão europeu, em 1990, lhe fossem entregues este receberia, anualmente da ordem de 0,7t; ao fim da sua vida.... o ambiente estaria limpo e o cidadão... enterrado nas cinzas. Dentro desta perspectiva talvez o cidadão em causa, em defesa de si próprio e do seu agregado familiar, preferis-

Tabela 7 - Consumos, resíduos e espaço ocupado por centrais

	Tipo de central			
	Carvão	Fuelóleo	Gás	Nuclear
Consumo diário	6300 t	4400 t	4,4 Mm <sup>3</sup>	0,075 t
Consumo anual	2,52 Mt	1,52 Mt	1,7 Bm <sup>3</sup>	27,2 t
Transporte do combustível	25000 vagões	3 petroleiros de 500000 t	15 navios de 125000 t	uns camiões
O <sub>2</sub> consumido (Mt/ano)	6,5	4,8	4,6	0
CO <sub>2</sub> produzido (Mt/ano)	7,8	4,7	3,2	0
Área ocupada (ha)	300	250	200	200
SO <sub>2</sub> rejeitado (t/ano)	39800	91000	2640	0
NO <sub>2</sub> rejeitado (t/a)	9450	6400	21000	0
Poeiras (t/a)	6000	1650	-	0
Resíduo sólido (t/a)				3000
Cinzas	69000			10000
Cinzas volantes	377000			Ci/ano

Notas à tabela:

1 centrais equipadas com despojeadores no caso contrário a quantidade total de poeiras montaria a 383000 toneladas

2 Efluentes gasosos das centrais nucleares 6000 a 24000 Ci/ano em isótopos de vida curta

3 Transporte do combustível: vagões de 100 t, petroleiros gigantes de 500000 t e navios de 125000 t.

se que uma parte significativa da energia que utiliza fosse gerada pela via nuclear até porque disporia de uma solução, não autorizada aliás, para "guardar" os resíduos radioactivos que o agregado tivesse recebido.

A queima dos combustíveis fósseis produz emissões gasosas que, genericamente, conduzem a dois tipos de problemas, um de toxicidade (SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>) e outro de efeito de estufa (CO<sub>2</sub>). O primeiro problema gerou situações que, tendo sido identificadas mais cedo de forma concludente, conduziram à introdução de medidas de controlo diversas na utilização dessas fontes de energia tanto no sector eléctrico como noutros.

O efeito de estufa está genericamente comprovado mas a ausência de manifestações imediatas parece fazer com que a sua gravidade não seja percebida da mesma forma por todos os grupos humanos. Aliás, mesmo face à mesma percepção técnica, os grupos defenderiam e, a curto prazo, adoptariam soluções correspondentes a posições que reflectiriam problemas mais ingentes ou mais aceitáveis para o grupo<sup>12</sup>. A percepção política da gravidade do efeito de estufa é modelada pelas pressões dos grupos. Isso e as margens de incerteza das previsões técnicas vão arrastando o problema. O IPCC<sup>13</sup> [19] estima que até ao fim do próximo século, dentro de um cenário de "business as usual", o efeito de estufa fará subir a temperatura média do globo de 5º C o que conduzirá a uma elevação do nível médio das águas do

mar da ordem de 60 cm.

Neste contexto é importante lembrar que o fenómeno não só tem efeitos globais mas também que a contribuição para as emissões não é específica de nenhum grupo humano. Note-se, por outro lado, que são os grupos auferindo de maiores padrões de vida que não só são os maiores contribuidores mas também os que reúnem mais condições para implementar medidas e criar opções que, a longo prazo, sirvam os interesses da humanidade toda.

Existem vários gases que contribuem para o efeito de estufa, uns naturais, outros produto da actividade humana, a importância de cada um deles depende das quantidades emitidas, isto é, da variação induzida na sua concentração natu-

ral, da sua eficiência radiativa e da sua vida na atmosfera. Na Tabela 8 [19] compilam-se elementos sobre os gases gerados pela actividade humana, com maior influência no efeito de estufa.

Estima-se [19] que os gases referidos na tabela acima tenham contribuições para o efeito de estufa que, integradas por um período de 100 anos, apresentam a seguinte distribuição: CO<sub>2</sub> 61% (sendo as fracções relativas à queima de carvão, de fuelóleo, de gás e à deflorestação respectivamente com 18, 18, 7 e 18%), CH<sub>4</sub> 15%, N<sub>2</sub>O 4%, CFCs 11% e diversos 9%.

Desta análise parece importante realçar que:

- o problema dos resíduos radioactivos tem sido exacerbado, podendo dizer-se que as tecnologias para a sua contenção e armazenamento já existem;
- a produção de electricidade pela via nuclear evita emissões muito gravosas para o ambiente a curto e a longo prazo;
- o número de casos fatais resultantes de acidentes nucleares não é superior ao ocorrido noutras opções energéticas;
- as exposições dos profissionais da energia nuclear às radiações são pequenas e as técnicas de controlo usadas garantem que as actividades são executadas com o mínimo de risco para o pessoal e para o público em geral.

## A ENERGIA NUCLEAR E O CO<sub>2</sub>

A importância do dióxido de carbono no contexto do efeito de estufa assenta em que, apesar de ter um baixo potencial de aquecimento, é produzido em grandes quantidades e não existem

Tabela 8 - Gases importantes para o efeito de estufa cuja presença na atmosfera é afectada pela actividade humana

Parâmetro	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CFC-11	1CFC-2	N <sub>2</sub> O
Concentração (1750-1850)	280 ppmv	0,8 ppmv	0	0	288 ppbv
Concentração (1990)	353 ppmv	1,72 ppmv	280 pptv	484 pptv	310 ppbv
Taxa anual de acumulação	1,8 ppmv (0,5%)	0,015 ppmv (0,9%)	9,5 pptv (4%)	17 pptv (4%)	0,8 ppbv 0,25%
Vida atmosférica (a)	50-200	10	65	130	150
Potencial de Aquecimento	1	21	—	16000	290

Nota à tabela:

1 Potencial de aquecimento relativo por molécula

métodos capazes de impedir a sua acumulação na atmosfera, uma vez produzido. Assim a primeira prioridade para a redução do ritmo de acumulação de CO<sub>2</sub> tem sido actuar sobre a emissão através do aumento de eficiência da conversão e utilização da energia contida nas fontes que lhe dão origem.

A produção de energia eléctrica, a partir de combustíveis fósseis conduz a emissões concentradas de grandes quantidades de dióxido de carbono. Os centros de produção são, por isso, alvos bem identificados onde, se for possível actuar, se conseguem efeitos significativos e, também, facilmente observáveis e quantificáveis. Ela não é, no entanto, a principal fonte de emissões gasosas contribuindo para o efeito de estufa; a Tabela 2 mostra que apenas 21% do consumo da energia primária, de origem fóssil e não comercial, resulta da produção de electricidade. No espectro da utilização das fontes de energia primária, presentemente existente, a contribuição da energia nuclear intervém com uma fracção modesta e, consequentemente, as emissões de CO<sub>2</sub> que evita são só uma fracção das emissões globais. Os dados, referentes a 1987 (ver Tabela 2), mostram que a emissão mundial de CO<sub>2</sub> resultante da queima de combustíveis fósseis foi de ~22000 Mt das quais cerca de 6000 Mt<sup>14</sup> resultaram da produção de electricidade. Nesse ano, a electricidade de origem nuclear representou 25,7% da de origem fóssil tendo, por isso, evitado uma emissão da ordem de 1500 Mt de CO<sub>2</sub> ou seja uma quantidade correspondente a 25,7% das emissões geradas a partir de combustíveis fósseis. A quantidade de emissões evitadas corresponde 6,8% do total verificado o que é considerado insignificante por certos opositores à energia nuclear.

Parece ser importante reter: não os 6,8% mas sim os 25,7% em relação com a energia eléctrica de origem fóssil tanto mais quanto a tendência, que aqui caminha em paralelo com a necessidade e o interesse da espécie, é para um acréscimo do ritmo de procura de energia eléctrica.

Não se deve perder de vista que a redução das emissões de CO<sub>2</sub> resultante de aumentos de eficiência, conseguidos e previsíveis, é muito grande e daí que um grupo de peritos, reunido sob os auspícios da OCDE para estudar o tema "desafios ambientais e oportunidades para as tecnologias electro-produtoras" coloque, num relatório recente, a eficiên-

Tabela 9 - Emissões de CO<sub>2</sub> evitadas pela energia nuclear (Mt)

Ano	CEE	OCDE	Contribuição relativa (%)	
			França	USA
1991	720	1911	19,4	37,8
1992	750	1921	19,8	37,5

cia na produção e uso da electricidade à cabeça das suas recomendações, muito embora reconhecendo que só medidas desse tipo serão insuficientes para cobrir a necessidade de mais energia no futuro.

Esse mesmo grupo também conclui serem o carvão e a energia nuclear as únicas alternativas discerníveis para responder, nas próximas décadas, ao grosso da procura de electricidade.

Tomando como base informações da OCDE [20] reúnem-se na Tabela 9 os valores das emissões de CO<sub>2</sub> evitadas pela energia nuclear. Os valores são calculados relativamente ao carvão usando os factores de conversão indicados<sup>14</sup>.

Nota-se que mais de 80% da produção de electricidade pela via nuclear está, ainda, concentrada nos países da OCDE e que a França tem uma posição de liderança nesta área: este país, cuja produção eléctrica total é da ordem de 6% da produção da OCDE tem um programa que lhe permite evitar emissões de CO<sub>2</sub> correspondentes a cerca de 20% das verificadas na OCDE. Portugal figura entre os países, deste grupo, onde a produção de CO<sub>2</sub> per capita é menor, mas isso parece não se dever a nenhuma poupança especial mas sim a que a capacidades energéticas (em geral eléctricas) são baixas. Reunem-se, na Tabela 10, elementos relativos à contribuição do sistema electro-produtor português para as emissões de dióxido de carbono. As quantidades de CO<sub>2</sub> são calculadas usando os factores de conversão indicados anteriormente.

Em relação a estes valores parece ser de assinalar, os aumentos bruscos verificados em 1989 e 1992 e a redução ocorrida em 1988 cujas origens estão, principalmente, nas variações da contribuição hídrica. Repare-se, também, que no período de 1986 a 1992 enquanto que a energia produzida aumentou de 40% as emissões de CO<sub>2</sub> subiram de 132%. Deve referir-se que o valor do acréscimo das emissões de CO<sub>2</sub> calculado a partir dos valores de 1986 e 1992 dramatiza um pouco o problema. É, no entanto, necessário assinalar que situações fora do controlo humano, tais como a baixa pluviosidade dos últimos anos, obrigam a planeamentos de contingência que cubram casos como aquele.

Desta apresentação parece ser de realçar que:

- as fontes de energia primária capazes de responder ao grosso da procura de electricidade nas próximas décadas são o carvão e a energia nuclear;
- das formas de energia primária em uso o carvão é a mais poluente tanto dum ponto de vista geral como do da produção de CO<sub>2</sub>;
- os aumentos de eficiência na produção e utilização da energia, contribuição de forma muito significativa para a redução de emissões poluidoras do ambiente mas serão insuficientes para cobrir as necessidades de energia;
- a energia nuclear já evita emissões de CO<sub>2</sub> que correspondem a mais de 25% das emissões resultantes da produ-

Tabela 10 - Emissões de CO<sub>2</sub> pelo sistema electro-produtor português

Ano	Energia produzida (TWh)	Contribuição hídrica (%)	CO <sub>2</sub> Produzido (Mt)
1986	20,6	41	8,96
1987	21,5	42	9,06
1988	23,0	53	8,74
1989	25,1	24	16,4
1990	26,5	35	16,5
1991	27,7	33	17,6
1992	28,9	18	20,9

ção de energia eléctrica a partir de combustíveis fósseis.

### OUTRAS FACETAS DA ENERGIA NUCLEAR

A faceta da energia nuclear com maior impacto económico é a produção de energia eléctrica; deve, no entanto, salientar-se que ela está longe de ser única e que a ciência e as metodologias nucleares se implantaram em grande número de sectores da actividade humana tais como a indústria, a medicina, a agronomia, a biologia, primeiro como ferramenta de investigação e depois através de aplicações específicas.

Vale a pena referir aplicações que, tendo sido propostas ou iniciadas há anos, assumem presentemente uma importância acrescida; referimo-nos à utilização das radiações para esterilizações e conservação de alimentos, à possibilidade da utilização do calor rejeitado para aquecimento urbano [21] e à produção de água doce por dessalinização da água do mar [22]. Cabe aqui um comentário à importância das duas últimas aplicações referidas já que os portugueses, não vivendo condições extremas, como as que existem nas latitudes elevadas ou nas zonas que bordam os desertos, podem ter dificuldade em apreciar (já o alentejano às voltas com uma falta de água endémica, agravada nos dois últimos anos, estará receptivo para a segunda!). O aquecimento representa, a latitudes elevadas, a condição que, não só torna a vida possível mas também a torna confortável e que, ainda, faz com que a actividade dos grupos humanos exista ao mesmo ritmo durante todo o ano. Ele libertou o homem da "tutela do ambiente" o que lhe permitiu lançar-se, sem interrupção, na actividade industrial (não são poucos os defensores da teoria de que foi luta para vencer o clima que, efectivamente, esteve na base do maior desenvolvimento que os grupos humanos do Norte adquiriram em relação aos do Sul). A falta de água que, mesmo entre nós, constitui um problema muito importante sê-lo-á cada vez mais e é, já, nalgumas regiões do globo, dramática. Só na orla mediterrânica, que está muito longe de ser a região mais crítica, estima-se que no ano 2000 o défice de água seja da ordem de 10 milhões de m<sup>3</sup> por dia. Existe experiência neste tipo de utilização, particularmente na Rússia onde o rector rápido BN-350 entrou em funcionamento em 1973<sup>15</sup>.

A produção de energia eléctrica

pela via nuclear é, frequentemente, desaiada com base num argumento de proliferação nuclear. Afigura-se importante acentuar que é mais fácil construir reactores simples que sejam geradores de plutónio do que construir reactores industriais como os que equipam os sistemas produtores de energia eléctrica que existem no Ocidente. A construção de reactores plutonigénicos como os que se fizeram nas décadas de 40 e 50 está ao alcance de muitos países, porém isso não ocorre para os reactores comerciais como os que hoje existem. É certo que todos os reactores industriais geram plutónio, todavia, este plutónio é rico em isótopos não cindíveis, o que o torna pouco adequado para fins militares. A separação do plutónio do combustível irradiado requer uma tecnologia complexa que é mais complicada no caso dos reactores comerciais do que seria no caso de um reactor simples construído especificamente para produzir plutónio.

A questão da não proliferação nuclear está patente no lançamento do programa "Átomos para a paz" pelo presidente dos Estados Unidos da América D. Eisenhower, em Dezembro de 1953. É por isso que a implementação desse programa é acompanhada com a criação, dentro do sistema das Nações Unidas, da Agência Internacional de Energia Atómica, cujas funções de base são a promoção da utilização da energia nuclear para fins pacíficos e o controlo dos materiais nucleares envolvidos nessas aplicações. O sistema inicial de salvaguardas só cobria os materiais nucleares e o equipamento com eles transferido ou usado, o que significava que um país, mesmo tendo matérias e equipamentos sujeitos ao sistema internacional de salvaguardas, podia, sem infringir nenhum acordo, desenvolver um ciclo paralelo não submetido a controlo. O tratado de Não Proliferação de Armas Nucleares alterou esta situação colocando todos os materiais existentes nos Estados signatários, não possuidores de armas nucleares à data da adesão, a coberto do controlo da Agência (Foi por esta razão que a África do Sul não violou nenhum acordo e antes de aderir àquele tratado destruiu as seis bombas nucleares que tinha produzido até então; este gesto constitui, sem dúvida, um exemplo notável da atitude de um grupo humano desejoso de um clima de paz que tanta falta lhe faz). Deve referir-se que as salvaguardas da Agência começam quando os materiais atingem certas característi-

cas de pureza ou forma e não cobrem certas utilizações (por exemplo, os estabilizadores usados em aviões) nem minérios. Vale a pena referir que a AIEA tem, com o apoio dos países membros, reunido os elementos materiais e humanos que lhe permitem desempenhar de forma muito correcta a sua missão. Tecnicamente todos os problemas de salvaguardas são solúveis e se, por vezes, se pode ter a impressão de que a organização não deu resposta a um problema que surgiu isso deve-se sobretudo a que os grupos humanos e, portanto, os países que os congregam ainda não atingiram o estágio de dar a uma organização supranacional a competência para actuar com a autoridade que as organizações nacionais têm. Julga-se ser de referir que os investimentos que os países tem feito nesta área são bastante modestos e que se todas as despesas que o empreendimento representa fossem incluídas no preço do kWh o acréscimo que daí resultaria seria insignificante. De facto, em 1992, por exemplo, o orçamento da AIEA no campo das salvaguardas foi da ordem de 60 milhões de US dollar e a energia eléctrica fornecida pelas centrais nucleares montou a 2027 TWh o que, mesmo que aquelas despesas subissem de um factor 10, para dar conta de uma cobertura universal, significaria uma incidência de  $3 \times 10^{-2}$  cêntimos (US)/kWh, isto é, ~0,05 Esc, por kWh.

Cabe aqui assinalar a importância da implementação das salvaguardas como a primeira experiência, com dimensão mundial, do controlo de actividade nacional por uma organização supranacional. E deve lembrar-se a importância que pode ter o aproveitamento da experiência da AIEA para estabelecer mecanismos idênticos na área do controlo dos produtos usados em guerra química ou biológica. Note-se, no entanto, que um projecto deste tipo cujas componentes políticas são imensas apresenta muito maiores dificuldades de execução do que o dos materiais nucleares. Essas dificuldades são causadas *inter alia* pelas características, características, dos materiais e instalações utilizáveis no seu fabrico.

Parece importante reter que:

- a energia nuclear não é só produção de electricidade,
- o reforço das actividades em áreas como sejam a conservação de alimentos, a dessalinização e o aquecimento urbano poderão ter repercussões econó-

micas muito importantes;

- o controlo dos materiais nucleares pela AIEA é feito correctamente e os custos actuais, ou os resultantes de uma globalização, quando introduzidos no preço do kWh, induzem um acréscimo quase insignificante.

- o princípio do controlo dos materiais nucleares poderá e deverá ser aplicado, no futuro, na área dos materiais empregados em guerra química e biológica.

## CONCLUSÃO

A produção de energia eléctrica pela via nuclear que é economicamente justificável em muitas regiões do globo, inclusive na generalidade da CEE, assenta numa tecnologia demonstrada constitui uma forma de aumentar a diversificação das fontes de energia, reduzindo a dependência de regiões críticas do globo. À parte possíveis situações acidentais, cuja probabilidade não é maior do que a das outras formas de energia, e do armazenamento dos resíduos radioactivos, para o qual existem tecnologias desenvolvidas, é muito pouco agressiva para o ambiente.

As reservas de urânio permitem uma utilização durante um período que, ao ritmo de consumo actual só é excedido pelo carvão. Recorrendo à reciclagem do plutónio esse período pode ser enormemente dilatado excedendo, em muito, o previsível para o carvão.

As emissões de CO<sub>2</sub> que a energia nuclear evita são, presentemente, equivalentes a mais de 25% das que resultam da produção de electricidade a partir de combustíveis fósseis.

Parece portanto que se torna essencial ultrapassar sensibilidades diversas para que no interesse de todos, presentes e vindouros, se possa atacar, eficazmente, a maior das poluições, a da pobreza e da miséria, e cumprir a previsão, contida na declaração que um grupo de pioneiros<sup>16</sup> da energia nuclear apresentou durante a reunião de Novembro de 1992 da American Nuclear Society. Nessa reunião comemoraram-se os 50 anos sobre a experiência de Fermi, realizada na Universidade de Chicago, em 2 de Dezembro de 1942. Dessa declaração destaca-se a parte final **“se bem que o crescimento da indústria nuclear ao nível mundial seja lento no presente em virtude do estado da economia e da opinião pública o combustível nuclear acabará por ser visto como uma esco-**

**lha menos poluente e mais desejável do que os combustíveis fósseis. Nós temos grande confiança em prever um papel global principal para a energia nuclear no futuro”**[23].

## REFERÊNCIAS

1. S. R. Weart, Images of nuclear energy: Why people feel the way they do *IAEA Bulletin* **33** (3) (1991) 30.
2. H. Blix, The world's energy needs and the nuclear power option, *IAEA Bulletin* **32** (1) (1990) 38.
3. Donaldson, H.G. Tolland, *Nuclear power and the greenhouse effect* UK Atomic Energy Authority, May 1989
4. M.P. Mills, “Ecowatts” Energy and environmental impacts of electrification *IAEA Bulletin* **33** (3) (1991) 25.
5. OECD/NEA, *Broad economic impact of nuclear energy* Nuclear Energy Agency, Paris 1992
6. T. Mueller, Energy and electricity supply and demand: Implications for the global environment, *IAEA Bulletin* **33** (3) (1991) 9.
7. IAEA Newsbriefs **7** (4) (1992).
8. P.E. Morthrost, Potentials for electricity savings in Western Europe Electricity and the environment, IAEA-TEC DOC-624, pg. 43, Sep 1991
9. T. Wilbanks, The outlook for electricity improvements in developing countries *Electricity and the environment* IAEA TEC-DOC-624, pg. 121, Sep 1991
10. G. Vendryes, World order and nuclear energy in the future, International conference on fifty years of controlled nuclear chain reaction: past, present and future *Transactions ANS* **67** (1992) 66.
11. Worker exposures plunge in US nuclear plants, *Nu. Eng. Inter.* **33** (1993) 34.
12. Kuo-Chen Chan, Gan-Chang Lee, Improving ALARA practice at Taiwan's Kuosheng boiling water reactors *Nu. Eng. Inter.* **33** (1993) 42.
13. Informations Utiles CEA 1992 CEA Direction de la Communication 31-33 Rue de la Fédération

75752 Paris Cedex 15

14. J. Varey, Who was to blame for Chernobyl INSAG's second thoughts *Nu.Eng. Inter.* **38** (May 1993) 51.

15. *Senior expert symposium on electricity and the environment*, Key Issues Papers, 133 IAEA July 1991.

16. Explosion at Tomsk 7, *Nuc. Eng. Inter.* **38** (June 1993) 17.

17. M.G. Morgan, Risk Analysis and Management, *Scientific American*, July 1993.

18. Quelques informations utiles CEA 1988 CEA Département des Relations Publiques et de la Communication

19. N. Sundaraman, Energy and global climate changes issues, Proc. Symp. “*Electricity and the environment*”, 203, Helsinki, May 1991.

20. AEN Information, June 7<sup>th</sup> 1993 (Extraído de: «*Nuclear energy data*» OECD Paris 1993).

21. T.S. Dideikin, V.D. Islyamov, E. L. Petrov, V. P. Struev, V.A. Zubov, Ecologically pure and safe power supply of the region of St. Petersburg Proc. 3<sup>rd</sup> annual Sci. Conf. of the Nuclear Society *International Transactions* sup. **1** **67** (1992) (77).

22. A. Barak, L.A. Kotchetkov, M. J. Crijns, M. Khalid, Nuclear desalination: Experience, needs, and prospects *IAEA Bulletin* **32** (1990) 43.

23. *Nuclear News* **36** (1) (1993) 36.

## NOTAS

<sup>1</sup> Director do Centro para a História da Física do Instituto Americano de Física.

<sup>2</sup> Director Geral da Agência Internacional de Energia Atómica. A AIEA é uma Agência especializada das Nações Unidas cujas actividades principais são a promoção da utilização pacífica da energia atómica e o controlo da utilização pacífica dos materiais nucleares. Dispõe de um efectivo de pessoal da ordem de 2000 e administra um orçamento anual da ordem de USD 300 milhões contribuídos por 118 países membros.

<sup>3</sup> As reservas são calculadas na base de custos de produção e, portanto, aumentam com o acréscimo de custos que for compatível com

as utilizações. Deve referir-se, no entanto, que este aumento está associado com factores como sejam, a redução da concentração do material de interesse no minério, maiores dificuldades de extracção ou de tecnologias mais caras para separar esse material de um minério mais difícil de tratar; daí decorre que este aumento de reservas tem um impacto ambiental acrescido que não poderá ser esquecido.

<sup>4</sup> Recorde-se que as primeiras bombas de cisão e de fusão foram explodidas respectivamente em 1945 e 1951, que os reactores de cisão produziram energia eléctrica em 1954 e entraram em exploração comercial em 1956. Por essa época anunciavam-se os reactores de fusão para meados da década de 80 e, hoje, estima-se que eles serão realidade lá para o meio do século XXI.

<sup>5</sup> "International Commission on Radiological Protection" cuja fundação remonta a 1928. As últimas recomendações, nesta área, estão reunidas na "ICRP Publication 60" designada "1990 recommendations of the ICRP" e ou já foram adoptadas ou estão em vias de adopção nos vários países interessados entre os quais se conta Portugal.

<sup>6</sup> No princípio da década de 70 tive ocasião de ver, num laboratório de análise química pertencente a um dos grandes laboratórios nacionais americanos, uma cadeira móvel usada pelo responsável pelo laboratório (um deficiente motor por poliomielite) e que, segundo ele, foi feita pelos seus colaboradores, nos anos 40, e onde, por brincadeira, eles puseram como indicação de origem "made in Japan". Creio que, na altura, a informação sobre a qualidade era apropriada... e, hoje, vale a pena observar as diferenças.

<sup>7</sup> Koushung é uma central nuclear situada em Taiwan que está equipada com dois reactores BWR de 985 MWe e que entrou em operação em 1981.

<sup>8</sup> As informações fornecidas, quando o acidente foi formalmente anunciado, em 1986, colocavam no pessoal de operação a maioria das responsabilidades. Hoje elas são em grande parte atribuídas à falta de normas e de informação sobre problemas de comando que já eram conhecidos; neste caso a falha humana não parece competir aos actores que estavam no palco, o que é compatível com as condições então existentes na ex-URSS.

<sup>9</sup> O acidente ocorreu em 6 de Abril de 1993 numa instalação militar de reprocessamento de combustível e deveu-se a uma reacção química

num reservatório, contendo uma solução nítrica de U-Pu, localizado no início do segundo ciclo de extracção. A reacção originou a libertação de gases muito corrosivos que teriam sido inflamados em virtude de um curto-circuito que eles próprios teriam provocado ao corroer isolamentos de condutores eléctricos.

<sup>10</sup> Vale a pena lembrar que são sobretudo a velocidade de propagação e o volume onde a reacção se dá que determinam o carácter explosivo de uma libertação de energia. Assim a bomba de Hiroxima consumiu, numa pequena fracção do segundo, uma quantidade de urânio-235 da ordem de 1kg (o volume total do urânio necessário para o engenho ronda o litro) o que corresponde a uma libertação de energia de cerca de 1000MWd. Um reactor comercial de 1000MWe, cuja potência térmica é da ordem de 3000MW, consome diariamente cerca de 3 vezes mais urânio, porém o volume envolvido é da ordem de 30 m<sup>3</sup>. Nestes condições ter-se-á que a relação dos produtos- volume x tempo- é superior a 1:10<sup>9</sup>

<sup>11</sup> Não parece muito apropriada a objecção à utilização do mar para depósito de resíduos confinados. Haverá, certamente, locais estáveis susceptíveis de utilização se essa for a solução mais apropriada. Mesmo o leigo, perante fotografias de barcos naufragados, tais como as publicadas, há uns anos, do Titanic, será levado a pensar que a "agitação" não é grande nesses locais embora eles não tenham sido escolhidos.

<sup>12</sup> Experiências várias mostram que a aceitação de um problema está intimamente ligada ao conhecimento que se tem dele e, nesse contexto os «nuclearistas» são responsáveis pela pouca informação que têm dado ou, até, por posições de «distanciamento» que têm assumido.

<sup>13</sup> International Panel on Climate Change

<sup>14</sup> Factores de conversão usados: a produção de um KWh de energia eléctrica a partir de carvão, fuelóleo e gás produz, respectivamente, 1,18, 0,71 e 0,48 kg de CO<sub>2</sub>. Eficiência de conversão da energia primária 33%.

<sup>15</sup> Vale a pena lembrar que o grande promotor da ideia da dessalinização pela via nuclear, que teve o seu auge no princípio da década de 60, foi A. Weinberg. Os projectos de dessalinização mostraram que a produção de água só seria competitiva em grandes quantidades e isso esteve na base de questões de economia de escala e dos projectos de reactores com potências excedendo os 1000 MWe que,

então, representavam saltos quantitativos em relação aos sistemas que se construíam ou projectavam.

<sup>16</sup> Assinam a declaração:

Glenn T. SEABORG (Codescobridor do plutónio (1940) e vários outros elementos transurânicos, Prémio Nobel da Química de 1951, Chairman da USAEC)

John L. KURANZ (Equipamento nuclear, Fundador da Nuclear Chicago Corporation)

Bertrand GOLDSCHMIDT (Governador da AIEA por parte da França desde 1957, colaborador de M.Curie)

Sigvard EKLUND (Programa sueco, Director-Geral Emeritus AIEA)

André GIRAUD (Ex-Ministro da Indústria de França)

Rosalyn S. YALOW (Pioneiro na aplicação de isótopos em medicina)

Alfred O.C. NIER (Produziu a 1.<sup>a</sup> amostra de U-235 puro)

Edward CREUTZ (Produção do combustível para os primeiros reactores de Oak Ridge)

Harold M.AGNEW (Metalurgista da equipa de Fermi, Director do Laboratório Nacional de Los Alamos, esteve presente em Dezembro de 1942 na experiência de Fermi)

Chuncey STARR (Desenvolveu o enriquecimento electromagnético)

Eduard TELLER (Do Advisory Committee do presidente Roosevelt que recomendou o programa nuclear)

John A. WHEELER (Trabalhou com N.Bohr, previu que o Pu era cindível)

Manson BENEDICT (Pioneiro do enriquecimento por difusão gasosa)

Alvin M.WEINBERG (Trabalhou com Fermi e Wigner, Director do Laboratório Nacional de Oak Ridge)

Sir John HILL (Líder do Programa Nuclear Britânico, Director do UKAEA de Harwell)

John S. FOSTER (Líder Programa Nuclear Canadiano)

Walker L. CISLER (Programa Americano)

Sir Rudolf PEIERLS (com Otto Frish previu a possibilidade da bomba atómica)

\* Físico. ICEN, Departamento de Energia e Engenharia Nucleares.

# Análise de injeção em fluxo (FIA)

M. FILOMENA G.F.C. CAMÕES\*

A Análise de Injeção em Fluxo (FIA) consiste na injeção repetida de um pequeno volume de amostra num líquido transportador que, em condições hidrodinamicamente controladas, se desloca de forma contínua e não segmentada até um detector que acusará um sinal tendencialmente gaussiano. Durante o percurso, outros líquidos transportadores, reactivos ou não, podem eventualmente juntar-se ao primeiro, podendo a amostra ser submetida a toda uma gama de processos físico-químicos.

As operações postas em prática reflectem-se na maior ou menor dispersão da amostra no(s) líquido(s) transportador(es). O valor do coeficiente de dispersão definido em relação ao estado estacionário, depende das características da montagem experimental e constitui um critério de classificação para a técnica a ter em conta para as diferentes aplicações.

A técnica de FIA, pela sua simplicidade, elegância, rapidez, economia de reagentes, possibilidade de automatização e maior conteúdo de informação, encontrou rápido desenvolvimento e vasta aplicação laboratorial.

## PRINCÍPIOS DA ANÁLISE DE INJEÇÃO EM FLUXO

A expressão «Análise de Injeção em Fluxo (FIA)» foi usada a primeira vez em 1975 por Ruzicka e Hansen [1] para designar a operação que consistia em injectar uma solução/amostra num fluido em movimento que a conduzia a um detector, espectrofotométrico no caso de uma solução de fosfatos, ou potenciométrico no caso de uma solução amoniacal.

A primeira referência a este tipo de metodologia foi no entanto da autoria de Nagy *et al.* [2] que introduziram uma câmara de mistura no percurso da amostra, permitindo homogeneização rápida e completa da amostra injectada com o fluido transportador.

A análise por injeção em fluxo

consiste, na sua versão mais simples, na injeção repetida de um pequeno volume,  $V/\mu\text{l}$ , de uma solução de amostra num fluido em movimento; este líquido transportador, que se desloca de forma contínua,  $Q/\text{ml min}^{-1}$ , não é segmentado e as zonas formadas pelas injeções repetidas são assim transportadas, em condições hidrodinamicamente controladas, até um detector que assinalará as variações de um parâmetro físico-químico característico de amostra, ou de algum dos seus constituintes.

A análise em fluxo contínuo distingue-se da análise em fluxo segmentado, característico dos Auto-analisadores Technicon, pelo facto de, nesta, as amostras serem separadas por bolhas de ar e conservarem a sua identidade. Se nesta última as amostras são envolvidas em reacções químicas, tenta-se geralmente atingir equilíbrio químico antes da passagem pelo detector, o que nem sempre acontece em FIA. A análise em fluxo contínuo distingue-se também da cromatografia líquida, outra técnica de fluxo, pois nesta há a separação dos constituintes da mistura a analisar.

Durante o seu percurso, a amostra pode ser submetida a toda uma gama de processos físicos, químicos ou físico-químicos (ex.: diluição, reacções químicas, passagem através de membranas de diálise, extracção líquido-líquido). Outros líquidos transportadores, reactivos ou não, podem eventualmente juntar-se ao primeiro em diferentes pontos compreendidos entre a injeção e o detector; os vários líquidos deslocam-se em tubos de pequeno diâmetro interior,  $d/0.1$  mm, formando no seu conjunto o que se pode

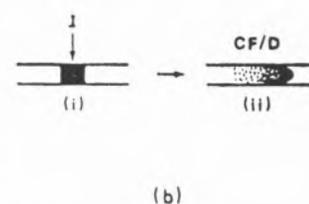
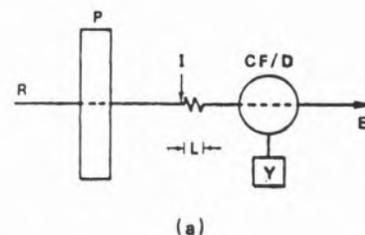


Figura 1 — Esquema de montagem simples de FIA (a) e representação do fenómeno de dispersão da amostra (b)

I: injeção L: comprimento do manifold  
R: reagentente CF/D: detector de fluxo contínuo  
P: bomba Y: registador  
E: saída

designar por um micro-reactor.

Todas as operações postas em prática se reflectem numa dispersão-diluição da amostra no(s) líquido(s) transportador(es) e têm como objectivo último proporcionar as condições que permitam a posterior detecção específica de um dos constituintes da amostra, ou de um seu derivado, quando a zona correspondente atravessar o detector onde é conduzida pelo(s) líquido(s) transportador(es) [3].

Na Figura 1 encontra-se a representação esquemática da montagem laboratorial mais simples que permite

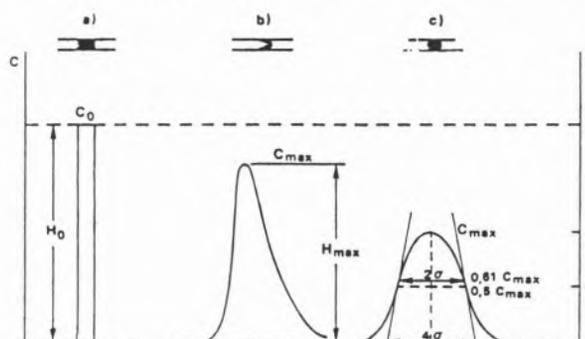


Figura 2 — Representação esquemática do sinal obtido em FIA: a) injeção b) perfil de dispersão assimétrica c) perfil de dispersão gaussiana

pôr o princípio em prática, (a), bem como a evolução do perfil de concentração da amostra desde a injeção até ao detector, (b).

A passagem no detector da zona que corresponde à injeção de amostra produz um sinal cuja evolução tem as características genéricas indicadas na Figura 2. Em oposição às características de estado estacionário, obtém-se um pico assimétrico de pendor inicial elevado, seguido de um ramo de decréscimo exponencial; naturalmente um maior percurso da zona resultará no seu alargamento tornando-se o pico mais largo e eventualmente gaussiano.

Ainda que de desenvolvimento recente a FIA encontra já vasta aplicação laboratorial [4]. A técnica impôs-se pela sua simplicidade, elegância, rapidez, economia de reagentes e possibilidades de automatização, diminuindo as operações manuais, o que conduz a maior informação analítica.

Tendo em conta o rápido desenvolvimento da FIA é também possível e até desejável, classificar as aplicações analíticas com base no processo reaccional que ocorre durante o transporte da amostra. Um critério seguido é o esquematizado na Tabela 1.

**Tabela 1. Diferentes Processos Reacionais Associados a Análise de Injeção em Fluxo**

Reacções Químicas (1, 3, 4, 5, 6, 15, 17)  
Reacções e Métodos Enzimáticos (8, 9, 10)  
Métodos Separativos (extração, diálise, troca-iónica, difusão gasosa) (6, 11, 12, 13, 14)

**PARÂMETROS DA DILUIÇÃO-DISPERSÃO DA AMOSTRA EM FIA**

**Factor de dispersão**

Para caracterizar os aspectos experimentais da técnica, faz-se alusão a termos como sejam o *tempo de permanência* ou *de residência* e o *factor de diluição*, que facilitam a definição das condições de operação de um sistema de FIA e a comparação de resultados experimentais.

O tempo *t* que medeia entre a injeção e o máximo do pico, designa-se por *tempo de permanência* ou *de residência*.

O factor ou *coeficiente de diluição* ou *de dispersão D* reflecte os fenómenos de transporte, diluição e dispersão

que afectam a amostra no líquido transportador desde a sua injeção até ao detector e define-se pela relação

$$D = C_0 / C_{max} \quad (1)$$

—  $C_0$  = concentração inicial na amostra injectada, da espécie química analisada

—  $C_{max}$  = concentração da espécie no máximo do pico

Em primeira aproximação este coeficiente pode ser determinando, para uma dada montagem experimental, de forma simples, injectando uma solução corada num líquido transportador quimicamente inerte e medindo de forma contínua a absorvância. Admitindo que se observa a lei de Lambert-Beer, a altura do pico ( $H_{max}$ ), correcção feita para a linha de base, é directamente proporcional à concentração da substância corada; outra determinação de absorvância da amostra corada inicial, não diluída, em condições estacionárias, permite obter  $H_0$ . O coeficiente de diluição ou dispersão, grandeza adimensional, é então igual à razão destas duas medidas.

$$D = H_0 / H_{max} \quad (2)$$

À diluição-dispersão da amostra no líquido transportador corresponde também uma diluição-dispersão deste naquela, como se evidencia na Figura 3.

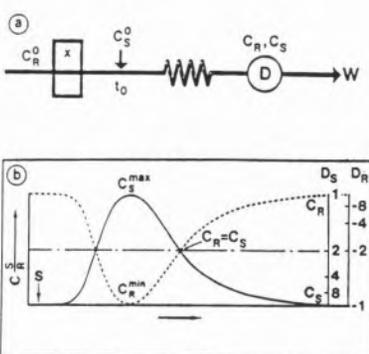


Figura 3 — Perfis de dispersão mútua (b) de amostra (s) e de reagente (R) numa linha de FIA (a)

Pode definir-se neste caso um factor de diluição  $D_R$  que se pode relacionar [15] com o factor  $D_S$  definido para a amostra injectada da seguinte forma:

$$\frac{1}{D_S} + \frac{1}{D_R} = 1 \quad (3)$$

Caso haja várias linhas de fluidos transportadores a expressão alarga-se a todos eles

$$\frac{1}{D_S} + \frac{1}{D_{R_1}} + \frac{1}{D_{R_2}} \dots = 1 \quad (4)$$

**Altura de pico e volume injectado**

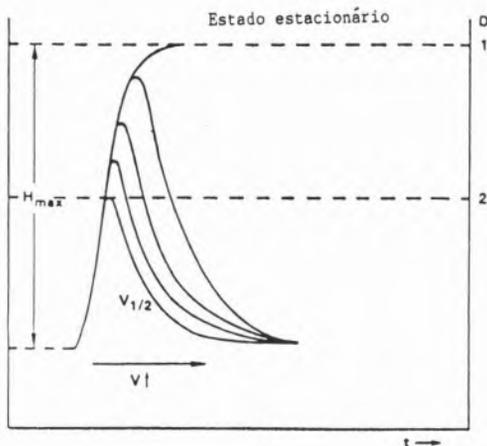


Figura 4 — Efeito da quantidade de amostra injectada, na altura do pico  $V_{1/2}$ : volume injectado correspondente a  $D = 2$

A influência do volume  $V_s$  de amostra injectada traduz-se por uma modificação do sinal do detector, tal como se indica na Figura 4. A altura dos picos aumenta com a quantidade injectada enquanto o coeficiente de diluição diminui; a altura do pico tende para um valor limite que corresponderia ao estado estacionário. A este nível, a altura do pico corresponde ao sinal dado pela amostra não diluída e portanto a um coeficiente  $D$  unitário. Define-se  $V_{1/2}$  como o volume de amostra necessário para que o valor do sinal seja metade do que seria para o estado estacionário. Para volumes injectados inferiores a  $V_{1/2}$  é geralmente válido admitir proporcionalidade entre

volume injectado e altura de pico.

#### Altura de pico e tempo de permanência em função do fluxo e do comprimento e geometria do percurso

O percurso do reactor entre a injeção e a detecção pode ter comprimentos, diâmetros e geometrias diferentes. Para um diâmetro interior,  $d$ , constante, um comprimento  $L$  e um fluxo  $Q$  o tempo médio,  $t$ , de permanência da zona ocupada pela amostra é dado pela relação

$$t = \pi(d/2)^2 L/Q \quad (5)$$

Sob um ponto de vista prático e para casos simples sendo possível relacionar o tempo médio de permanência e o coeficiente de dispersão [16] esta fórmula permite avaliar *a priori* os parâmetros de uma montagem FIA e fornece um meio de verificar o seu funcionamento.

#### Dispersão e frequência de injeção

A dispersão da amostra e a forma do sinal de FIA, particularmente a largura do pico, condicionam a frequência da análise permitida pela técnica. O tempo total,  $t_{\max}$ , necessário para que o signal retome a linha de base é, admitindo a hipótese gaussiana [17]:

$$t_{\max} = 6\sigma/Q \quad (6)$$

onde  $\sigma/ml$  é o desvio padrão da curva, sinal vs. volume. Pode admitir-se que nas técnicas de injeção em fluxo, a variância global do sinal reflecte de forma aditiva as diferentes contribuições parcelares [18]

$$\sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_{\text{inj}}^2 + \sigma_{\text{transp}}^2 + \sigma_{\text{detec}}^2 \quad (7)$$

O número máximo de injeções possíveis por hora, sem que haja sobreposição significativa de dois picos consecutivos é

$$N = 60/t_{\max} \quad (8)$$

Se o sinal se afasta da forma gaussiana, admite-se que a largura do pico,  $t_{\max}$ , é igual a  $(5 S_{1/2}/Q)$  onde  $S_{1/2}$  representa o volume em ml, escoado entre o princípio do pico e o seu máximo: calcula-se então o número máximo de análises com o auxílio da relação (8).

#### Regras de utilização da dispersão

O valor do coeficiente de dispersão

$D$  pode constituir um primeiro critério de classificação das técnicas de injeção em fluxo contínuo. Conforme as aplicações em vista, assim será desejável um valor ou menor de  $D$ , tendo no entanto em consideração que geralmente, quanto maior for esse valor, menor será a sensibilidade do método. Considera-se normalmente o seguinte critério classificativo:

— Diluição Limitada ( $1 < D < 3$ ): Seleccionada para o caso em que o único objectivo é o transporte da zona de amostra injectada até ao detector, preservando ao máximo a sua identidade;

— Diluição Média ( $3 < D < 10$ ): Este caso é observado quando existe reacção química entre a amostra e reagentes do líquido transportador a fim de produzir ou consumir a espécie química que é detectada (caso das titulações); o aumento do tempo de residência e conseqüentemente o factor de dispersão permitem o desenrolar da reacção de forma a que sejam detectáveis variações de sinal correspondentes à mudança de concentração da espécie química em questão;

— Diluição Grande ( $D > 10$ ): Se a reacção química é lenta torna-se necessário aumentar o tempo de reacção, ou seja o tempo de residência, o que se consegue aumentando, por exemplo, o comprimento dos tubos.

Com base nas grandezas e relações definidas anteriormente podem enunciar-se algumas regras práticas de utilização em FIA:

— A dispersão depende do volume de amostra injectada; quando aumenta verifica-se uma amplificação do sinal que corresponde a uma maior sensibilidade do método.

— Obtém-se dispersão limitada para volumes injectados inferiores a  $V_{1/2}$  e com tubagem o mais curta possível.

— A dispersão pode ser controlada por intermédio do fluxo transportador,  $Q$ , do diâmetro  $d$  e do comprimento  $L$  do tubo até ao detector.

A inclusão de uma câmara de mistura num dispositivo de FIA, conduzirá a um aumento da dispersão e conseqüente diminuição da sensibilidade.

— A cadência da análise permitida depende da dispersão e é tanto maior quanto menores forem os volumes injectados.

#### MEDIÇÃO EM FIA

Se a técnica de medição clássica consiste em medir a altura (ou área) do

pico decorrente de cada injeção de amostra, existem outras formas que a seguir se descrevem e que resultam da existência de um perfil de concentração da espécie detectada ao longo do tempo, ou seja de um gradiente.

#### Gradiente:

Verificando-se uma perfeita reprodutibilidade do fenómeno da dispersão, torna-se possível utilizar o gradiente para medir o sinal a um dado tempo que não corresponda necessariamente ao máximo do pico, Figura 5.

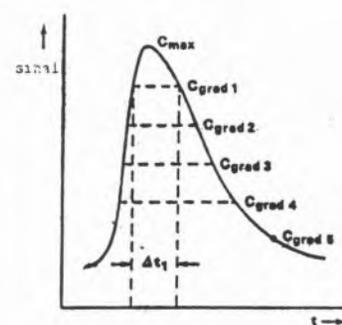


Figura 5 — Intervalo de tempo  $\Delta t$ , entre dois sinais iguais correspondentes à mesma dispersão.

#### Largura do pico:

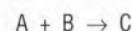
A largura do pico é igualmente um parâmetro de utilidade analítica; corresponde a um intervalo de tempo  $\delta t$  medido para dois valores idênticos do sinal, tomados de um e de outro lado da curva, cuja equação tem a forma [19]

$$\delta t = k_1 \log C + k_2 \quad (9)$$

Dada a relação logarítmica, este parâmetro permite frequentemente extensão da aplicação do método a uma maior gama de concentrações da espécie doseada e encontra particular aplicação nas titulações.

#### Titulações:

No caso em que o transporte da amostra é acompanhado de reacção química de um dos seus elementos A com um dos constituintes B do fluido transportador



a curva resposta, seja qual destas for a

espécie detectada, corresponde aos diferentes valores assumidos das concentrações  $C_A$  e  $C_B$  resultantes da dispersão da reacção química ( $C_A/C_B > 1$  junto do pico;  $C_A/C_B < 1$  para maiores afastamentos ao pico). Existem portanto dois pontos  $t_1$  e  $t_2$  nesta curva tais que as concentrações  $C_A$  e  $C_B$  são iguais; estes dois pontos correspondem portanto, por definição, ao ponto de equivalência da reacção, correspondendo assim a um mesmo factor de diluição. A largura do pico é dada por uma relação análoga à relação (9)

$$\delta t = k_1 \log(C_A/C_B) + k_2 \quad (10)$$

Para determinadas condições experimentais, existe portanto uma relação que permite determinar  $C_A$  da espécie doseada pela reacção química. A localização dos pontos  $t_1$  e  $t_2$  pode ser facilitada pela utilização de indicadores corados.

## INSTRUMENTAÇÃO

Para pôr em prática o princípio mais simples da análise de injeção em fluxo, ou seja, a injeção de uma amostra num líquido transportador em movimento uniforme, que a conduz a um detector, o material de base necessário é constituído pelos seguintes elementos (Fig. 1)

- Reservatório de líquido transportador
- Meio de propulsão (bomba) do líquido transportador
- Injector
- Reactor
- Detector e registador

### Bomba

Na análise em fluxo contínuo, que não exige pressões tão elevadas como a cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) e requer fluxos compreendidos geralmente entre 1 e 4 ml.min<sup>-1</sup>, utiliza-se frequentemente uma bomba peristáltica, cujas vantagens são bem conhecidas. São dispositivos com pequeno tempo de resposta e capazes de assegurar fluxos constantes, permitindo ainda o transporte simultâneo de vários líquidos, inclusivamente a velocidades diferentes que dependerão do diâmetro interno dos tubos. Há no entanto que ter em conta que, por construção, as bombas peristálticas apresentam pulsações e problemas de electricidade estática originada na fricção dos rolamentos sobre os tubos,

que podem afectar o sinal, particularmente se ele é fornecido por um detector potenciométrico.

### Injector e Modo de Injeção

Comparada com outras técnicas de fluxo (cromatografia e fluxo segmentado) a análise em fluxo contínuo atribui à injeção da amostra no líquido transportador importância fundamental. Esta operação deve conduzir à formação de uma zona de amostra perfeitamente definida e reprodutível. Dela dependem o tempo de residência e sobretudo o desvio padrão da curva definida pelo sinal obtido à passagem no detector.

Em FIA distinguem-se dois grandes tipos de injeção conforme se controla o volume injectado ou o tempo de injeção.

No primeiro caso, a amostra é injectada directamente com uma seringa, ou de uma forma mais geral, através de uma válvula de injeção de volume constante e perfeitamente conhecido. No segundo caso, denominado de «injeção hidrodinâmica», a aspiração da amostra a uma dada velocidade, fornece o volume desejado de amostra, dependendo do tempo de aspiração.

Os equipamentos adequados a uma injeção de volume são válvulas de injeção de anéis ou de gavetas, cuja descrição pormenorizada se pode encontrar em manuais de cromatografia [20]. É um sistema de comutação da válvula que assegura a passagem da amostra ao anel e de seguida ao líquido transportador.

A injeção hidrodinâmica da amostra é efectuada numa conduta de volume perfeitamente definido e atravessada pela amostra e percorrida pelo líquido transformador. Este tipo de injeção implica o uso de duas bombas peristálticas e a bombagem alternada de amostra e de transportador.

Não tem sido assinalada diferença significativa entre o comportamento de um modo e outro.

### Reactor («Manifold»)

Todos os componentes de um dispositivo de FIA estão unidos entre si por tubos (0,2 mm ≤ d ≤ 0,8 mm) de Teflon, PVC, ou de outros materiais, que formam depois da zona de injeção um enrolamento (10 cm ≤ L ≤ 50 cm). O papel deste conjunto onde a amostra injectada se dispersa no líquido transportador é também o de permitir o

desenvolver de reacções químicas entre a amostra e o líquido transportador, necessárias para pôr em evidência um dos constituintes da amostra. Tal reactor, que assim se pode chamar, constitui um elemento fundamental em FIA e é vulgarmente designado na literatura por «Manifold» ou «Chemifold» Existem outras geometrias para estes reactores (ex.: câmaras de mistura) que modificam o fenómeno da dispersão, aumentando a dispersão radial, conduzindo portanto a um aumento do factor de diluição.

### Detector e Registador

A escolha de um detector põe problemas clássicos de linearidade, reprodutibilidade, sensibilidade, selectividade. As características dos detectores usados em FIA são, em princípio, análogas às dos detectores de cromatografia em fase líquida e a sua descrição pode encontrar-se em numerosos trabalhos dessa área [20]. Existe no entanto a diferença que, não havendo separação dos componentes, exige-se maior especificidade aos detectores. Temos assistido sistematicamente ao desenvolvimento de aplicações de técnicas espectrofotométricas e electroquímicas de detecção a sistemas FIA [21-43]. De forma mais pontual têm sido utilizados outros métodos de detecção, ex.: entalpiometria, radioquímica.

O registador que permite obter o sinal analítico transmitido num processo de FIA pode ser um simples registador gráfico, mas cada vez mais substituído por um microcomputador e impressora com vantagens acrescidas de automatização na pilotagem do funcionamento da aparelhagem e de tratamento dos dados analíticos.

### Aparelhagem Comercial de FIA

Se inicialmente predominavam as vantagens modulares de FIA, desenvolvidas e construídas localmente conforme a aplicação específica a que se destinavam, hoje em dia podem encontrar-se já conjuntos integrados de que se dá alguns exemplos na Tabela 2.

Tabela 2. Lista de fabricantes de aparelhagem de FIA

Marca	País
TECATOR	Suécia
CONTROL EQUIPMENT CORPORATION	EUA
FIATRON SYSTEMS INS	EUA
HITACHI	Japão
LACHAT INSTRUMENTS	EUA

## BIBLIOGRAFIA

1. J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975) 145.
2. G. Nagy, Z. Feher e E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **52** (1970) 47.
3. W.F. Van de Linden, *T.R.A.C.* **1** (1982) 188.
4. J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2.<sup>a</sup> edição, J.Wiley, New York, 1988.
5. J. Ruzicka, E.H. Hansen e H. Mosbaek, *Anal. Chim. Acta*, **92** (1977) 235.
6. O. Aström, *Anal. Chim. Acta* **105** (1979) 67.
7. A. Shaw, C. Karlson e J. Möller, An introduction to the use of Flow Injection Analysis, Tecator, 1988.
8. J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **106** (1979) 207.
9. M. Masoom e P.J. Worsfold, *Anal. Chim. Acta* **188** (1986) 281.
10. K.A. Holm, *Anal. Chim. Acta* **188** (1986) 285.
11. Flow Injection Analysis Based on Enzymes or Antibodies. Ed. R.D. Smidd, VCH, New York, 1990.
12. A. Nabi e P.J. Worsfold, *Anal. Proc.* **23** (1986) 415.
13. Y. Hayashi, K. Zaitso e Y. Ohkura, *Anal. Chim. Acta* **186** (1986) 131.
14. E.B. Milosavljevic, L. Solujic, J.H. Nelson e J.L. Hendrix, *Mikrochim. Acta* **3** (1985) 353.
15. Z. Fang, J.M. Harris, J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chem.* **57** (1985) 1457.
16. A.U. Ramsing, J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **129** (1981) 1.
17. J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **161** (1984) 1.
18. H. Poppe, *Anal. Chim. Acta* **114** (1980) 19.
19. J.F. Tyson, *Anal. Chim. Acta* **179** (1986) 149.
20. R. Rosset, M. Caude e A. Jardy, *Manuel pratique de chromatographie en phase liquide*, Masson, Paris, 1982.
21. J. Ruzicka e J.W. B. Steart, *Anal. Chim. Acta* **79** (1975) 79.
22. J. Ruzicka, J.W.B. Steart e E.A.G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta* **81** (1976) 387.
23. H. Bergamin, B. F. Reis, A.O. Jacinto e E.A.G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta* **117** (1980) 81.
24. J.W.B. Stewart, J. Ruzicka, H. Bergamin e E.A.G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta* **81** (1976) 371.
25. *Flow Injection Atomic Spectroscopy*, ed. J.L. Burguera, M. Dekker, New York, 1989.
26. H. Morita, T. Kimoto e S. Shimomura, *Anal. Lett.* **16** (1983) 1187.
27. J.I. Braithwaite e J.N. Miller, *Anal. Chim. Acta* **106** (1979) 395.
28. D.K. Morgan, N.D. Danielson e J.E. Katon, *Anal. Lett.* **18** (1985) 1979.
29. D.J. Curran e W.G. Collier, *Anal. Chim. Acta* **117** (1985) 239.
30. G. Ham, *Anal. Proc.* **18** (1981) 69.
31. A.N. Strohl e D.J. Curran, *Anal. Chem* **51** (1979) 1045.
32. J.W. Dieker e W.E. Van der Linden, *Anal. Chim. Acta* **114** (1980) 267.
33. J.A. Lown, R. Koile e D.C. Johnson, *Anal. Chim. Acta* **116** (1980) 33.
34. P. Maitoza e D.C. Johnson, *Anal. Chim. Acta* **118** (1980) 233.
35. M.E. Meyerhoff e Y.M. Fraticelli, *Anal. Lett.* **14** (1981) 415.
36. P.L. Meschi, D.C. Johnson e G.R. Luecke, *Anal. Chim. Acta* **124** (1981) 303.
37. B. Persoson e L. Rosén, *Anal. Chim. Acta* **123** (1981) 115.
38. H.B. Hanekamp, P. Bos e O. Vittori, *Anal. Chim. Acta* **131** (1981) 149.
39. J. Ruzicka, E.H. Hansen e E.A.G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta* **88** (1977) 1.
40. E.H. Hansen, A.K. Ghose e J. Ruzicka, *Analyst* **102** (1977) 705.
41. E.H. Hansen, F.J. Krug, A.K. Ghose e J. Ruzicka, *Analyst* **102** (1977) 714.
42. W. Frenzel e P. Brätter, *Anal. Chim. Acta* **188** (1986) 151.
43. J.M.C.S. Magalhães e A. Machado, *Portugaliae Electrochim. Acta* **9** (1991) 429.

\*Centro de Electroquímica e Cinética da  
Universidade de Lisboa — Dept. Química,  
Universidade de Lisboa  
R. Escola Politécnica, 58, 1294 Lisboa Codex

PRODUIZIR VÁCUO  
PROTEGENDO O MEIO AMBIENTE



*vacuubrand*

**BOMBAS  
DE DIAFRAGMA,  
ROTATIVAS  
E  
HÍBRIDAS**

RENDIMENTO: 2 a 30 m<sup>3</sup>/h  
VÁCUO FINAL: até 2 x 10<sup>-4</sup>mbar

**labNORMA**

Equipamento de controlo de qualidade e investigação, Ida.

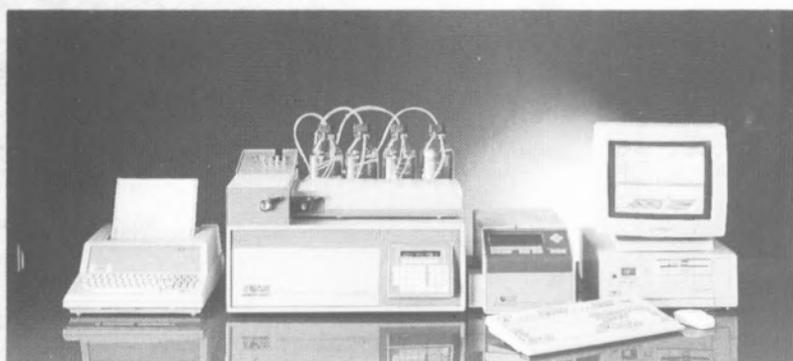
RUA INFANTARIA, 16, 41 - 2.º 1200 LISBOA  
TELEFONES 69 24 14 - 69 24 31 FAX 65 62 62



KONIK-HRGC - 3000 C com «Head Space» dinâmico.

● **MODULARIDADE TOTAL**

Garantia de crescimento, modernização permanente.



KONIK-HPLC - 500 B com detector de varrimentos espectrais.

● **VERSATILIDADE**

Sistemas isocrático, de gradientes, semipreparativo, biocompatível... uma configuração adequada para cada necessidade analítica.

● **AUTOMATIZAÇÃO TOTAL**

Controle de módulos externos, comutação de colunas, etc. através do microprocessador.

● **REDUZIDA MANUTENÇÃO**

Garantia de elevado tempo útil de funcionamento.



**SOFTWARE DE INTEGRAÇÃO**

com opção para «upgrade» de integradores.

● **APOIO TÉCNICO E ANALÍTICO**

Optimização de métodos analíticos, treino e especialização constante de utilizadores. Consultoria permanente. Laboratório de Aplicações. Serviço técnico com treino constante em fábrica.

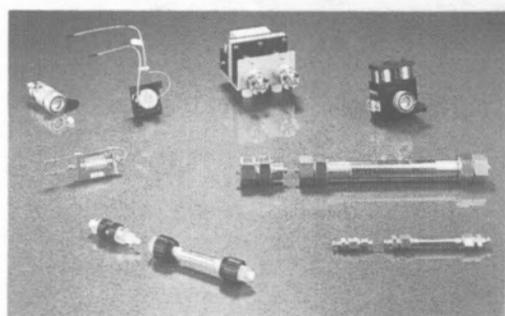


**ACESSÓRIOS PARA CROMATOGRAFIA DE GASES.**

Colunas especiais:

- Gás natural e petróleo
- Meio ambiente (EPA)
- Gases permanentes

Seringas, filtros, septos, colunas,...

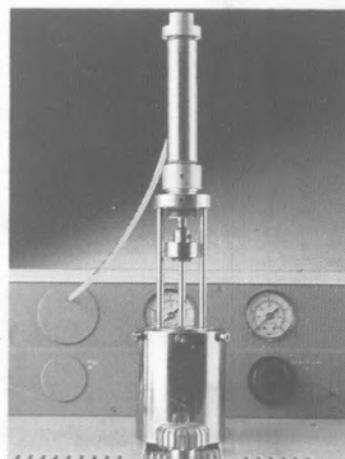


**ACESSÓRIOS PARA CROMATOGRAFIA HPLC.**

Colunas especiais:

- Triglicéridos
- Drogas básicas
- Meio ambiente (EPA)
- Quirais

Seringas, filtros, pré-colunas, colunas,...

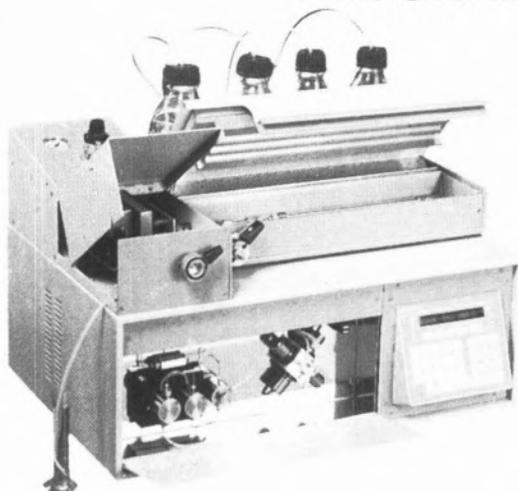


**KONIK «HEAD SPACE» ESTÁTICO.**

● **GAMA COMPLETA DE PERIFÉRICOS**

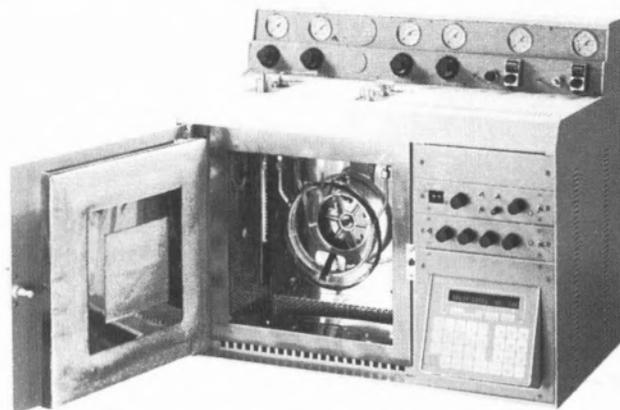
Detectores, tratamento de dados, acessórios e consumíveis.

## PROGRAMA DE CROMATOGRAFIA



**KONIK HPLC 500 B**

- **ELEVADAS PRESTAÇÕES**  
Bomba isenta de pulsações e reprodutibilidade de fluxo
- **CÂMARA DE AUTOLAVAGEM DE PISTÕES**  
Protecção adicional contra a precipitação salina da fase móvel
- **SISTEMA DE DESGASIFICAÇÃO**  
A solução definitiva para o problema de formação de bolhas no efluente
- **FORNO NA VERSÃO STANDARD**  
(Modelos de gradientes). Optimização e reprodutibilidade de análise
- **GRADIENTES QUATERNARIOS**  
O sistema mais versátil, potente e eficaz para formação de gradientes
- **SISTEMA DE PURGA E AUTO-FERRAGEM DA BOMBA**  
Economia de tempo e solventes
- **GAMA COMPLETA DE SISTEMAS DE INJEÇÃO**  
Standard, microbore, automático, biocompatível
- **CAPACIDADE DE PROGRAMAÇÃO**  
Todos os parâmetros, todos os métodos, em memória não-volátil



**KONIK HRGC 3000 C**

- **CONFIGURAÇÃO BICANAL**  
Configuração e controle independente para dois conjuntos injeção-coluna-deteção
- **FORNO DE ELEVADAS PRESTAÇÕES**  
Mínima inércia, máxima estabilidade térmica. Elevada velocidade de arrefecimento, mínimo tempo entre análises.
- **PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA**  
Cinco rampas de temperatura garantem a máxima resolução em cromatografia capilar
- **SISTEMAS DE INJEÇÃO**  
Optimizados para as distintas colunas e amostras: capilar multimodo, on-column, convencional, com loop de injeção, etc.
- **CONTROLE DE PURGA DE SEPTO**  
Injector capilar de pressão constante com purga de septo programada. Garantia de uma perfeita injeção
- **GAMA COMPLETA DE DETECTORES**  
Gerais, FID, TCD, Selectivos: ECD, NPD, FPD, HECD, MSD
- **PROGRAMAÇÃO**  
Por meio de um display alfanumérico. Armazenamento de métodos em memória alimentada por bateria
- **PROTECÇÃO**  
Programação de temperatura máxima de coluna com autodesconexão automática

**NÃO SE CONFORME COM MENOS!!**

**A MELHOR OPÇÃO EM GC!!**

### CENTROS KONIK DE FORMAÇÃO, SERVIÇO E VENDAS

#### EUROPA

Konik Instruments, S.A.  
Rua Conde Redondo, 13-A-CV  
1100 Lisboa (PORTUGAL)  
Tel. (01) 57 57 87  
Fax (01) 57 58 47

Konik Instruments, S.A.  
World Trade Center Porto  
Av. da Boavista 1277/81  
- Piso (-3)/CP3  
4100 Porto (PORTUGAL)  
Tel. (02) 606 88 55  
Fax (02) 600 21 35

Konik Instruments, S.A.  
Ctra. de Cerdanyola, 65-67  
08190 Sant Cugat del Vallès  
Barcelona (ESPAÑA)  
Tel. (93) 674 32 50  
Fax (93) 674 41 50

#### AMÉRICA

Konik Instruments S.A.  
6065 N.W. 167th St. BLDG B-20  
MIAMI-FLORIDA 33015  
(EUA)  
Tel. (305) 557-2212  
Fax (305) 556-4721

Konik Sudamericana, S.A.  
H. de la Quintana, 1450-1454  
1602 FLORIDA Buenos Aires  
(ARGENTINA)  
Tel. (1) 791 00 20 - 797 81 05  
Fax (1) 791 02 62

# Líquidos a Pressões Negativas

LUÍS PAULO N. REBELO<sup>1</sup>, ALEXANDER VAN HOOK<sup>2</sup>, YI JUN YE<sup>3</sup>

**Explica-se o conceito de pressão negativa e sua determinação experimental. Exemplificam-se ocorrências na natureza e métodos de obtenção e medida em laboratório. Apresenta-se uma breve revisão de estudos teóricos e experimentais efectuados em líquidos e soluções líquidas a pressões negativas e a contribuição destes trabalhos para a compreensão do comportamento termodinâmico deste estado físico da matéria.**

## INTRODUÇÃO

De entre as várias propriedades da matéria, a força de tensão não é usualmente referida em estudos do estado líquido. Pelo contrário, é um fenómeno bem familiar quando associado ao estado sólido.

O conjunto constituído por um cilindro e respectivo pistão, no interior do qual se encontra um líquido ocupando todo o volume disponível, constitui um sistema idealizado onde se pode testar a força de tensão máxima de um líquido. O cilindro está parcialmente ocupado com o líquido; o pistão encontra-se em contacto com a totalidade da superfície do fluido (Fig. 1a). À pressão interna normal do líquido, as moléculas que o constituem encontram-se a uma dada distância média de afastamento e mantêm-se juntas devido à atracção coesiva que exercem entre elas. O líquido é tensionado se o pistão for lentamente puxado para cima (Fig. 1b). Se o líquido aderir eficazmente à face inferior do pistão, então, à medida que o

pistão é puxado, o seu volume aumenta concomitantemente (em oposição às forças de coesão do fluido), em consequência do aumento do espaço entre as moléculas. Se o «puxão» exceder a pressão atmosférica, o líquido entrará num regime de pressão negativa. Quando atingir o limite da sua força de tensão, dar-se-á o seu colapso espontâneo (cavitação), separando-se numa fase líquida e numa fase gasosa, e ficando então sujeito à sua pressão de vapor (Fig. 1c).

Na situação de tensionamento representada esquematicamente na Fig. 1b, e dependendo das condições de temperatura e pressão a que o líquido está sujeito, este pode-se encontrar num estado de sobreaquecimento (metaestabilidade relativamente ao equilíbrio líquido+gás) sobrearrefecimento (metaestabilidade relativamente ao equilíbrio líquido+sólido), ou, *simultaneamente*, de sobreaquecimento e sobrearrefecimento (metaestabilidade relativamente ao equilíbrio sólido+gás ou ao ponto triplo s+l+g). Alan Hayward (1971) refere-se da seguinte forma a uma hipotética situação em que «moléculas pensantes» de um líquido que se encontram nesta última situação comentam o seu «estado»:

«Temporarily we're a bunch of schizophrenics. We're all desperately anxious both to freeze and to boil, even though we know very well that none of us can do both at once. It's a statistical certainty that, when the crunch comes, some of us will have to freeze and some of us will have to boil, while the rest of us stay liquid, before we're all at peace with ourselves again. But Old Father Chance will have to decide which of us does that».

O estudo das forças de tensão em líquidos e suas consequências está longe de ser de interesse estritamente acadé-

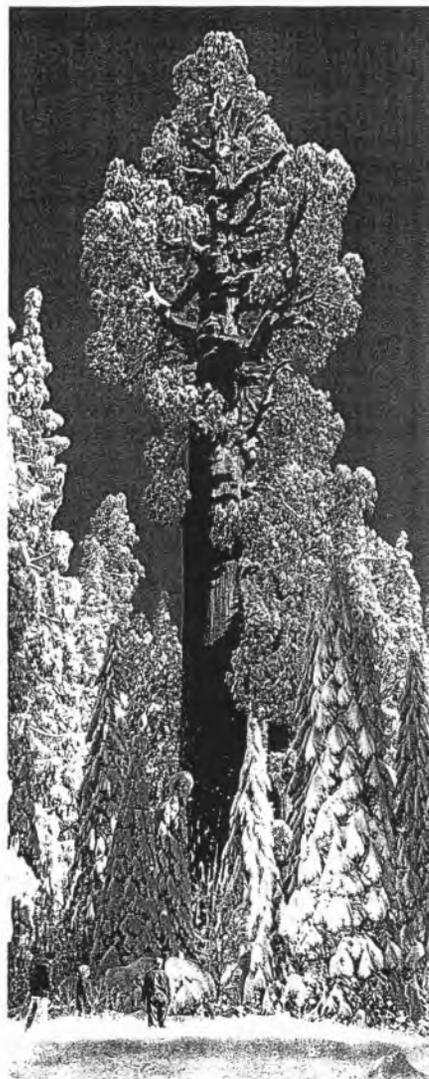
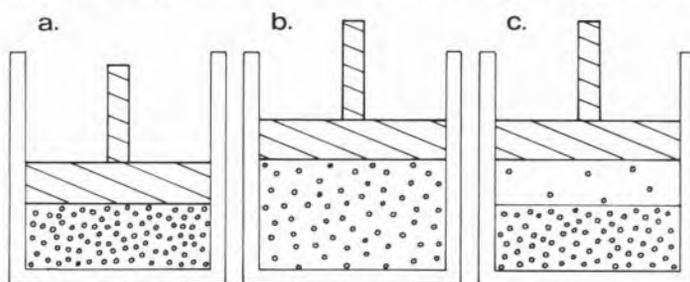


Fig. 2 — Sequoia gigante: em árvores deste tipo, que podem atingir alturas de mais de 100 m, a seiva é transportada a pressões negativas. Esta fotografia, tirada pelo fotógrafo Josef Muench, foi uma das 118 imagens escolhidas para serem enviadas nas Voyager 1 e 2.

Fig. 1 — Exemplificação do tensionamento de um líquido, usando o método do cilindro e correspondente pistão. (a): líquido à pressão atmosférica. (b): líquido tensionado (c): líquido à sua pressão de vapor, depois do colapso.



mico. Na natureza encontramos variados exemplos da sua importância em fenómenos que nos são bem familiares.

Pressões negativas desempenham um papel fundamental nas colunas capilares de seiva que transportam a água numa árvore desde as suas raízes até às folhas que se encontram no seu topo. Uma bomba de vácuo não consegue elevar uma coluna de água acima de aproximadamente 10 metros, correspondente a uma dife-

rença de pressão de 1 atm (~ 100 kPa). Muitas árvores podem apresentar uma altura muito superior a 10 metros (por exemplo as que se encontram nas florestas de sequoias gigantes da Califórnia — Fig. 2) e portanto a coluna de fluido que transporta a seiva encontra-se a uma pressão negativa. Há variadas evidências que mostram inequivocamente (Hayward (1971), Apfel (1972) e Heydt e Stendle (1991)) que a seiva nem é empurrada de baixo nem arrastada por qualquer espécie de acção peristáltica, mas é puxada a partir do topo. Em árvores deste porte atingem-se pressões negativas da ordem das -8 a -10 atm.

As propriedades coesivas da água permitem que sempre que uma molécula saia das folhas por transpiração, outra é imediatamente puxada das raízes para a substituir; ou seja, toda a coluna de água vai-se mover de um volume molecular.

Não parece ser a hidrostática de transporte da seiva que irá limitar a altura de crescimento de uma árvore (ao contrário do que há quatro séculos pensava Galileu). A árvore mais alta até hoje identificada foi encontrada nos anos 60 em Redwood Creek, Humboldt County, Califórnia, medindo a extraordinária altura de 367.8 pés (aprox. 120 m).

Nas árvores de mangue («mangrove tree»), a geração de pressões negativas parece ser a única explicação para a sua capacidade de crescer com as raízes imersas em água salgada. Aqui, as pressões negativas são produzidas para compensar a pressão osmótica, uma vez que a seiva destas árvores não contém sal dissolvido.

Tanto métodos de medida directa como indirecta mostram que se podem atingir pressões ainda mais negativas que as encontradas nas sequoias: árvores do deserto podem tensionar a seiva até algumas dezenas de atmosferas na sua luta desesperada para extrair as últimas gotas de humidade dos solos secos (Scholander et al (1965)).

Smith (1991), usando microtransdutores de pressão, demonstrou que no interior das ventosas dos polvos se produzem pressões inferiores a zero e da ordem de -1 atm, quando estas estão em contacto com superfícies molhadas. Por experiência própria, todos conhecemos que a eficiência das ventosas sintéticas aumenta consideravelmente se estas, ou a superfície em contacto com elas, fôr previamente molhada. Quando há líquido no interior das ventosas, este pode ser tensionado por um processo mecânico

semelhante ao do pistão, aumentando consequentemente a força de adesão.

Outro exemplo de produção de pressões negativas na natureza foi descoberto por Roedder (1967). Em certos minerais podem-se encontrar pequenas cavidades cheias de água e vapor de água. Ao dar-se a congelação da água nestas cavidades elimina-se o vapor de água (devido à expansão desta na transição líquido-sólido). Roedder verificou, ao contrário do que seria de esperar, que quando se dava a fusão parcial do gelo não havia lugar ao reaparecimento de fase vapor. De facto, a água na cavidade pode ser aquecida até 4 °C, criando uma pressão negativa estimada em cerca de -1000 atm. Usando o mesmo princípio para produzir pressões negativas Henderson e Speedy (1987a,b) determinaram a temperatura de fusão do gelo e a temperatura de densidade máxima da água a pressões negativas; Green et al. (1990) realizaram estudos de espectroscopia de Raman em alguns fluidos a pressões de -800 atm, enquanto Zheng et al. (1991) detêm o «record» mundial de tensionamento da água até -1400 atm.

Fenómenos a pressões negativas têm interessado outras áreas científicas, nomeadamente a cosmologia. Algumas

teorias de origem e evolução do estado zero do universo têm focado a existência de matéria em estados de descompressão, discutindo-se equações de estado cosmológicas e a sua capacidade de previsão de pressões negativas (Wolf (1992)).

A sequência idealizada e representada na Fig. 1a-c, embora ilustrativa quanto ao tensionamento de um líquido, não traduz a forma mais eficiente de obtenção de pressões negativas, uma vez que as fronteiras do recipiente que contém o fluido sob estudo são móveis. Aqui, a pressão negativa foi obtida por aumento de volume a temperatura aproximadamente constante. Isto favorece a desestabilização do sistema, levando-o a um colapso (cavitação) precoce. Ao contrário, se a substância sofrer tensão por variação de temperatura a volume aproximadamente constante — o que para a água pode ser obtido por liquefacção, aquecimento entre 0 e 4° (Fig. 3), ou por simples arrefecimento acima de 4 °C — podem-se gerar elevadas pressões negativas.

## PRODUÇÃO DE PRESSÕES NEGATIVAS REVISÃO HISTÓRICA

Há vários métodos que têm sido usados para tensionar um fluido (Hayward (1971), Apfel (1972), Trevena (1978, 1979), Kell (1983)). Donny (1846) demonstrou pela primeira vez, de uma forma inequívoca, a capacidade dos líquidos para sustentar uma nova condição metastável: a pressão negativa ou tensão hidrostática. Usou uma instalação semelhante à representada na Fig. 4a. Quando o longo tubo de vidro é cheio de líquido até à posição (A), este consegue ser mantido nesta posição pela acção da pressão atmosférica (ou alguma pressão superior imposta) sobre a superfície livre (B). À medida que a pressão absoluta em (B) é reduzida até um valor virtualmente nulo, o líquido que se encontra no longo tubo de vidro normalmente cai, de forma a que a sua superfície fique praticamente nivelada com (B). No entanto, se tiver havido o cuidado de previamente o desgasificar, ele permanecerá na posição (A) quando a pressão em (B) for reduzida até zero. Nestas condições a pressão em (A) é menor que zero, dependendo o seu valor da altura  $h_{A-B}$ :

(1)

$$p = -\rho g h_{A-B}$$

onde  $p$  é a densidade do fluido e  $g$  a ace-

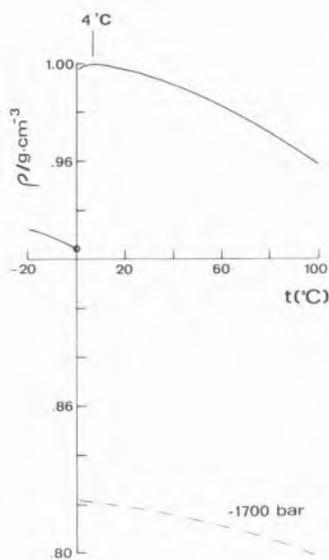


Fig. 3 — Densidade ( $\rho$ ) do  $H_2O$  em função da temperatura ( $t$ ). Linhas a cheio: condições de equilíbrio ortobáricas. Linha a tracejado: densidade da água líquida metaestável para uma pressão limite de -1700 bar (estimativa usando os dados de Henderson e Speedy (1987a, b)).

leração da gravidade. Reynolds (1877, 1880) repetiu esta experiência com mercúrio, tendo usado tubos com 2.5 m de altura e portanto obteve pressões da ordem de -3 atm. Esta foi provavelmente a mais elevada pressão negativa obtida pelo método manométrico.

No entanto, a constatação da capacidade de tensionar um líquido já tinha sido efectuada dois séculos antes por um dos mais famosos cientistas da época (Huygens (1672)). De qualquer modo, as descrições das suas experiências não foram levadas muito a sério. Dos seus manuscritos destacamos uma pequena passagem retirada do artigo de revisão histórica de Kell (1983):

«I communicated this experiment to the members of the Royal Society of England, who could not believe it at first... At last, when I was in England in 1663, the experiment was performed in my presence at a meeting of the Royal Society, and with the same success, although the tubes were four and five feet long. Mr. Boyle then attempted to perform it without the vacuum pump...».

Outras referências históricas podem ser encontradas em Trevena (1978, 1979).

Mais tarde, Marcellin Berthelot (1850) — o famoso químico-físico francês — usando um princípio diferente, imaginou um novo método de gerar pressões consideravelmente mais negativas. Usou um tubo cilíndrico de vidro o qual se encontrava inicialmente praticamente cheio de água, sendo posteriormente selado. Por aquecimento do tubo, a água expande, enchendo-o completamente a uma dada temperatura  $T_i$ ; mas quando esta é subsequentemente arrefecida, a adesão do líquido às paredes vai fazer com que o líquido contraia a uma menor velocidade do que a verificada na contracção do volume interno do tubo. Portanto, um aumento progressivo de tensão é aplicado ao líquido à medida que a temperatura é diminuída, até que, eventualmente, se verifica a sua ruptura a uma temperatura  $T_b$ .  $T_i$  e  $T_b$  são denominadas, respectivamente, as temperaturas de enchimento e de colapso. Imediatamente a seguir ao colapso, a pressão dentro do tubo passa a ser a pressão de vapor do líquido à temperatura  $T_b$ . Aquando do colapso do líquido verifica-se um perfeitamente audível «clic» metálico e um repentino aumento do volume externo do tubo devido ao aliviar da tensão do líquido nesse instante.

Berthelot estimou a obtenção de uma tensão máxima de cerca de -50 atm e que o volume da água tinha sido aumentado (relativamente ao volume ortobárico) em 0.4%.

Outro método onde se conseguem aplicar elevadas forças de tensão é o denominado método centrífugo. Na sua versão mais simples, um tubo selado e em forma de U em que um dos braços está cheio de fluido e o outro contém para além do líquido algum vapor, é posto a rodar em torno de um eixo perpendicular ao seu plano. Briggs (1950) usou uma versão melhorada deste método, tendo atingido uma pressão de -425 bar com mercúrio. Donoghue et al. (1951) relatam a obtenção de uma tensão máxima no benzeno de -157 atm.

Nos três métodos descritos anteriormente — denominados métodos estáticos — o líquido em estudo pode ficar sujeito a uma pressão negativa durante um tempo relativamente longo. Por outro lado, nos métodos dinâmicos, a tensão é aplicada para tempos da ordem do milissegundo. Provavelmente o melhor exemplo que nos é familiar diz respeito aos trabalhos com explosivos realizados debaixo de água. Aqui, um pulso de pressão vertical é inicialmente gerado e, ao reflectir à superfície, transforma-se num pulso de tensão. De forma idêntica, pode-se submeter o fluido a vibrações ultrasónicas de elevada energia, produzindo-se tensões de algumas dezenas de bar (Trevena (1976)).

#### VERSÕES DO MÉTODO DE BERTHELOT

Num tubo tipo Berthelot, e na ausência de vibrações, é possível manter um líquido sob tensão durante um tempo considerável; isto oferece a possibilidade de realizar outros estudos para além da tensão máxima de ruptura — em particular, determinar propriedades termodinâmicas do fluido na região de pressões negativas. É sob esta óptica que os estudos a pressões negativas parecem mais aliciantes, até porque a tensão máxima de ruptura intrínseca ao fluido não é usualmente acessível do ponto de vista experimental. Era esta já, aliás, a visão de Berthelot ao dizer que a tensão correspondente à temperatura de ruptura,  $T_b$ , era uma medida da adesão (e portanto da tensão interfacial) entre o líquido e o sólido em contacto com ele — e que é usualmente inferior à tensão máxima de ruptura intrínseca do mesmo.

Uma discussão detalhada do méto-

do de Berthelot só aparece cerca de 100 anos depois do seu trabalho pioneiro, em três artigos, de Temperley e Chambers (1946) e Temperley (1946, 1947). Os primeiros dos autores mostraram que a temperatura de ruptura era obtida de uma forma reprodutível e independentemente da velocidade de arrefecimento, mas dependente do sólido em contacto com o líquido. Provaram-no de uma forma convincente ao introduzirem pequenos pedaços de aço dentro dos tubos de vidro que continham o líquido em estudo, e verificando que a tensão média de ruptura era agora de -12 atm, em vez das -32 atm obtidas quando os tubos só continham água. Verificaram que a fractura do líquido se manifestava inicialmente em todos os casos pela formação de uma nuvem constituída por pequeníssimas bolhas e que no caso dos tubos contendo pequenos pedaços de aço essa nuvem formava-se invariavelmente à sua superfície. Obviamente a ligação mais fraca do sistema era a da adesão entre a água e o aço e não a da adesão entre a água e o vidro; menos ainda a proveniente das forças de coesão que se manifestam no seio do líquido. Rees e Trevena (1964) confirmaram os resultados de Berthelot tendo usado tubos de aço inox.

Os métodos mais modernos de medida directa da pressão negativa a que está sujeito um líquido, resultam de meros acoplamentos entre o simples tubo de Berthelot e os modernos equipamentos de medida de pressão, em particular instrumentos que são considerados padrões secundários: manómetros diferenciais de capacitância e manómetros de tubo (de quartzo ou aço) de enrolamento helicoidal do tipo Bourdon.

No primeiro grupo situam-se, por exemplo, os dispositivos usados nos trabalhos de Richards e Trevena (1976). O deslocamento de um diafragma metálico que separa o fluido em estudo de um fluido de referência a uma dada pressão ou do vácuo, traduz-se numa razão de capacitâncias entre dois condensadores que é proporcional à diferença de pressão a que está sujeito o diafragma (Fig. 4b). Este método permite a observação directa das variações de pressão (desde o regime positivo até ao negativo) e a posterior monitorização da pressão de vapor do líquido depois da sua ruptura. Desta forma, os autores obtiveram uma família de isocórias —  $(p, T)_v$  — para a água até tensões da ordem de -40 atm.

No segundo grupo, estão as célu

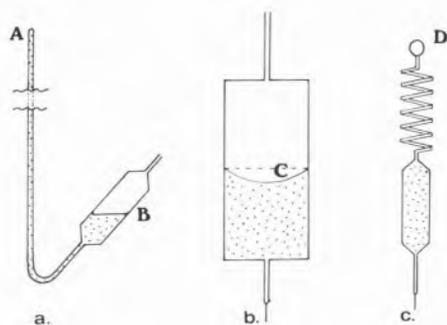


Fig. 4 — Representação esquemática dos principais métodos de medida de pressão negativa. (a): manométrico (A e B representam os níveis de líquido em cada um dos ramos do manómetro); (b): diferencial de capacitância (C representa o diafragma) — linha a cheio (diafragma deformado); linha a tracejado (diafragma equilibrado). (c): tipo Bourdon (D representa o espelho colocado no fim do enrolamento).

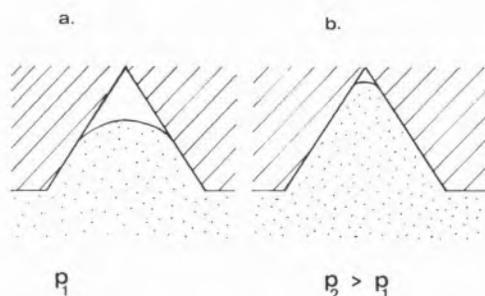


Fig. 5 — Estabilização de uma bolha de gás em contacto com uma superfície sólida hidrofóbica (tracejado) e com uma amostra líquida aquosa (ponteados). (a): pressão  $p_1$ ; (b): pressão  $p_2 > p_1$ .

las usadas nos recentes trabalhos de Henderson e Speedy (1980, 1987a,b). A pressão do líquido é proporcional ao ângulo de deflexão que sofre um feixe de luz incidente num espelho montado no fim de um enrolamento de um tubo contendo o fluido em estudo (Fig. 4c) Esta técnica é uma versão melhorada do método originalmente idealizado por Meyer (1911). Os autores estudaram diversas propriedades de fases da  $H_2O$

e  $D_2O$  com incursões profundas na região das pressões negativas (-250 bar). Para tal, em cada ensaio independente, a água foi previamente pressurizada (positivamente) e só posteriormente tensionada. Verificaram que, quanto maior fosse o valor da pressão positiva atingida, maior ia ser o valor da tensão de ruptura do conjunto. As razões para esta ocorrência serão explicadas na secção seguinte.

### O PROBLEMA DA NUCLEAÇÃO

A maior dificuldade associada aos estudos de tensão advém do aparecimento de fenómenos de cavitação que ocorrem quando aquela atinge um determinado valor crítico. E esta tensão crítica não é usualmente reproduzível. A nucleação pode ocorrer homoganeamente, a partir de flutuações espontâneas da densidade local do líquido ou, heterogeneamente, à superfície do sólido em contacto com a amostra. É esta última a responsável pela irreprodutibilidade verificada nas medidas. Uma pesquisa aos resultados obtidos por diferentes investigadores revela valores que podem diferir entre si por factores da ordem de 100. Isto reflecte simultaneamente a dificuldade em tensionar um líquido e, também a dificuldade em medir a sua tensão máxima de ruptura.

O processo de nucleação, que está na base do aparecimento da cavitação, é presumivelmente idêntico ao que ocorre em outros dois estados de metaestabilidade em líquidos: líquidos sobreaquecidos e líquidos sobresaturados com gás dissolvido. Por exemplo, micronúcleos gasosos podem-se facilmente alojar e serem termodinamicamente estabilizados em fissura hidrofóbicas existentes nas paredes do recipiente que contém o líquido ou, em partículas suspensas de contaminantes sólidos existentes no seu seio (nucleação heterogénea). A natureza hidrofóbica da superfície originará a formação de um menisco convexo (Fig. 5a) e portanto a tensão superficial que se exerce na interfase líqui-

do-gás tenderá a dilatar o núcleo gasoso.

Consequentemente, medidas de tensionamento em líquidos podem depender fortemente da forma como a amostra foi previamente preparada, assim como do estado e natureza da superfície do contentor (Ohde et al. (1992)). Por forma a estudar a minimização destes factores, Apfel (1972) realizou experiências em que as amostras foram cuidadosamente filtradas e «aprisionadas», não num contentor sólido, mas num segundo líquido «hospedeiro» imiscível com o primeiro, criando assim uma superfície de separação «suave». Desta forma, mediu os limites de sobreaquecimento de diversos hidrocarbonetos contidos em ácido sulfúrico concentrado, obtendo resultados razoavelmente concordantes entre si. Alternativamente, as potenciais zonas de cavitação podem ser eliminadas por aplicação de uma pressão elevada durante um certo período de tempo (Fig. 5b). Este é o método mais aliciente para a obtenção de metaestabilidade a pressões negativas. A pressurização do líquido vai forçar ao deslocamento da interfase líquido-gás para o interior da fissura do sólido, promovendo a difusão lenta do gás que lá se encontra e a sua posterior dissolução no líquido. Hayward (1970) verificou que micronúcleos de gás são facilmente estabilizados em água, mas são praticamente inexistentes em líquidos orgânicos. Neste últimos, é comparativamente mais fácil atingir um regime de pressão negativa.

### ESTIMATIVA TEÓRICA DA TENSÃO DE RUPTURA INTRÍNSECA. METAESTABILIDADE E A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Os fenómenos associados à capacidade dos líquidos serem tensionados quase caiu no esquecimento desde os trabalhos pioneiros de Huygens até ao final do século passado, uma vez que não havia uma compreensão teórica para a sua ocorrência. O renascer do interesse por esta área só surge assim depois de 1873 com o aparecimento da equação de van der Waals, que mostrava que podiam existir zonas de metaestabilidade e limites termodinâmicos para a sua ocorrência.

Assim, embora havendo variadas formas de abordagem teórica possível para a estimativa da tensão de ruptura intrínseca de um líquido, optámos aqui pelo uso de equações de estado, em particular a equação de van der Waals:

$$(p + a/V^2)(V-b) = RT \quad (2)$$

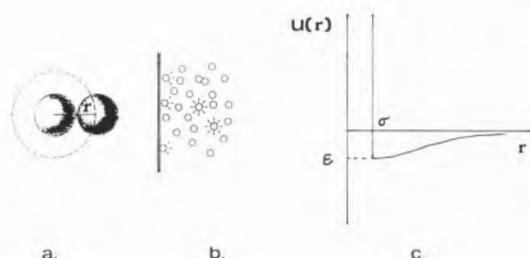


Fig. 6 — Pressupostos da equação de van der Waals. (a): distância mínima de aproximação entre duas «esferas rígidas» (a zona limitada pela linha a tracejado representa o «volume de exclusão»). (b): interações atractivas sentidas por moléculas no interior da amostra e na interfase com uma superfície sólida. (c): função energia potencial intermolecular  $u(r)$  —  $r$  representa a distância entre os centros moleculares;  $\sigma$  a distância mínima de aproximação e  $\epsilon$  o mínimo no fosso do potencial.

Tem a vantagem de ser o mais simples exemplo de uma equação de estado cúbica no volume, ou seja, faz uso da mais baixa ordem capaz de representar (aproximadamente) tanto o comportamento do estado gasoso como do líquido. O que perdemos em exactidão, ganhamos em simplicidade e em clareza na exposição. Tem ainda a vantagem adicional de estar bem fundamentada em simples, mas bem elucidativos, argumentos à escala molecular. O potencial intermolecular de par,  $u(r)$  que lhe está associado, é basicamente um potencial isotrópico, tipo «esferas rígidas» ( $u(r) = \infty$  para  $r = \sigma$ , em que  $\sigma$  é a distância mínima de aproximação entre os centros das «esferas») na parte repulsiva e moderadamente atractivo na zona atractiva (Fig. 6). O parâmetro  $b$  é o denominado «volume de exclusão» (Fig. 6a),  $b = 2/3\pi N_A \sigma^3$ , e  $a$  uma medida da intensidade das forças atractivas e portanto do valor do mínimo da energia potencial  $\epsilon$ .

A Fig. 7 mostra, esquematicamente, o andamento típico de uma família de isotérmicas que se obtém usando uma equação cúbica tipo van der Waals. Para temperaturas inferiores à temperatura crítica,  $T_c$ , as curvas  $p(V)$  apresentam a conhecida forma em «s», que denota o aparecimento da heterogeneidade no sistema, ou seja, o equilíbrio líquido-gás. A equação de van der Waals por si só não permite definir a linha representativa do equilíbrio líquido-gás (e portanto as pressões de vapor), a menos que se utilize o critério auxiliar de Maxwell (1875): se uma substância sofrer um ciclo isotérmico reversível 5-4-3-2-1-5, o trabalho termodinâmico realizado é nulo e, portanto, a área (543) = (321). Fica assim definida a linha de equilíbrio de coexistência de fases, ou linha binodal B. Esta linha não pode ter existência física a pressões negativas, uma vez que um gás não pode ser tensionado.

Rearranjando a eq. (2) obtém-se facilmente:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{1}{V-b} \left( RT - a \frac{V-b}{V^2} \right) \quad (3)$$

e verifica-se que  $p = 0$  quando  $a(V-b)/V^2 = RT$ . O primeiro membro desta equação apresenta o valor máximo  $a/4b$  quando  $V=2b$ , e é nulo para  $V=b$ . Fica assim definido o intervalo de temperaturas absolutas e o correspondente intervalo de volumes molares do regime de pressões

negativas de um líquido de van der Waals:

$$0 < T < a/4bR = \frac{27}{32} T_c \quad (4)$$

$$b < V < 2b = \frac{2}{3} V_c$$

sendo  $T_c$  e  $V_c$  a temperatura e volume críticos, respectivamente.

A diferenciação da eq. (3) mostra que  $p$  tem um valor máximo ou mínimo para todo o valor de  $V$  que faça com que  $2a(V-b)^2/V^3 = RT$ . O conjunto destes máximos e mínimos ( $(dp/dV)_T = -(\delta^2 A/\delta V^2)_T = 0$ ) vai definir as curvas espinodais S e S', respectivamente, e portanto os limites de metaestabilidade. As porções das isotérmicas onde  $(dp/dV)_T > 0$  não podem ter existência física (por exemplo a zona (432)), mas aquelas situadas entre a curva binodal, B, e as espinodais S ou S', têm-no — são regiões de metaestabilidade onde  $(dp/dV)_T < 0$  (por exemplo a linha (54)).

Na vizinhança dos mínimos e máximos, o coeficiente de compressibilidade isotérmico,  $\beta_T = -1/V (dV/dp)_T$ , diverge para um valor infinito e nas porções das isotérmicas onde  $(dp/dV)_T > 0$ ,  $\beta_T$  seria negativo.

Portanto, para temperaturas inferiores a  $(a/4bR)$  o líquido de van der Waals pode ser tensionado a uma pressão negativa e o maior valor dessa tensão é obtido para  $V=b$  ( $T = 0$  K):  $p_{\max} = -a/b^2 = -27p_c$ . A Fig. 7 mostra o ponto onde se pode dar essa tensão máxima para uma dada temperatura intermédia (ponto M). Se o líquido fosse forçado a sofrer uma tensão próxima à correspondente ao ponto M, dar-se-ia o seu colapso espontâneo (nucleação homogénea) e a pressão subiria concomitantemente para a sua pressão de vapor,  $p_v(T_4)$ .

Esta nucleação homogénea no seio do líquido dar-se-á sempre a uma tensão ligeiramente inferior à correspondente ao ponto M, pois as variações locais de densidade no líquido, provocam o aparecimento de microbolhas gasosas, que aumentam consideravelmente em número e tamanho junto à linha limite de metaestabilidade.

Nas porções das curvas tipo (54), o potencial termodinâmico (ou energia de Gibbs) a elas associado é ainda um mínimo relativamente a pequenas alterações do volume, mas já não é um mínimo absoluto.

O uso de equação de van der Waals como ferramenta para a interpre-

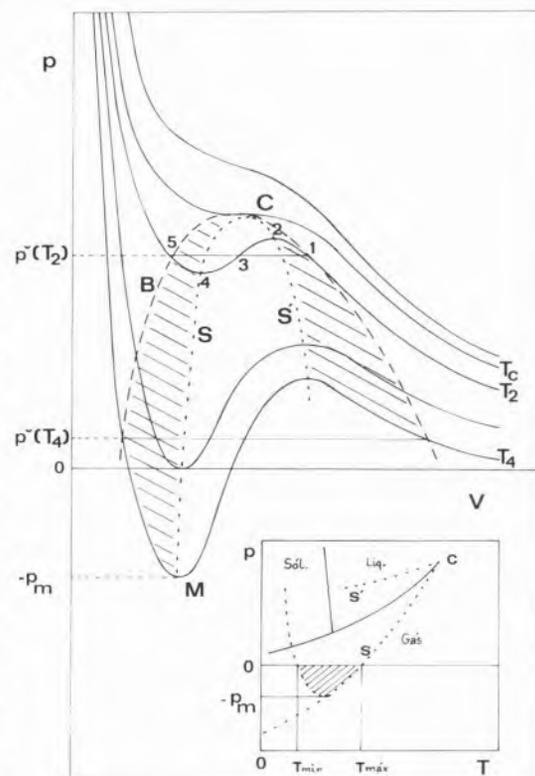


Fig. 7 — Isotérmicas tipo van der Waals projectadas no plano  $p, V$  para uma substância pura e projecção no plano  $p, T$  do diagrama de fases em condições de equilíbrio (linhas a cheio) e dos limites de metaestabilidade do líquido (linhas a pontilhado). C: ponto crítico; B: linha de equilíbrio (binodal). S e S': linhas do limite de metaestabilidade (espinodais). M: pressão negativa máxima de tensionamento do líquido para a temperatura  $T_4$  (ver texto).

tação teórica de experiências em líquidos a pressões negativas é obviamente questionável. Para além das conhecidas insuficiências desta equação para a correcta modelação do comportamento dos líquidos, esta assume a inexistência de forças atractivas entre as moléculas do fluido e as paredes do recipiente que o contém (Fig. 6b); a única força que é contabilizada nesta interfase, é simplesmente a resultante dos choques das moléculas que atingem a superfície. Na ausência de qualquer força de adesão entre o líquido e a parede, não é fisicamente concebível uma pressão externa negativa. A realidade da existência de pressões negativas é no entanto experimentalmente demonstrável e está portanto fora de causa questioná-la.

Com um interesse pelo menos qualitativo, apresentam-se na tabela 1, resultados para a tensão máxima teórica ( $-a/b^2$ ) e temperatura máxima crítica

**Tabela 1. Parâmetros  $a$  e  $b$  da equação de van der Waals, tensão teórica máxima,  $p_{\max}$ , e temperatura máxima crítica de tensão,  $T_{\max}$ , para cinco substâncias seleccionadas**

Líquido	$a$ (l <sup>2</sup> atm / mol <sup>2</sup> )	$b$ (l / mol)	$P_{\max}$ / atm	$T_{\max}$ / K
He	0.0341	0.0237	-60.7	4.4
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391	-909	108
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427	-1968	256
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305	-5869	545
Hg	8.09	0.017	-28000	1450.

de tensão ( $a/4bR$ ) para uma série de fluidos de van der Waals.

Ao aumento do parâmetro atractivo  $a$ , corresponde um aumento (aproximadamente) exponencial da tensão máxima de ruptura do líquido. Este resultado era qualitativamente esperado, visto a pressão ser a derivada parcial da energia de Helmholtz em ordem ao volume a temperatura constante e, a energia ser, por sua vez, proporcional ao integral duma função exponencial do potencial intermolecular; por outro lado,  $p_{\max}$  é pouco sensível a  $b$ .

À medida que se caminha no sentido de uma maior simplicidade molecular, desce-se na temperatura crítica a partir da qual se pode observar o aparecimento de uma pressão negativa.

Os valores de  $p_{\max}$  e  $T_{\max}$  apresentados na tabela 1., devem ser interpretados como meros indicativos das áreas máximas, numa superfície  $p, T$ , onde se pode encontrar, para cada tipo de substância, um regime de pressão negativa. Servem portanto para definir as «balizas» das condições experimentais em que se podem realizar estudos termodinâmicos em líquidos tensionados, assunto que se abordará na secção seguinte. Na prática, estas «balizas» estão substancialmente reduzidas, não só devido às dificuldades de índole experimental já mencionadas (impurezas e adesão do líquido às paredes), mas também devido à controvérsia em torno da temperatura mínima de tensionamento de um líquido (Fig. 7). A projecção na superfície  $p, T$  do diagrama de fases de uma substância pura representada na Fig. 7, mostra duas situações limites possíveis para o andamento da curva espinodal,  $S$ . Esta, tanto se poderia estender até uma vizinhança perto de 0 K (fluido de van der Waals) como pode mudar o seu declive em torno do ponto triplo, mergulhando na zona de fase sólida (Speedy (1982a,b)). Nesta última situação  $T_{\min}$  será substancialmente

superior a 0 K. Este ponto é ainda hoje objecto de estudos experimentais e teóricos (Sorensen (1992)), numa tentativa da sua completa clarificação.

### TERMODINÂMICA A PRESSÕES NEGATIVAS. CURVAS ESPINODAIS

A maioria dos trabalhos referidos anteriormente sobre o tensionamento de líquidos, abordam a determinação da tensão máxima que uma amostra pode sustentar antes da cavitarem. Devido à dificuldade em manter amostras sob tensão, não há muitos trabalhos sobre medidas de propriedades físicas em líquidos tensionados. De entre estes, a grande maioria diz respeito à água.

A interpretação, ao nível microscópico, das propriedades singulares da água, tem sido um contínuo desafio para químicos e físicos. Trabalhos realizados, fundamentalmente durante a segunda metade deste século, têm permitido um avanço significativo neste campo. A água expande por congelação; apresenta um máximo de densidade (Fig. 3) no estado líquido — uma «antecipação» da fase sólida — (somente em parceria com o SiO<sub>2</sub>); a sua viscosidade diminui com o aumento de pressão a temperaturas baixas e apresenta calores específicos, constante dieléctrica, ponto de fusão e ponto de ebulição anormalmente elevados.

É a parte repulsiva da função energia potencial que determina a estrutura e, portanto, em grande medida explica as propriedades macroscópicas da maioria dos líquidos em condições  $p, V, T$  usuais. Por exemplo, a entropia configuracional,  $S_{\text{conf}}$  de um fluido de van der Waals é dada por (Rebello (1989)):

$$S_{\text{conf}} = R \int_{-\infty}^V dV / (V-b) \quad (5)$$

ou seja, é independente do parâmetro

atractivo  $a$ .

No entanto, na água, como noutros fluidos associados, as forças de coesão atractivas passam a desempenhar um papel primordial. Principalmente a pressões negativas, é a parte atractiva da energia potencial que domina o comportamento do fluido, uma vez que este está a ser tensionado em oposição às forças de coesão. Neste sentido Eberhart (1976) propôs uma alteração na parte atractiva da equação de van der Waals, tendo mostrado a superioridade da sua equação na previsão do comportamento  $p, V, T$  de uma série de alcanos, alcoóis e água tensionados. O estudo das propriedades físicas de fluidos tensionados possibilita portanto uma melhor compreensão das interacções moleculares, em particular das atractivas, as quais são as menos bem conhecidas.

Levantam-se no entanto problemas paralelos, como este de saber com que legitimidade se podem considerar ainda válidos na região das pressões negativas os valores de « $a$ » e « $b$ » (fundamentalmente de « $a$ ») que foram obtidos a pressões positivas, onde as forças repulsivas eram as dominantes. Aqui, os parâmetros « $a$ » e « $b$ » devem ser entendidos como quaisquer parâmetros moleculares de qualquer teoria que esteja a ser usada para modelar o estado líquido.

Em líquidos sob tensão, é de prever que o parâmetro « $a$ » venha alterado relativamente ao obtido por ajuste em condições «normais», possibilitando assim uma melhor compreensão da natureza das atracções moleculares no estado líquido.

Só na década de 60 começaram a surgir trabalhos científicos questionando o comportamento dos líquidos sob tensão. Hayward (1964) mediu coeficientes de compressibilidade isotérmicos de alguns óleos a pressões negativas. Speedy e Angel (1976) mostraram que toda uma vasta variedade de propriedades da água apresentavam uma marcada divergência à medida que a temperatura decrescia no regime de líquido sobrefrefecido. De forma algo surpreendente, todas as propriedades estudadas divergem para temperaturas próximas dos -45 °C ( $p = 1$  atm). Este comportamento tem sido interpretado (Speedy (1982a,b)) como uma antecipação ao aparecimento dum limite espinodal (a partir do qual o sistema é totalmente instável mecanicamente —  $dV/dp = \infty$ ). Consequentemente, Speedy propôs («conjectura do limite de estabilidade»)

que teria de se verificar uma reentrada da curva espinodal (S) para dentro da zona de metaestabilidade líquido-sólido, ao contrário do comportamento de um líquido ideal de van der Waals, onde a curva S se prolonga até ao zero absoluto (Fig. 7b e Fig. 8).

Muito recentemente, Poole et al. (1992) simularam por métodos de dinâmica molecular, o comportamento da água tensionada. A vantagem consiste em poderem-se explorar profundamente os regimes de metaestabilidade sem as limitações reais dos fenómenos de nucleação precoce líquido-sólido e/ou líquido-gás. A desvantagem óbvia consiste em ter de se admitir que o modelo computacional representa correctamente o comportamento da água real. Os autores concluíram que a sua «água computacional» não apresenta espinodal líquido-sólido e que o comportamento anómalo desta no regime de sobrearrefecimento se deve a uma nova transição de segunda ordem: o aparecimento de um ponto crítico entre as duas formas amorfas do gelo (as fases de elevada e baixa densidade). Embora, tal como a espinodal, este ponto crítico não seja acessível experimentalmente, as flutuações a ele associadas influenciam os estados metaestáveis na sua vizinhança.

A água parece ser a única substância em que se fala da possibilidade de aparecimento de um ponto crítico entre duas fases sólidas. Esta possibilidade parece ser plausível devido à baixa simetria destas duas fases amorfas (Sorensen (1992)).

Henderson e Speedy (1987a) determinaram experimentalmente a temperatura de densidade máxima (TDM) da água líquida até pressões de -250 bar (que corresponde somente a uma expansão volumétrica de 2%), com e sem substituição isotópica ( $H_2O$ ,  $D_2O$  e  $HDO$ ). Usaram o princípio do tubo de Berthelot ligado a um capilar enrolado helicoidalmente e quantidades de água da ordem dos  $10^{-3}$  g. A esta temperatura singular, o coeficiente de expansão térmica é zero,  $\alpha = 1/V(dV/dT)_p = 0$ , sendo  $\alpha > 0$  para  $T > TDM$  e  $\alpha < 0$  para  $T < TDM$  (Fig. 8). Valores negativos de coeficientes de expansão térmica só são conhecidos para  $H_2O$  e  $SiO_2$ . À pressão atmosférica, estas temperaturas estão bem determinadas para a água (3.99 °C — Fig. 3) e água pesada (11.19 °C). Para todas as três formas isotopoméricas da água verificou-se que a TDM aumenta de uma forma quase linear com a diminuição de

pressão. Por exemplo, à pressão de -250 bar  $TDM = 8.5$  e  $15.0$  °C, para a água líquida ( $H_2O$ ) e água pesada ( $D_2O$ ) líquida, respectivamente.

Consequentemente, prevê-se que a viscosidade da água aumente à medida que o líquido é tensionado a pressões cada vez mais negativas — ao contrário dos outros líquidos, onde a viscosidade aumenta por aumento da pressão — uma consequência da TDM aumentar por diminuição de pressão.

O andamento da curva  $TDM = f(T)$  extrapolada para pressões ainda mais negativas, mostra inequivocamente que se irá dar uma intersecção entre esta e a curva espinodal S (Fig. 8). Mas, neste ponto, a derivada da curva espinodal em ordem à temperatura tem de ser nula,  $(dp_s/dT)_v = 0$ , pois na espinodal, por definição,  $(dp_s/dV)_T = 0$  e na TDM, por definição,  $(dV_s/dT)_p = 0$ . Fica então não só definida a pressão negativa máxima a que a água pode ser tensionada, mas também são reforçados os argumentos a favor da especulação de Speedy de que a espinodal vai curvar para reentrar na zona sólida: a temperaturas superiores a esta intersecção tem-se  $(dp_s/dT)_v > 0$ ; no ponto de intersecção a derivada é nula e, presumivelmente, passa a ter um declive negativo para temperaturas inferiores. Este ponto foi estimado por extrapolação dos dados experimentais:  $(p_s, T)_{min} = (-1500 \pm 200 \text{ bar}, 40 \text{ °C})$ . A reentrada da espinodal na zona sólida é reforçada pela divergência das propriedades da água a -45 °C e 1 atm, de que falámos anteriormente, mas em 1971 T.J. Hayward ainda se referia à aparente contradição existente na diminuição da tensão máxima por diminuição da temperatura (entre 5 e 0 °C), facto totalmente inexplicável ainda há vinte anos atrás.

Em extraordinária concordância com estas previsões, Zheng et al. (1991) obtiveram pressões negativas para a água nunca anteriormente atingidas e verificaram que a tensão experimental máxima que a água podia sustentar se situava nos -1400 bar para uma temperatura de 42 °C. Usaram quantidades de cerca de  $10^{-9}$  g para minimizar a probabilidade de nucleação.

Relembrando, por exemplo, que a compressibilidade isotérmica,  $\beta_T = -1/V(dV/dp)_T$ , apresenta para a água um valor mínimo a 46 °C (à pressão atmosférica), é-se imediatamente tentado a inferir que as singularidades no compor-

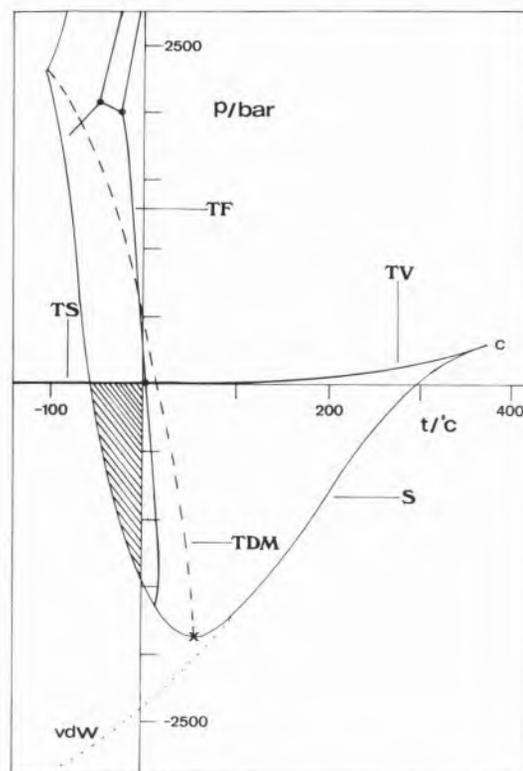


Fig. 8 — Diagrama de fases para a água. TF: linha de fusão sólido I — líquido (notar a previsão de mudança do sinal do declive a pressões negativas); TS: linha de sublimação; TV: linha de vaporização; S: limite de metaestabilidade do líquido ( $\beta_T = \infty$ ) — para pressões superiores  $\beta_T > 0$  e para pressões inferiores fica definida a região de instabilidade mecânica. TDM: linha de densidade máxima líquida ( $\alpha_p = 0$ ) — para temperaturas superiores  $\alpha_p > 0$  e para temperaturas inferiores  $\alpha_p < 0$ . (x): tensão máxima aplicável à água líquida. (.) : pontos tripos. (c): ponto crítico. A região a tracejado representa o regime de dupla metaestabilidade e a curva a pontilhado uma representação qualitativa do limite de metaestabilidade previsto para um fluido de van der Waals.

tamento das grandezas termodinâmicas que ocorrem nestes regimes metaestáveis, perto do limite espinodal, são reflectidas nas propriedades do fluido de equilíbrio.

Uma análise cuidada à Fig. 8 permite-nos ainda compreender que para produzir uma situação simultânea de sobrearrefecimento-arrefecimento será necessário tensionar o líquido até à região de pressões negativas e, cuidadosamente, arrefecê-lo abaixo da sua temperatura de fusão (região traçada na Fig. 8).

No mesmo ano, mas num artigo independente, Henderson e Speedy (1987b) determinaram o locus da temperatura de fusão da água para o  $H_2O$  e  $D_2O$ , também até cerca de -250 bar (Fig. 8). A singularidade do conhecido declive negativo para a pressão de fusão em

função da temperatura (que se mantém em condições de tensionamento), permite que se forme gelo a temperaturas superiores a 0 °C (até  $t = + 6.5$  °C) se a pressão for inferior a zero. Estes estudos permitem também concluir que a interfase, entre formas condensadas de uma mesma substância, pode suportar tensões da mesma ordem de grandeza que o fluido homogêneo. Usando uma equação de estado simples (Speedy (1982a)), e os valores de  $p(T_i)$  obtidos até -250 bar, os autores estimaram que a -1500 bar  $\Delta V = 0$  (e portanto  $dp/dT = \infty$ ); se o fluido puder sustentar ainda maiores pressões negativas, a água líquida metaestável deve tornar-se menos densa que o gelo metaestável, com o qual está em (meta)equilíbrio. Obviamente que esta conclusão só tem realidade física, se for verdade que o limite de metaestabilidade do gelo se situa a maiores valores de pressão negativa que o correspondente limite do líquido.

Solis e Navarro (1992) determinaram valores de velocidade do som para os dois isótopos do Hélio até ao limite experimental de metaestabilidade ( $p = -9$  e  $-3$  atm para o  $^4\text{He}$  e  $^3\text{He}$ , respectivamente). Neste limite, a velocidade do som tende para zero.

Green et al. (1990), usando o mesmo método que Zheng et al. (1991) — aprisionamento de inclusões microscó-

picas de água em interstícios de cristais de quartzo — realizaram estudos espectroscópicos (Raman) sobre as frequências dos modos vibracionais internos,  $\nu_i$ , até cerca de -1000 atm. Demonstraram que a correspondente tensão volumétrica (cerca de 7% em volume) tem um fraco efeito nas características do espectro; ou seja, a denominada constante de Grüneisen,  $\gamma_i = d \ln \nu_i / d \ln V$ , tem um valor baixo (negativo) e idêntico ao obtido a pressões positivas. Este resultado era esperado (Rebello (1989) e Calado et al. (1993)), prevendo-se, ao contrário, que os estudos sobre as propriedades físico-químicas de líquidos em regimes de pressão-temperatura dominados pela componente atractiva do potencial intermolecular, mostrem um muito maior efeito sobre propriedades como sejam os modos vibracionais de baixa frequência (constantes de Grüneisen externas correspondentes a frequências das translações e rotações impedidas) ou a compressibilidade.

Decomposições espinodais a pressões negativas foram por nós mesmos observadas em soluções de (acetona + poliestireno) (Rebello e Van Hook (1993a), quando se estudavam os efeitos de substituição H-D e de pressão sobre os diagramas de separação de fases destas soluções, numa célula que não estava projectada para se obterem estes regimes (Szydowski, Rebello e Van Hook (1992)). Mesmo assim detectaram-se pressões de cerca de -10 bar, mas sendo mais fácil o tensionamento das soluções que o do solvente puro: por um lado, a elevada dimensão das cadeias poliméricas favorece o aparecimento de micronúcleos gasosos durante o processo de dissolução, mas, por outro, as soluções poliméricas apresentam maiores valores de viscosidade que o solvente puro, e é certamente este último efeito que prevalece.

O estudo da separação de fases em regime de pressões negativas nestas soluções, é de especial interesse, pois

para muitas das soluções estudadas ou a estudar, verifica-se a ocorrência de um ponto hiper crítico da solução tensionada. Neste ponto (Fig. 10), onde a derivada  $dT/dp$  da transição de fases é infinita, verificam-se grandes distorções no diagrama de fases e valores anormalmente elevados para os desvios da temperatura de separação de fases por substituição isotópica (Rebello e Van Hook (1993b)).

Na Fig. 9, está representado um esquema típico da termodinâmica de separação de fases tipo UCST/LCST (\*) que ocorre nestes sistemas. Detectam-se duas zonas de miscibilidade parcial, uma a baixas temperaturas (UCST) e a outra a temperaturas mais elevadas (LCST). O paralelismo dos critérios termodinâmicos de estabilidade/instabilidade entre componentes puros (Fig. 7) e misturas (Fig. 9), torna-se evidente: nos primeiros, a coexistência de fases é obtida pela igualdade das energias de Gibbs (G), enquanto nas misturas é a igualdade dos potenciais químicos ( $\mu_i$ ) de cada espécie  $i$  que define o equilíbrio (pontos A, D, E e H). O limite de metaestabilidade, ou curva espinodal, é definido para os componentes puros como  $(\delta^2 A / \delta V^2)_T = - (dp / dV)_T = 0$  e para soluções como  $(\delta^2 G_m / \delta x_2^2)_{T,p} = 0$  (pontos B, C, F e G). Finalmente, o ponto crítico é dado por:

$$(\delta^2 A / \delta V^2)_T = - (dp/dV)_T = 0;$$

$$(\delta^3 A / \delta V^3)_T = - (d^2 p / dV^2)_T = 0$$

para substâncias puras, tendo o seu paralelo para misturas:

$$(\delta^2 G_m / \delta x_2^2)_{T,p} = 0;$$

$$(\delta^3 G_m / \delta x_2^3)_{T,p} = 0$$

Neste ponto, as curvas bidonais e espinodais são coincidentes, aparecendo às temperaturas críticas  $T_{cU}$  e  $T_{cL}$ , respectivamente para a transição UCST e LCST.

Um aumento de pressão aumenta a capacidade de dissolução do solvente, afastando as curvas UCST e LCST uma da outra; uma diminuição de pressão terá o efeito oposto, pelo que, por decompressão da mistura, os dois pontos críticos podem vir a tocar-se e, a pressões ainda mais baixas, dá-se a coalescência das duas curvas (fig. 10d). Para as condições  $p, T, x$  em que a UCST e a LCST se tocam, todos os pontos A a H são coincidentes e estamos em condições hiper críticas (Fig. 10a).

Desvios de cerca de 70 K na temperatura crítica foram observados tanto

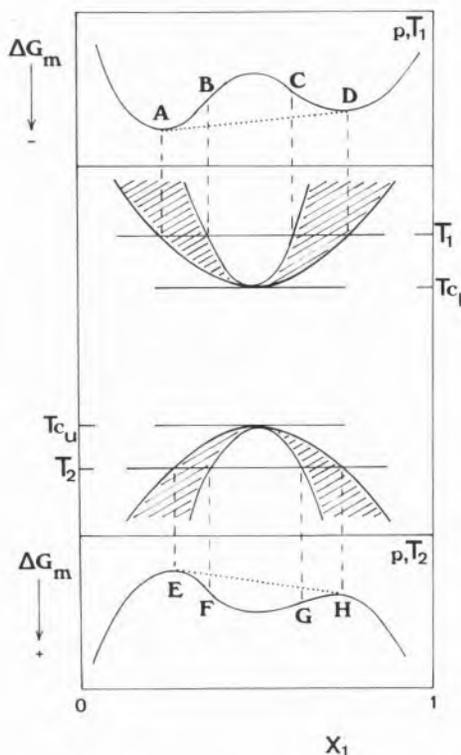


Fig. 9 — Diagrama de fases líquido-líquido do tipo UCST/LCST para uma mistura binária na representação  $T, x$  e correspondentes diagramas da variação da energia de Gibbs de mistura com a composição.  $T_{cL}$  e  $T_{cU}$  são as temperaturas críticas da mistura e  $T_1$  e  $T_2$  duas temperaturas de separação de fases na LCST e na UCST, respectivamente. A, D e E, F são pontos de coexistência de fases e B, C, F e G são pontos de decomposição espinodal. A zona a tracejado representa a região de metaestabilidade da mistura (relativamente à separação de fases).

(\*) Do inglês «Upper Critical Solution Temperature» (UCST) e «Lower Critical Solution Temperature» (LCST)

na UCST como na LCST por substituição H/D tanto no solvente como no polímero (embora de sinais opostos). Usando argumentos termodinâmicos simples (Prausnitz et al. (1986)) é possível mostrar que  $T_c = (G_m^E / x_1 x_2) / 2R$ . O efeito isotópico na energia molar de excesso de Gibbs destas misturas é portanto aproximadamente igual a  $1100 \text{ J. mol}^{-1}$  (20%). Corresponde a uma amplificação extraordinária dos valores usualmente encontrados (1%) para este tipo de efeito, permitindo assim correlacioná-lo, com elevada precisão, com os efeitos estruturais moleculares (vibracionais) que lhe estão subjacentes.

Para uma larga faixa de pesos moleculares médios de poliestireno, estes pontos hiper-críticos só são atingíveis a pressões negativas. Como a interpretação do comportamento isotópico de misturas líquidas vai contribuir para a compreensão do comportamento de misturas líquidas de interesse muito mais geral, depende-se a importância do estudo termodinâmico a pressões negativas destes e de outros sistemas com características semelhantes.

## CONCLUSÃO

Ao contrário dos gases, os sólidos e os líquidos podem ser tensionados, gerando-se desta forma pressões negativas. Os estudos de líquidos a pressões negativas são raros e só muito recentemente começaram a ser racionalizados.

Os regimes de pressão negativa ocupam uma vastíssima porção da superfície representativa do diagrama de fases de uma substância quando esta se encontra num estado de metaestabilidade. São portanto estados de metaestabilidade onde, em particular, a pressão é inferior a zero. Uma sub-região de pressões negativas é a denominada zona de dupla metaestabilidade, onde um líquido se encontra, simultaneamente, sobreaquecido e sobrearrefecido.

Na natureza encontram-se vários exemplos de fenómenos termodinâmicos que ocorrem a pressões negativas. Um deles está na base de uma técnica laboratorial recente de obtenção de elevadas pressões. Para a água foram atingidas pressões até cerca de  $-1500 \text{ atm}$ , valor este que se acredita estar muito próximo do valor teórico máximo que a água pode sustentar antes de cavar. Mas, mais importante que a determinação da tensão máxima de ruptura de um líquido, é a medida de propriedades termodinâmi-

cas em líquidos sob tensão. Em regimes de pressão negativa, o comportamento termodinâmico dos líquidos passa a ser determinado pela componente atractiva do potencial intermolecular, ao contrário do que acontece em estados de equilíbrio onde as forças repulsivas vão determinar a estrutura da fase líquida.

O acumular de dados experimentais sobre as propriedades da água quando sujeita a pressões negativas, tem permitido interpretar e compreender as conhecidas «anomalias» que este líquido apresenta em condições usuais de equilíbrio. Essas «anomalias» são uma antecipação e uma projecção do comportamento deste fluido em regimes de tensionamento.

Torna-se importante aproveitar os avanços (teóricos e experimentais) obtidos fundamentalmente na última década e determinar a extensão dos domínios de pressão negativa para outros líquidos, assim como obter medidas de propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas de líquidos neste regime.

Em particular, a aplicação de técnicas de dispersão de luz, neutrões ou difracção de raios-X a líquidos tensionados, abre novas áreas científicas conducentes ao conhecimento da estrutura e energética molecular nestas condições.

## AGRADECIMENTO

Ao Prof. M. Nunes da Ponte, que fez despontar num dos autores (L.P.N.R.) o interesse por esta área.

<sup>1</sup> Centro de Química Estrutural da UTL e Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL, Lisboa, Portugal.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Tennessee, Knoxville, TN, USA.

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, USA.

## REFERÊNCIAS

- Apfel R.E., *Scient. Am.* **227** (1972) 58.  
 Berthelot M., *Ann Chim. Phys.* **30** (1850) 232.  
 Briggs L.J., *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 721.  
 Calado J.C.G., Jancsó G.; Lopes J.C.N.; Markó L., Nunes da Ponte M.; Rebelo L.P.N. e Staveley L.A.K., *J. Chem Phys.* (1993) — aceite para publicação.  
 Donny F., *Ann. Chim. Phys.* **16** (1846) 167.

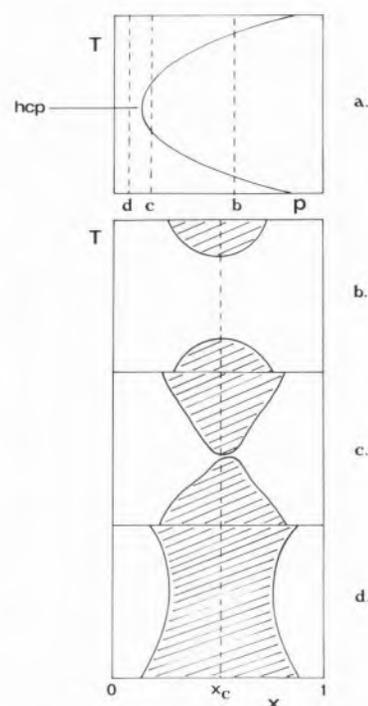


Fig. 10 — (a) Representação da relação T, p da separação de fases para a concentração crítica da mistura. hcp — ponto hiper-crítico. (b), (c) e (d) representam cortes isobáricos, mostrando as três ilustrações inferiores o andamento típico da dependência T(x). As zonas a tracejado correspondem aos regimes de separação de fases. À medida que a pressão diminui, diminui a «janela» de miscibilidade.

Donoghue J.J.; Vollrath R.E. e Gerjuoy E., *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 55.

Eberhart J.G., *J. Coll. Int. Sci.* **56** (1976) 262.

Green J.L.; Durben D.J.; Wolf G.H. e Angell C.A., *Science* **249** (1990) 649.

Hayward A.T.J., *Nature* **202** (1964) 481.

Hayward A.T.J., *J. Phys. D:Appl. Phys.* **3** (1970) 574.

Hayward A.T.J., *Am. Scientist* **59** (1971) 434.

Henderson S.J. e Speedy R.J., *J. Phys E:Sci. Instrum.* **13** (1980) 778.

Henderson S.J. e Speedy R.J., *J. Phys Chem.* **91** (1987) 3062 e 3069.

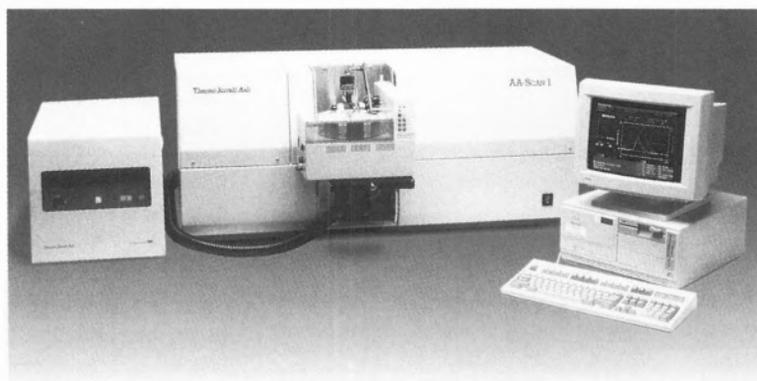
Heydt H. e Stendle E., *Planta* **184** (1991) 389.

Huygens C., *Philos. Trans.* **7** (1672) 5027.

Kell G.S., *Am. J. Phys.* **51** (1983) 1038.

- Maxwell J.C., *Nature* **11** (1875) 357.
- Meyer J., *Abh. Dt. Buns. Ges.* **6** (1911) 1.
- Ohde Y.; Hiro K.; Ono M.; H. e Watanabe H., *J.Phys. D:Appl. Phys.* **25** (1992) 1096.
- Poole P.H.; Sciorto F.; Essmann U. e Stanley H.E., *Nature* **360** (1992) 324.
- Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. e Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2<sup>nd</sup>., Prentice-Hall Inc., NJ, 1986.
- Rebello L.P.N., *Dissertação de Doutoramento*, FCT-UNL, Lisboa, 1989.
- Rebello L.P.N. e Van Hook W.A., *Macromolecules* (1993) — submetido para publicação.
- Rebello L.P.N. e Van Hook W.A., *J. Polymer Sci. B:Polymer Phys.* **31** (1993) **895**.
- Rees E.P. e Trevena D.H., *Brit J. Appl. Phys.* **15** (1964) 337.
- Reynolds O., *Mem. Manchr. Lit Phil. Soc.* (1877) 232 e (1880) 394.
- Richards B.E. e Trevena D.H., *J. Phys D:Appl. Phys.* **9** (1976) 123.
- Roedder E., *Science* **155** (1967) 1413.
- Scholander P.F.; Hammel H.T., Bradstreet E.D. e Hemmingsen E.A., *Science* **148** (1965) 339.
- Solis M.A. e Navarro J., *Phys Rev. B* **45** (1992) 13080.
- Sorensen C.M., *Nature* **360** (1992) 303.
- Smith A.M., *J. Exp. Biol.* **157** (1991) 257.
- Speedy R.J. e Angell C.A., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 851.
- Speedy R.J., *J. Phys Chem.* **86** (1982) 982 e 3002.
- Szydlowski J.; Rebello L.P.N. e Van Hook W.A., *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 1717.
- Temperley H.N.V. e Chambers L.L.G., *Proc. Phys. Soc.* **58** (1946) 420.
- Temperley H.N.V., *Proc. Phys. Soc.* **58** (1946) 436 e **59** (1947) 199.
- Trevena D.H., *Contemp Phys.* **17** (1976) 109.
- Trevena D.H., *Ann. Sci.* **35** (1978) 45.
- Trevena D.H., *Am. J. Phys.* **47** (1979) 341.
- Wolf C., *Nuovo Cim.* **107B** (1992) 987.
- Zheng Q.; Durben D.J.; Wolf D.H. e Angell C.A., *Science* **254** (1991) 829.

## THERMO JARREL ASH CORPORATION



### AA - SCAN A NOVA FAMÍLIA DE ESPECTROFOTÓMETROS DE ABSORÇÃO ATÓMICA

Todos os Modelos:

- podem trabalhar em Chama ou com Câmara de Grafite.
- são totalmente automáticos.
- incluem o corrector de Ruído de Fundo "SMITH-HIEFTJE"
- Software "ThermoSPEC".



**SOQUÍMICA**

Sociedade de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso • 1500 LISBOA  
Tels.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69 • Telex 62 419  
Rua 5 de Outubro, 269 — Apartado 1327 — 4106 PORTO CODEX  
Tels.: 609 30 69 / 606 86 82 / 600 30 48 • Fax: 600 08 34 • Telex: 26 049



▼  
**ALCATEL**

CIT

**INFORME-SE SOBRE AS  
NOVAS ROTATÓRIAS  
PASCAL  
DA ALCATEL.**

**UM DIA TODAS AS  
ROTATÓRIAS  
SERÃO ASSIM...**

**EM QUALQUER POSIÇÃO**

**27.000 r. p. m.  
apenas**

**O QUE NOS PERMITE  
FAZER LOCALMENTE,  
TOTAL SERVIÇO E  
MANUTENÇÃO**

**VERIFIQUE QUE 90%  
DO EQUIPAMENTO DE  
VÁCUO, EM PORTUGAL,  
DESDE 1991, É  
ALCATEL**



**CRIO LAB**

**PRAÇA D. AFONSO V, 120  
4100 PORTO (PORTUGAL)  
TELEFONE 68 20 29  
FAX: 6102406**

# Qualidade em Química

## Qualidade e Certificação - A Nova Aposta

Quase não há limites para novas formas de actuação empresarial quando o objectivo é vencer a crise e ultrapassar os parceiros mais concorrenciais, independentemente do sector de actividade.

Em Portugal, e a exemplo do que há já alguns anos se vem praticando nos países industrializados, a nova aposta é a **certificação de qualidade** como forma de se obter, por exemplo, melhores níveis de produtividade e competitividade. A esta situação não é de todo alheio o facto de os consumidores finais e, conseqüentemente, todos os agentes da cadeia, prestarem cada vez mais atenção à relação qualidade/preço como factor determinante da aquisição dos produtos, bens e serviços.

Neste contexto, é precisamente no sector da indústria que este desafio se vem colocando de forma mais predominante. Mas, afinal, em que consiste a certificação de uma empresa?

Trata-se de um processo de avaliação e reconhecimento formal do sistema de qualidade adoptado e em curso na empresa e aplicado à fabricação de um determinado produto ou ao fornecimento de um serviço, tudo isto de acordo com normas ou especificações pré-definidas, a nível nacional ou europeu.

A designação **Empresa Certificada** comprova que ela possui um sistema de qualidade implementado a partir de uma das normas (de inspiração comunitária) da série NP EN 29 000.

Esta empresa poderá então utilizar, nos documentos que a identifiquem e nos produtos e/ou serviços que forneça, o respectivo símbolo que atesta a certificação. A certificação é, na maioria dos casos, voluntária, válida por três anos (embora anualmente decorram auditorias que verificam a conformidade da Qualidade com a norma reguladora) e destinada a qualquer empresa, independentemente do seu estatuto, regendo-se pelos seguintes diplomas:

- Série de Normas NP EN 29 000 - Sistemas da Qualidade

- Directiva CNQ 5/85 do Conselho Nacional da Qualidade - Organização de Sistemas de Certificação

- Portaria 13/90 de 9 de Janeiro - Símbolo de Empresa Certificada (recentemente alterado)

- Norma NP 2269 - Auditorias da Qualidade

- Norma NP 2732 - Guia para a Elaboração de um Manual de Qualidade

- Decreto-Lei 165/83, de 27 de Abril - Sistema Nacional de Gestão da Qualidade (SNGQ), entretanto substituído pelo Sistema Português da Qualidade (Decreto-Lei 234/93, de 2 de Julho)

- Decreto-Lei 184/93 - substituiu a marca NP pela Marca de Produto Certificado.

Entre nós, a competência máxima para a certificação da qualidade é do **Instituto Português da Qualidade (IPQ)**, através do SNGQ, entretanto substituído, como referimos, pelo **Sistema Português da Qualidade**. Estes podem certificar as empresas, nos termos referidos, mas compete-lhes ainda o reconhecimento de outras entidades que, por sua vez, podem certificar produtos, bens ou serviços (ver quadro 4).

Em Maio de 1993, as empresas certificadas pelo IPQ, ao abrigo da norma NP EN 29 000, eram 56 (22 das quais ao nível Q1, o mais alto), enquanto que cerca de 120 aguardavam a conclusão dos seus processos de certificação. Três meses depois (ver quadro 2), esse número passava para 70 e, de acordo com dados do Ministério da Indústria e Energia (MIE), organismo que tutela o IPQ, no final deste ano as empresas certificadas terão passado já a uma centena, enquanto se aguarda que outras empresas que possuam bons sistemas de qualidade deem início ao processo.

No que toca às entidades reconhecidas pelo SNGQ, estas eram, em Maio

do corrente ano, 201, destacando-se neste número os Laboratórios Acreditados (82). O restante era repartido entre Organismos Sectoriais (44) e de Inspeção (19).

Enquanto que as primeiras Empresas Certificadas apareceram em 1988 (4), tendo o seu número duplicado entre 1992 e 1993, os **Laboratórios Acreditados** davam os primeiros passos em 1986 (3), o mesmo acontecendo com os **Organismos Sectoriais** (5 na altura). Os **Organismos de Inspeção** são os "parentes" mais recentes da família Qualidade, referindo-se os primeiros 5 a 1989.

Do mesmo modo que as empresas, os laboratórios também podem pedir a verificação e o reconhecimento dos seus sistemas de Qualidade e dos ensaios realizados - Acreditação -, o que se justifica na medida em que os laboratórios, de uma forma geral, se dedicam à medição, exame, calibre, ensaio, à determinação de características, componentes e ao comportamento dos materiais, bens ou produtos. A partir do momento em que se demonstre que as técnicas utilizadas nos ensaios estão conformes com a NP EN 45 001, o Laboratório poderá também usar o símbolo de Qualidade, ficando integrado no Sistema Português da Qualidade.

Com este processo, um Laboratório Acreditado garante a credibilidade técnica e deontológica dos seus próprios ensaios, contribuindo também para o enriquecimento da rede acreditada de laboratórios, ficando cada vez mais apto a responder à crescente procura de informações por parte dos clientes, sobretudo dos estrangeiros, o que permite, por sua vez, maior vantagem competitiva (uma vez mais, o mesmo cenário das empresas). Dado o interesse deste tema o próximo número de Química ser-lhe-á particularmente dedicada.

Voltando ao **Sistema Português de Qualidade**, que veio substituir o SNGQ implementado em 1983, este é coorde-

nado, nas suas linhas gerais, pelo IPQ. Enquanto sistema integrado que pretende ser, o SPQ conta todavia com mais elementos. No topo da "hierarquia" encontramos o **Conselho Nacional da Qualidade** (CNQ), órgão de consulta do Governo, destinado a emitir pareceres acerca das políticas e programas de Qualidade.

A este órgão compete ainda a deliberação sobre a prorrogação anual da certificação e a elaboração de Directivas. Presidido pelo Ministro da Indústria e Energia, é composto por 40 membros representativos da Administração, de organizações empresariais, sindicais, sectoriais, académicas e de consumidores, subdividindo-se numa Comissão Executiva, presidida pelo IPQ, e em quatro Comissões Permanentes - para a Normalização, para a Qualificação, para a Metrologia e para a Qualidade de Serviços e Produtos de Consumo.

As vantagens da certificação parecem evidentes - maior credibilidade, segurança, conformidade, vantagem competitiva e concorrencial, diminuição de gastos com sucessivas avaliações, menores defeitos, erros e lacunas. Ao trabalhar-se, independentemente do estágio de produção, com um sistema nacional e internacionalmente reconhecido, a empresa transmite, interna e externamente, maiores motivações para a Qualidade e, por inerência, uma crescente consciencialização e responsabilização relativamente à necessidade de investimento em formação profissional adequada à cabal obtenção daqueles resultados.

O ciclo vai crescendo, quantitativa e qualitativamente, de tal forma que a temática da Qualidade é, hoje em dia, uma preocupação dominante mesmo ao nível governamental e da Administração Pública. A título meramente exemplificativo, refira-se a este propósito a criação em 1990, pelo Ministério da Indústria e Energia, da **Semana da Qualidade**, visando, com visitas a empresas certificadas, a sensibilização dos agentes económicos em geral e das entidades responsáveis por estes domínios em particular, para a importância e peso económico e social dos factores dinâmicos da competitividade, entre os quais se destaca o da Qualidade.

Mas outras iniciativas, visando basicamente os mesmos fins, podem ainda referir-se, nomeadamente a cria-

ção do **Prémio de Excelência**, para as empresas que mais se distinguiram nos seus planos de Qualidade, ou o **Prémio Qualidade e Jornalismo**, referente a trabalhos de profissionais da Comunicação Social sobre estes temas.

No que particularmente concerne ao sector químico, os dados existentes no IPQ não nos permitem avaliar, clara e sucintamente, qual a sua situação no quadro do SNQ, no que toca, por exemplo, ao número de empresas/indústrias certificadas (ou em vias de o ser) e à sua distribuição geográfica. Contudo, é fácil concluir que a maioria se encontra no litoral Norte e nas cinturadas das três principais cidades do País. Quanto ao ramo de actividade destas empresas, este encontra-se disperso entre as tintas e vernizes, cimentos, celuloses, plásticos, fármacos, borrachas e resinas e têxteis.

Considerando que, com este trabalho, pretendemos enquadrar, na medida do possível, as questões da Qualidade e da Certificação, tal não ficaria completo sem o depoimento daqueles que mais de perto lidam com elas. Assim, incluem-se alguns depoimentos de responsáveis de organismos oficiais ligados a este tema, bem como os de empresas certificadas e de laboratórios acreditados. Dado o volume de participações recebidas, não nos é possível a sua total publicação num só número de **Química**, razão pela qual o tema nos irá acompanhar na sua próxima edição.

H.P.C.

## 1. TIPOS DE CERTIFICAÇÃO EXISTENTES

- **Norma de Referência NP EN 20 001** - Sistemas de Qualidade - Modelo de garantia de Qualidade no projecto/desenvolvimento, produção, instalação e pós-venda

- **Norma de Referência NP EN 20 002** - Sistemas da Qualidade - Modelo de garantia da qualidade na produção e na instalação

- **Norma de Referência NP EN 20 003** - Sistemas de Qualidade - Modelo de garantia da qualidade na inspecção e ensaios finais

- **Norma de Referência NP EN 45 001** - competência técnica de laboratórios de ensaio

## 2. EMPRESAS CERTIFICADAS ATÉ 93-08-16

NP EN 20 001	8
NP EN 20 002	57
NP EN 20 003	5
<b>TOTAL</b>	<b>70</b>

## 3. EMPRESAS CERTIFICADAS NA INDÚSTRIA QUÍMICA E AFINS

LISTAGEM POR NORMA DE REFERÊNCIA E ACTIVIDADE

• **Norma de Referência NP EN 20 001** - *Sistemas de Qualidade - Modelo de garantia de Qualidade no projecto/desenvolvimento, produção, instalação e pós-venda*

**SIKA** Indústria Química, S.A. - tintas, aditivos para betão e mastiques

**SOTINCO** - Sociedade Fabril de Tintas de Construção, S.A. - tintas e vernizes

**TMG** - Têxtil Manuel Gonçalves, S.A. - tecidos, malhas plastificadas com PVC e/ou PV

• **Norma de Referência NP EN 20 002** - *Sistemas da Qualidade - Modelo de garantia da qualidade na produção e na instalação*

### 3. EMPRESAS CERTIFICADAS NA INDÚSTRIA QUÍMICA E AFINS

LISTAGEM POR NORMA DE REFERÊNCIA E ACTIVIDADE

(continuação)

**ALCO** - Algodoeira Comercial e Industrial, S.A. - extracção, refinação e embalagem de óleos vegetais

**CIN** - Corporação Industrial do Norte, S.A. - tintas e vernizes

**CONTINENTAL MABOR** - Indústria de Pneus S.A. - pneus

**COVINA** - Companhia Vidreira Nacional S.A. - chapa de vidro e vidro transformado

**FÁBRICA DE PLÁSTICOS J. SANTOS**, Lda. - material eléctrico, pequena aparelhagem de baixa tensão

**F. RAMADA** - Aços e Indústrias, S.A. - laminados

**HOVIONE** - Sociedade Química, S.A. - Componentes activos para a indústria farmacêutica

**IPETEX** - Sociedade de Indústrias Pesadas Têxteis, S.A. - têxteis não tecidos

**IPOCORK** - Indústria de Pavimentos e Decoração, S.A. - pavimentos de cortiça

**MOBIL** Oil Portuguesa, S.A. - lubrificantes

**NESTE** Polímeros, S.A. - polietileno de alta e baixa densidade

**PLANIMOLDE** - Centro de Planeamento e Fabrico de Moldes, Lda. - moldes em aço para a indústria dos plásticos

**PORTUCEL** Industrial - Empresa Produtora de Celulose, S.A. - Centro Fabril de Cacia - pasta branca de euca-lipto e papel kraft

**PORTUCEL** Industrial - Empresa Produtora de Celulose, S.A. - Centro Fabril de Setúbal - pasta branca de euca-lipto e papel ondulado

**PORTUCEL** Viana - Empresa Produtora de Papéis Industriais, S.A. - Centro Fabril de Viana do Castelo - papel kraftliner

**QUIMIGRANEL** - Produtos Químicos, Lda. - importação e armazenamento de produtos químicos

**ROBBIALAC** - Tintas Robbialac, Lda. - tintas e vernizes

**SIAF** - Sociedade de Iniciativa e Aproveitamento Florestais, S.A. - aglomerados de madeira

**SOMOLTEC** - Indústria Técnica de Moldes de Plásticos, Lda. - fabricação de moldes para a indústria transformadora de matérias plásticas

**SONAE** - Indústria de revestimentos, S.A. - formaldeído, resinas sintéticas, papel impregnado e termolaminados

**TERMOPLÁS** - Produtos e Equipamentos Plásticos para a Indústria, S.A. - tubagens em polietileno, propileno e poliamidas

**THE GENERAL TIRE AND RUBBER COMPANY OF MOROCCO** - pneus e câmaras de ar

**TINTAS DYRUP**, S.A. - tintas, vernizes e diluentes

**TMG** - Têxtil Manuel Gonçalves, S.A. - Unidade de Tinturaria - Fios - fio tinto e branqueamento

**TMG** - Têxtil Manuel Gonçalves, S.A. - Unidade de Malhas - malha

**TMG** - Têxtil Manuel Gonçalves, S.A. - Unidade de Acabamento, tecidos e Malhas - tingimento e acabamento de tecidos e malhas

• **Norma de Referência NP EN 20 003 - Sistemas da Qualidade - Modelo de garantia da qualidade na inspecção e ensaios finais**

**DIVISÃO FABRIL DE METÁLICOS** da Companhia Industrial de Cordoarias Têxteis e Metálicas Quintas e Quintas, S.A. - produtos de cordoaria metálica

## A Certificação em

— A certificação é uma operação pela qual uma entidade idónea (terceira parte) declara aos interessados que um produto, serviço ou processo se encontra em conformidade com um (uns) determinado(s) documento(s) de referência precisos. Essa confirmação deve ser feita de forma tecnicamente demonstrável e credível.

O interesse da certificação reside, por um lado, no estabelecimento de procedimentos rigorosos na organização, e por outro, no reconhecimento que os clientes actuais e potenciais fazem da

### 4. ORGANISMOS DE NORMALIZAÇÃO SECTORIAL NA INDÚSTRIA QUÍMICA E AFINS EM 93-07-30

**AISDPCL** - Associação dos Industriais de Sabões, Detergentes e Produtos de Conservação e Limpeza- Lisboa  
*Domínio:* Sabões, detergentes e produtos similares  
 Tel.- (01) 570043  
 Fax- (01) 577959

**ANIPC** - Associação Nacional dos Industriais de Produtos de Cimento- Lisboa  
*Domínio:* Produtos pré-fabricados à base de cimento  
 Tel.- (01) 7964056  
 Fax- (01) 7964056

**APDA** - Associação Portuguesa dos Distribuidores de Água- Sintra  
*Domínio:* Meios de medição de caudal em sistemas de abastecimento de água  
 Tel.- (01) 9232650  
 Fax- (01) 9232650

**APFTV** - Associação Portuguesa dos Fabricantes de Tintas e Vernizes- Lisboa  
*Domínio:* Tintas e vernizes  
 Tel.- (01) 7932838  
 Fax- (01) 7950952

**APGC** - Associação Portuguesa dos Gases Combustíveis- Sacavém  
*Domínio:* Transporte, distribuição, armazenagem e utilização de gases combustíveis, contadores de gás e de gases de petróleo liquefeitos, produtos petrolíferos  
 Tel.- (01) 9417428  
 Fax- (01) 9418671

**APIB** - Associação Portuguesa dos Industriais de Borracha- Matosinhos  
*Domínio:* Borracha  
 Tel.- (02) 9373994  
 Fax- (02) 9373994

# Portugal

marca ou certificado que se obtém.

Qualquer organismo com capacidade adequada pode fazer certificação. Contudo, em cada país, distinguem-se os sistemas de certificação de algumas entidades, muitas vezes com reconhecimento mútuo com os de outros países, para um determinado tipo de produtos, serviços ou processos.

Em Portugal, o Sistema Português da Qualidade é o quadro legal para as actividades voluntárias no âmbito da Normalização, da Metrologia e da Qualificação. Conforme refere o Decreto-

Lei 234/93, de 2 de Julho, é um sistema credível, voluntário, de aplicação geral, com uma gestão integrada e um funcionamento descentralizado.

O Ministério da Indústria e Energia, através do Instituto Português da Qualidade, assegura a gestão do Sistema Português da Qualidade. Tem sido possível apoiar financeiramente os laboratórios e outras entidades essenciais para o estabelecimento das estruturas necessárias aos agentes económicos, e muitas empresas aderiram ao processo de certificação dos seus produtos e dos seus

sistemas de garantia de qualidade.

Face à importância da qualidade como factor de competitividade das empresas e da certificação, em particular para a obtenção de novas oportunidades de negócio, é previsível que o número das empresas certificadas de acordo com as Normas Europeias da série NP EN 29 000 continue a aumentar com regularidade.

Eng<sup>o</sup> Cândido dos Santos

Presidente do Instituto Português da Qualidade

**APIP** - Associação Portuguesa da Indústria de Plásticos- Lisboa  
*Domínio:* Materiais plásticos (com exclusão dos destinados a contacto com géneros alimentícios)  
 Tel.- (01) 3150633/4/5  
 Fax- (01) 527760

**APMI** - Associação Portuguesa de Manutenção Industrial- Lisboa  
*Domínio:* Manutenção industrial  
 Tel.- (01) 7162259  
 Fax- (01) 7162259

**APORMED** - Associação Portuguesa da Indústria e Comércio de Produtos Irrecuperáveis de Uso Clínico não Farmacêutico- Maia  
*Domínio:* Produtos irrecuperáveis de uso clínico não farmacêutico  
 Tel.- (01) 3421310  
 Fax- (01) 3462034

**APQ** - Associação Portuguesa para a Qualidade- Algés  
*Domínio:* Garantia da Qualidade  
 Tel.- (01) 4107820/4107970

**ATIC** - Associação Técnica da Indústria do Cimento- Lisboa  
*Domínio:* Cimentos e betões  
 Tel.- (01) 540538  
 Fax- (01) 3525099

**CATIM** - Centro de Apoio Tecnológico à Indústria Metalomecânica- Porto  
*Domínio:* Louça metálica e cutelarias (à excepção de aspectos relacionados com géneros alimentícios)  
 Tel.- (02) 6176436/6176618  
 Fax- (02) 6176213

**CERTITECNA** - Engenheiros Consultores, Lda.- Lisboa  
*Domínio:* Segurança contra Incêndios  
 Tel.- (01) 8148011  
 Fax- (01) 8147933

**CEVALOR** - Centro Tecnológico para o Aproveitamento e Valorização das Rochas Ornamentais e Industriais- Borba  
*Domínio:* Rochas ornamentais e industriais  
 Tel.- (068) 90403  
 Fax- (068) 90403

**CITEVE** - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal-Vila Nova de Famalicão  
*Domínio:* Têxteis e vestuário  
 Tel.- (052) 76722  
 Fax- (052) 76748

**CNE** - Centro Nacional de Embalagem- Lisboa  
*Domínio:* Embalagem e cartão canelado  
 Tel.- (01) 8585991/2/3  
 Fax- (01) 8585993

**CTCOR** - Centro Tecnológico da Cortiça- Lourosa  
*Domínio:* Cortiça  
 Tel.- (056) 7649687  
 Fax- (056) 7645845

**CTCV** - Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro- Coimbra  
*Domínio:* Cerâmica e Vidro  
 Tel.- (039) 25417/8  
 Fax- (039) 35010

**DGQA** - Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente- Lisboa  
*Domínio:* Acústica, qualidade do ar e qualidade da água  
 Tel.- (01) 3464755  
 Fax- (01) 3460150

**IEADR** - Instituto de Estruturas Agrárias e Desenvolvimento Rural- Lisboa  
*Domínio:* Acústica, qualidade do ar e qualidade da água  
 Tel.- (01) 8471022  
 Fax- (01) 8473001

**INETI** - Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial- Lisboa  
*Domínio:* Madeiras, sistemas de saneamento

básico e eurocódigos  
 Tel.- (01) 8482131/7  
 Fax.- (01) 8497660

**IQA** - Instituto da Qualidade Alimentar (Instituto de Protecção à Produção Alimentar) - Lisboa  
*Domínio:* alimentar  
 Tel.- (01) 762161  
 Fax.- (01) 7971750

**ISQ** - Instituto de Soldadura e Qualidade - Lisboa  
*Domínio:* Soldadura, recipientes sob pressão, aparelhos de elevação e movimentação, contentores, controle não destrutivo, metrologia linear e angular  
 Tel.- (01) 706361/5  
 Fax.- (01) 704405

**LQARS** - Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva - Lisboa  
*Domínio:* fertilizantes  
 Tel.- (01) 3648201  
 Fax.- (01) 3636460

**PORTUCEL** - Empresa de Celulose e Papel de Portugal, E.P. - Lisboa  
*Domínio:* celulose e papel  
 Tel.- (01) 548896  
 Fax.- (01) 3521400

**RINAVE** - Qualidade e Segurança, ACE - Lisboa  
*Domínio:* cabos de aço, corrosão metálica, contadores de volumes líquidos com excepção de água  
 Tel.- (01)3011728/9  
 Fax.- (01) 3015118

**SINDUSTRIA** - Serviços de Consultadoria e Apoio à Indústria, Lda. - Setúbal  
*Domínio:* aços e ferros fundidos com excepção de tubos  
 Tel.- (065) 525216  
 Fax.- (065) 524652

**TABAQUEIRA** - Empresa Industrial de Tabacos, S.A. - Cacém  
*Domínio:* tabacos e produtos da indústria do tabaco  
 Tel.- (01) 9150159  
 Fax.- (01) 9150499

## Qualidade: Objectivo «Zero Defeitos»

Para a Ciba-Geigy, Qualidade é uma filosofia de gestão e uma metodologia operacional totalmente comprometida com o objectivo "zero defeitos". Aceita-se a premissa de que a qualidade não é apenas relevante para a produção, aplicando-se também aos serviços, que se estendem para além das relações com os clientes externos.

No interior da empresa, existem relações entre os vários colaboradores, que podem ser definidas como relações fornecedor-utilizador, e para as quais o objectivo é, uma vez mais, "zero defeitos".

Este objectivo deverá entender-se de acordo com a nossa definição de Qualidade: conformidade com os requisitos, o que pressupõe um diálogo constante. O sistema adoptado é o da prevenção e, na medida do custo de qualidade, o custo da prevenção é adicionado ao da avaliação e ainda aos custos de não conformidade.

A obtenção da certificação baseia-se na série de normas ISO 9000 e cada Divisão (área de negócios), bem como cada país, progredem como melhor considerarem. Assim, o arranque desta filosofia teve lugar em 1983, nos Estados Unidos da América, pela iniciativa da Divisão Corantes e Produtos Químicos, que contou com o apoio de Phil Crosby. Em Portugal, estamos numa fase de auto-avaliação que deverá terminar em



Junho de 1995. O resultado indicar-nos-á as acções a empreender.

Das experiências colhidas no interior do Grupo, confirma-se que a Qualidade só pode ser atingida por e através das pessoas. O compromisso do topo da hierarquia é crucial e esta deverá promover uma comunicação aberta e assumir o princípio da delegação, de

acordo com as responsabilidades e competências, permitindo que esses colaboradores tomem decisões finais. Ou seja, Qualidade é um projecto de pessoas, que está bastante para além da obtenção de uma certificação.

*Eng<sup>o</sup> Ângelo Bron  
Ciba-Geigy*

## O Laboratório de Análises Químicas do I.S.T. e o controlo de qualidade das águas

O Laboratório de Análises foi criado no final do século passado (Portaria de 13 de Dezembro de 1892) ainda no Instituto Industrial e Comercial de Lisboa, o qual deu origem ao Instituto Superior Técnico que se manteve nas mesmas instalações do anterior. Em 15 de Julho de 1911 foi publicado o Regulamento do IST e neste a posição do Laboratório é individualizada sendo considerado como "estação oficial para análises industriais e químicas". Esta posição manteve-se após a passagem do

Instituto para as actuais instalações. Actualmente o Laboratório de Análises é uma das oito Secções em que se encontra dividido o Departamento de Engenharia Química.

No domínio da Análise Química é um laboratório com tradições de investigação e serviço na Universidade Portuguesa, remontando ao tempo do Prof. Charles Lepierre, continuado pelo Prof. Herculano de Carvalho e posteriormente pelo Prof. Fraústo da Silva. Actualmente a direcção do Laboratório é

assegurada pela signatária.

Os dois primeiros Professores distinguiram-se pela sua actividade de investigação sobretudo na análise e estudo de equilíbrios físico-químicos de águas naturais, particularmente minero-medicinais. O Prof. Fraústo da Silva é um cientista de reputação internacional reconhecido pelo seu trabalho de investigação sobre a química de coordenação em solução aquosa e funções dos elementos químicos em biologia.

A actividade do Laboratório de

Análises é essencialmente de investigação aplicada e de prestação de serviços, compreendendo a aplicação de métodos analíticos para doseamento de determinados elementos e espécies químicas em diversos produtos, incluindo as essenciais ou tóxicas para sistemas biológicos.

De referir, em especial, a aplicação frequentemente pioneira em Portugal de técnicas instrumentais modernas, tornando-o laboratório de apoio e recurso para diversos trabalhos de outras instituições e organismos oficiais, bem como de empresas privadas e também, numa linha diferente, de diversos grupos de investigação.

A actividade principal deste Laboratório, representando cerca de 80 % do seu trabalho, desenvolve-se no domínio da análise química de águas, desde as águas minerais (foram efectuadas neste laboratório as análises da maioria das águas de mesa e termais do País), a outras utilizadas para os mais diversos fins (consumo público, agricultura, indústria, etc).

Por outro lado o Laboratório efectuou e colaborou em diversos estudos de controlo de poluição tendo realizado análises de inúmeras amostras de água de efluentes, rios e mesmo do mar a pedido de diferentes organismos públicos de controlo de poluição, de serviços autárquicos e diferentes empresas..

No âmbito do Programa 6 do PEDIP (SIQ-PEDIP, medida A<sub>1</sub>) foi contemplado o projecto "Análise Química" submetido pelo Instituto Tecnológico para

a Europa Comunitária (ITEC) e a executar por este Laboratório. A verba atribuída a este projecto (103 520 contos) representa uma contribuição expressiva que permitiu ao Laboratório de Análises modernizar as suas instalações e reequipar-se de modo a poder fazer face ao número crescente de solicitações que recebe em parte motivado pela necessidade de satisfazer os requisitos de qualidade impostos pelas normas da Comunidade Europeia. Assim, presentemente, para além do trabalho corrente de serviço ao público, essencialmente centrado sobre análises de águas, ligas metálicas e minérios, o Laboratório de Análises procura aumentar a sua capacidade de resposta a solicitações pouco usuais, investigando e desenvolvendo métodos analíticos apropriados para o estudo de efluentes industriais, estudos de carácter ambiental, verificação da carência e excesso de elementos essenciais e tóxicos em espécies vegetais e animais, solos e águas, e ainda para análise de elementos vestigiários em materiais de alta pureza. Entre os trabalhos de investigação aplicada menos comuns podem citar-se a determinação de iões metálicos em fígados, pulmões e tecidos cancerosos com vista ao diagnóstico de cirroses e doenças profissionais, a determinação de tálio e arsénio em material humano para efeitos forenses e mais recentemente a determinação de selénio, cobre, zinco, cálcio e magnésio em eritrócitos e plasma com vista à correlação do esforço físico com o teor destes elementos e a análise de iões metálicos em fungos, algas e esponjas.

Naturalmente, a produção de dados analíticos para efeitos oficiais (e não só) implica a necessidade de adopção de programas de Controlo de Qualidade Analítica (CQA) com vista a garantir a fiabilidade da informação produzida. Em especial a crescente troca de informações na área da qualidade da água com outros países, muito especialmente dentro da C.E., obriga a que se tomem cuidados acrescidos nos laboratórios que trabalham neste domínio.

O Controlo de Qualidade Analítica pressupõe, por parte dos laboratórios de análise, a execução de diversos procedimentos que conduzirão à obtenção de resultados reais e fiáveis; assim, numa fase preparatória importa especificar os métodos analíticos adequados para cada parâmetro, caracterizá-los sob o ponto de vista de precisão, exactidão e intervalo de confiança. Numa fase seguinte, que se pode designar por "controlo de qualidade analítico interno", procurar-se-á verificar a fiabilidade do método analítico adoptado usando padrões de referência, fazendo ensaios de recuperação, traçando cartas de controlo, etc. A fase de "controlo de qualidade analítica externo" envolve a participação em ensaios interlaboratoriais à escala nacional e internacional.

Para avaliar a complexidade deste trabalho laboratorial bastará referir que no caso da análise de águas o Decreto Lei 74/90, que estabelece os métodos analíticos e fixa normas de qualidade e valores de referência de acordo com as principais utilizações, em consonância com os critérios da Comunidade Europeia, exige a determinação de cerca de 60 parâmetros para águas de consumo.

A meta final de todo este programa de Controlo de Qualidade Analítica é a "acreditação" dos laboratórios perante o Instituto Português de Qualidade, que constitui o reconhecimento formal da competência técnica dos organismos de suporte à Qualidade, nomeadamente laboratórios de ensaios e de análises.

Ciente das suas responsabilidades, inclusivé históricas, o Laboratório de Análises Químicas (IST) está já a desenvolver as necessárias diligências para a sua "acreditação" oficial que lhe permitirá manter a sua tradicional função de laboratório oficial e de recurso, tanto a nível nacional como internacional.

Maria Cândida Negreiros Zav  
(Investigadora Principal - IST)



FOTO: AUGUSTO DA SILVA

# Não ande com a cabeça às voltas!!!

COMPONENTES UHV  
ANÁLISE TÉRMICA  
EPITAXIA  
ESPECTROFOTÓMETROS DE UV-VIS  
POROSÍMETROS  
ESPECTROFOTOMETRIA FT-IR  
ANÁLISE DE SUPERFÍCIES  
MICRO HPLC  
ESPECTROMETRIA DE MASSA  
ROBOTIZAÇÃO  
ANALISADORES DE TENSÕES  
EQUIPAMENTO PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS  
CROMATOLOGRAFIA IÓNICA  
MICROSCÓPIOS VIDEO  
MICROSCÓPIOS SFM - STM  
ANALISADORES DE SUPERFÍCIES  
CROMATOLOGRAFIA GÁSOSA  
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (FAÍSCA, ICP, GD/L)  
ESPECTRÓMETROS DE RAIOS-X  
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA  
DIFRACÇÃO DE RAIOS-X  
ANALISADORES C13, N15  
EQUIPAMENTO GERAL DE LABORATÓRIO  
ANALÍTICA  
SUPERCRÍTICA  
ANALISADORES DE PARTÍCULAS  
ANALISADORES ELEMENTARES  
ACESSÓRIOS PARA CROMATOLOGRAFIA  
CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA

## Contate!



**DIAS DE SOUSA LDA**  
**INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01)9592316, 9592409 - FAX (01)9590813  
RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7.º ET, 4000 PORTO - TEL. (02) 31 08 39, 208 24 90 - FAX (02) 32 35 73  
CANADA DOS FOLHADAIS, N.º 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095) 3 25 12 - FAX (095) 3 13 38

# Olimpíada da Química

## Prova de Selecção da Escola Secundária Alfredo da Silva

O júri das provas de selecção, constituído pelas professoras Joaquina Teresa Xavier, Angelina Rolo Regalo e Maria Teresa de Jesus, decidiu apresentar como tema de uma prova criativa, o enigma proposto em verso por G. K. Vemulapalli, da Universidade do Arizona, e publicado na página 1003 do número 12 de 1990 da revista *Journal of Chemical Education*.

Transcrevemos a seguir o enigma apresentado bem como a «resposta do aluno», publicada na mesma revista. Transcrevemos ainda a resposta dada pela equipa vencedora das referidas provas de selecção ao enigma proposto.

### UMA QUESTÃO DE EQUILÍBRIO DINÂMICO

#### Professor

(Tradução/Adaptação de M<sup>a</sup> Teresa B. de Jesus)

A união do carbono com o oxigénio é combustão  
Usa-se muito para cozinhar bifes na perfeição  
Estes, quando comidos com amigos trazem satisfação  
Mas, na companhia de Le Chatelier, uma inquieta reflexão

A união com O-dois é energética  
Em calão químico é chamada exotérmica  
Dá imenso calor a ritmo terrificante  
E, quando sem controle, explode esfusiante

Ora o princípio de equilíbrio dinâmico,  
Que há anos, do cérebro de Le Chatelier brotou,  
Diz explicitamente que uma reacção, no equilíbrio,  
Se modifica, e anula qualquer mudança que alguém tentou.

Se as moléculas em reacção produzem calor,  
Tal como carvões em brasa ao cozinhares,  
Somente moderarás o seu entusiasmo para reagir,  
De acordo com o sábio Le Chatelier, se o esquentares...

Mas, como nós, que cozinhamos carne sobre o fogo, bem sabemos  
O aquecer o fogo vivo, mais fraco não o vai tornar...  
Não se formam chamas vivas quando para as parar,  
arrefecemos  
As cinzas cintilantes que se vão formar.

Como poderemos então conciliar factos tão perversos  
Com uma teoria do agrado de cientistas diversos?  
Agora, que no meu curso de Química, o vosso cérebro foi imerso  
Resolvi esta adivinha, em prosa ou adequado verso.

#### Aluno

(Tradução/Adaptação de Angelina Rolo Regalo)

Meu caro professor, eu ouvi o seu recado  
Há pouco, estando bem acordado.  
Equilíbrio é diferente de velocidade de reacção  
Esta é rapidez, aquele grau de transformação

O Princípio não tem que ter validade  
Quando o problema é a velocidade.  
Qualquer reacção pode ter lugar  
Muito rapidamente, ou então devagar.

Se uma amostra de carbono for tomada  
E com os seus óxidos e oxigénio aprisionada  
A situação seria bem diferente  
De queimar carvão com oxigénio em corrente.

Ao fazer a temperatura aumentar  
A quantidade de oxigénio vai baixar  
Até que as alterações tenham parado  
E o princípio tenha sido respeitado.

Professor, não há aqui enigma de certeza  
Se as palavras forem ordenadas com clareza.  
Agora que respondi com um belo discurso  
Poderei ter Muito Bom no meu curso?

#### Resposta dada pela equipa vencedora (11<sup>o</sup>/1<sup>a</sup> Q.)

(Ana Rita Matias - Artur Jorge Morais - Miguel Martins)

O enigma apesar de à primeira vista parecer contraditório e nos induzir em erro, tem após alguma reflexão solução fácil.

Então aqui vai:

Para respeitar o Princípio de Le Chatelier é necessário que a reacção ocorra em sistema fechado para impedir a influência de factores externos e a saída dos produtos da reacção ou a entrada de novos reagentes, permitindo um equilíbrio químico.

A reacção descrita em equilíbrio processa-se do seguinte modo:



Sendo uma reacção exotérmica, ao lhe ser fornecido calor ocorre um deslocamento no sentido inverso, aumentando os reagentes iniciais e consequentemente moderando o seu entusiasmo para reagirem, como nos é dito no poema.

Por sua vez o fogo ao ar livre



encontra-se em sistema aberto logo não se poderia estabelecer o equilíbrio porque os produtos da reacção vão sendo libertados para a atmosfera; logo quanto mais energia se fornecer mais violenta será a reacção. Isto porque os produtos necessários para que ocorra o deslocamento no sentido inverso não estão presentes. Contudo os produtos da reacção essenciais para que a combustão se dê até ao fim estão presentes, continuando a reacção até ao esgotamento de um dos reagentes, neste caso o carbono.

Assim toda a energia que se fornece a mais será utilizada no aumento da intensidade da reacção no sentido directo:



Concluimos portanto que o que faltou dizer neste poema (enigma) que nos foi proposto é que Le Chatelier enunciou outra condição para que a sua lei se verificasse:

Como já o sábio Le Chatelier dizia,  
Para um equilíbrio se verificar  
Os reagentes deveriam  
Num sistema fechado se encontrar!

Angelina Rolo Regalo  
Clube de Química  
E.S. Alfredo da Silva  
(Barreiro)

# Ciência, Tecnologia e Sociedade nos novos programas de Química do ensino básico

A. CORREIA CARDOSO\*

**É difícil imaginar jovens que não interactuem, que não questionem, que não se surpreendam ou não sejam curiosos. É ainda mais difícil imaginá-los a não aprenderem, quase instintivamente, a utilizar o que os cerca no seu próprio benefício.**

## CIÊNCIA, TECNOLOGIA E SOCIEDADE, UMA INOVAÇÃO EDUCACIONAL

Na introdução aos novos programas da disciplina de Físico-Químicas do 3.<sup>o</sup> ciclo de ensino básico refere-se que «reflectindo as próprias características das sociedades actuais, as perspectivas do ensino e aprendizagem da Física e da Química, decorrentes da investigação educacional no domínio das ciências físicas, têm evoluído na direcção de uma abordagem destas ciências num contexto social e tecnológico, tendo em conta a construção individual do conhecimento dos alunos».

Reflexões deste tipo, também comum em programas de outras disciplinas com as quais as Ciências Físico-Químicas tem ligações de oportunidade [1], integram-se num **movimento**, corrente em muitos currículos inovadores oriundos quer dos Estados Unidos quer de Inglaterra e de alguns outros países da Europa, designado pela expressão **Ciência, Tecnologia e Sociedade**, CTS, com a finalidade de proporcionar aos jovens uma «cultura» acerca das implicações da Ciência e da Tecnologia na Sociedade de hoje.

Segundo a NSTA[2] esta «cultura» deve proporcionar ao jovem, entre outras capacidades e valores, «...utilizar os conceitos e os valores éticos da ciência e da tecnologia para a resolução de problemas do quotidiano, através de decisões responsáveis; despertar a curiosidade e fomentar a capacidade de apreciação, acerca do mundo quer natural quer artificial; exercitar o ceticismo através de métodos criteriosos, raciocínio lógico e criatividade na investigação do Universo observável; localizar, coligir, analisar e avaliar as fontes de informação científica e tecnológica e usá-las na resolução de situações-problema e na tomada de posições; permanecer aberto

a novas evidências e experiências resultantes do conhecimento científico/tecnológico; reconhecer a força e as limitações da ciência e da tecnologia na procura do bem estar da humanidade...».

O programa deve ser o veículo de desenvolvimento destas características através não só do enunciado das finalidades e/ou objectivos gerais, mas também das estratégias de ensino/aprendizagem, a que estará certamente subjacente uma formação dos professores adequada.

Daqui uma reflexão sobre dois pontos importantes para o enquadramento da CTS nos novos programas da disciplina de Físico-Químicas (componente da Química).

O primeiro relaciona-se com o facto de que não se pode «fazer» CTS adicionando apenas, aqui e além, certos tópicos ao programa ou, mais frequentemente, referindo neste apenas a importância de algumas das características anteriores. De facto, CTS não significa a simples adição de duas componentes à ciência — tecnologia e sociedade —, mas sim um contínuo, em que num dos extremos, se situam os conceitos e os processos como são entendidos e praticados pelo cientista profissional, pelo técnico e pelo sociólogo e, no outro extremo, uma população de jovens, não informada e não iniciada, que tenta aprender, isto é, prepara-se para uma «intervenção mais activa na vida». Para uma tal população, a ciência começa com a surpresa e o questionamento e os seus elementos, movem-se na procura («criação») das explicações às suas interrogações e na verificação da sua validade ou colectivo; a tecnologia é simplesmente o «manipular» da natureza para benefício individual, o que, aliás, o Homem faz desde os tempos primitivos; e a sociologia enfatiza que a interacção com os outros indivíduos é fundamentalmente para a sua existência. É pois difícil imaginar jovens que não interactuem, que não questionem, que não se surpreendam ou não sejam curiosos. É ainda mais difícil imaginá-los a não aprenderem, quase instintivamente, a utilizar o que os cerca no seu próprio benefício. Daqui a urgência em colmatar a falta de interacção no modo como a CTS está

concebida nos novos programas: um conjunto de ideias e actividades desligadas, isto é, fora do contexto do mundo real que rodeia o jovem, e simplesmente proclamadas importantes, úteis e relevantes pelo programa.

O outro relaciona-se com a preparação dos professores. Na verdade, do contacto tido com os professores experimentadores dos novos programas de Química [3-6] ressalta, por um lado, uma clara adesão a esta inovação educacional e, por outro, a necessidade de adequada e urgente formação de professores. Penso que esta não tem existido. Das acções de actualizações de professores havidas sobre a vertente rotulada «a componente laboratorial nos novos programas», face à análise da documentação distribuída, não foi visível, na minha opinião, a centralidade do Trabalho de Laboratório, TL, na integração da CTS nos novos programas. As actividades práticas desenvolvidas continuam a ser, apesar de aqui e ali o aparecimento de uma nova roupagem, uma série de actividades fechadas, convergentes e enfadonhas, e insistentemente orientadas no sentido de apoiar o ensino e não a aprendizagem. Nem sequer a utilização do equipamento com que o Gabinete de Estudos e Planeamento (GEP) do Ministério da Educação vem apetrechando as escolas, algum do qual é importante para o sucesso do enquadramento da CTS, foi ainda rentabilizado.

## A CENTRALIDADE DO TRABALHO DE LABORATÓRIO NO MOVIMENTO CTS: UM MODELO E ALGUNS CASOS ESTUDADOS

Walks [7] apela para um modelo de centralidade do TL na integração da CTS no currículo, através da interrelação das áreas: aplicação, ligação, criatividade, atitude, processos e conceitos.

São correntes dois modos de desenvolvimento do modelo. Para uns, é bastante trabalhar os domínios das aplicações e das ligações. Contudo, tratar os conceitos e processos da ciência antes dos alunos se aperceberem da necessidade ou do valor da informação, parece pouco eficaz em termos de uma aprendi-

zagem significativa. Outros apelam para a adição da aplicação aos conceitos e processos. Adicionar, porém, uma terceira categoria sem primeiro ancorar os alunos nas questões e necessidades pessoais não nos parece que resulte numa melhoria. É que muitos estudantes perdem-se — ou desligam — antes de chegar às aplicações. E, como na maioria dos casos, os professores não dominam as aplicações, significa, em termos práticos, falta de tempo para as incluir.

No pressuposto de que não há conceitos e/ou processos específicos para CTS, este é que deve fornecer as razões e meios para o desenvolvimento dos conceitos e processos considerados básicos através de metodologias que articulam aplicações, criatividade e atitudes. Temos vindo a desenvolver o modelo enquadrando temas de CTS numa sequência «em espiral» que integra as finalidades e os objectivos gerais do novo programa, suportados por uma «ossatura de conceitos e processos».



### Alguns casos estudados [8]

#### CASO ESTUDADO I: O computador fonte tecnológica de informação

Um dos objectivos gerais da disciplina de Físico-Química no 3.º ciclo do Ensino Básico é permitir ao aluno «evidenciar o domínio de algumas capacidades relativas ao tratamento de comunicação e de informação».

O computador pode ser utilizado para atingir estes objectivos através, designadamente, de três tipos de actividades:

- processamento de texto;
- elaboração de bases de dados;
- aquisição e processamento de dados, em experiências químicas.

#### Processamento de Texto

É uma das utilizações que imediatamente se costuma associar aos computadores. Existe no mercado uma gama variada de processadores de texto que

permitem, por exemplo, escrever equações químicas, colocar índices, alterar o tipo de letra, escrever em itálico ou sublinhar palavras, escrever letras gregas, elaborar tabelas, inserir imagens, etc. [9]. Contudo, processar um texto é mais do que escrevê-lo — é um modo de tornar mais criativo um trabalho escrito. É possível anotar as ideias, desenvolvê-las, modificá-las e redefini-las. Uma grande parte das pesquisas dos jovens envolve o registo de observações e previsões. O processador de texto pode ajudar no trabalho de planeamento, realização e avaliação de investigações. Exemplos de actividades são, designadamente,

- utilizar o atributo «cut and paste» do processador de texto para ordenar correctamente as diferentes etapas envolvidas numa actividade experimental estruturada.

- elaborar relatos das experiências integrando (via computador) tabelas ou gráficos

- preparar painéis: «Chuva ácida», «Problemas com a camada de ozono», «Segurança em casa e no laboratório», «Reciclagem de metais», etc.

- planear a primeira página de um jornal que destaque, por exemplo, a descoberta do primeiro plástico e das respectivas implicações.

#### Base de Dados [10]

Tabelas de massas molares ou de pontos de ebulição são exemplos de bases de dados. Também é uma base de dados uma tabela que integre a globalidade da informação anterior. Um programa base de dados permite introduzir os resultados de uma investigação ou de uma pesquisa num computador, oferecendo uma consulta que pode ser extremamente rápida e de resultados eficazes. Exemplos de temas que podem servir à elaboração de bases de dados são, por exemplo,

- dados referidos nos rótulos dos produtos alimentares
- aditivos de limpeza
- gestão e segurança do laboratório
- elementos químicos e propriedades

Os dados a registar provêm dos processos de medir, observar, registar e discutir.

#### Aquisição e Processamento de Dados, em Experiências Químicas

Cada experiência é monitorizada por um sensor apropriado ligado a um

computador, por uma interface. Os dados experimentais são recolhidos e processados pelo computador, através de um programa adequado.

O GEP do Ministério da Educação tem vindo a apetrechar as escolas básicas e secundárias com várias unidades de equipamento onde se incluem sensores (tipo «first sense» e «blue box») para utilização com interfaces e «software» adequado à aquisição e tratamento de dados recolhidos de experiências.

#### ACTIVIDADE I - Separação de uma mistura de sulfato de cobre e areia: utilização de um processador de texto para o planeamento da actividade experimental.

**Problema:** O sulfato de cobre é uma substância que se dissolve em água originando uma solução azul, mas a areia é um material que não é solúvel em água. Como separar a areia do sulfato de cobre?

#### PARTE I. Eis algumas etapas (não sequenciadas) do procedimento.

- Filtrar a mistura...
- Adicionar água à mistura sólida...
- Deixar a solução resultante evaporar até ao aparecimento de cristais...
- Verter uma porção da mistura para um copo...
- Triturar a mistura...
- Lavar o resíduo com água...
- Deixa secar os cristais...

#### Actividades:

1. Verifica se estão indicadas todas as etapas necessárias à completa separação. Caso negativo, acrescenta-as.
2. Recorrendo ao atributo «cut and paste», sequencia as diferentes etapas do procedimento.

#### PARTE II - Eis algumas justificações (também não sequenciadas) para cada etapa do procedimento anterior.

- ... separar a areia da solução de sulfato de cobre.
- ... separar os cristais da solução
- ... remover o sulfato de cobre da solução.
- ... deixar a solução arrefecer.

#### Actividades:

3. Procede como nas questões anteriores, fazendo corresponder a cada etapa do procedimento a respectiva justificação.
4. Quando tiveres terminado o trabalho, escreve o nome ou nome dos interveni-

entes e obtém a respectiva impressão. Tem em atenção a correcção linguística e científica.

**ACTIVIDADE EXPERIMENTAL II**  
- Aquisição e tratamento de dados, em experiências químicas

Durante a combustão, utilizando como comburente o oxigénio, produz-se luz e calor e em alguns casos água. A experiência pode ser seguida com recurso a sensores, designadamente de oxigénio, temperatura, luz e humidade. Um exemplo simples é a combustão de uma vela numa campânula.

**Equipamento e material:**

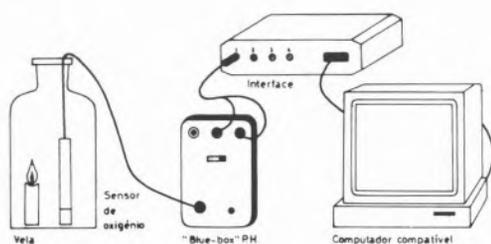
Computador compatível, interface universal, impressora, sensor de oxigénio, vela, campânula, fósforos.

**PARTE A - Que acontece à quantidade de oxigénio durante a combustão?**

**Método:**

*Montagem:*

1. Coloque a vela e o sensor de oxigénio no interior da campânula. (Mantenha afastado o sensor da vela).



2. Ligue o sensor de oxigénio e deixe em repouso, para estabilizar, durante cerca de 15 min.

*Calibração:*

3. Do «Datadisc Main Menu» prima C para a operação de calibração.
4. Prima 1 para calibrar o canal 1 e de seguida P para «Blue Box Sensor».
5. Prima O para seleccionar o sensor de oxigénio.
6. Proceda ao «teste de baterias» conforme as instruções.
7. Ligue o sensor para a posição «Air/Water». Com recurso ao botão da «blue box», controle o nível de oxigénio para a posição 21. (Este modo simples de calibração considera a percentagem

de oxigénio no recipiente de 21%).

*Registo de dados:*

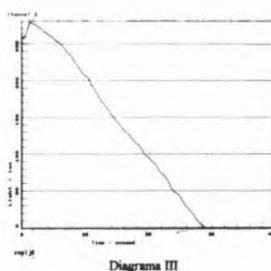
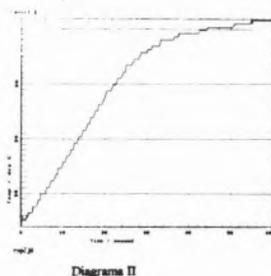
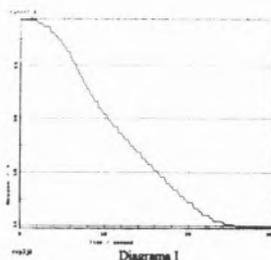
8. Do «Datadisc Main Menu» prima R, para «Record analogue data».
9. Prima «Enter»
10. Escolha o tempo de registo (por exemplo, 30 s)
11. Acenda a vela e imediatamente inicie a contagem do tempo premindo a tecla de «espaços».
12. Obtenha o gráfico (O diagrama I mostra o gráfico obtido numa dada experiência).

**Actividade:** Interpreta o gráfico obtido.

**PARTES A E B - Repete os procedimentos anteriores substituindo o sensor de oxigénio pelos sensores de temperatura e de luz.**

**Actividade:** Interprete os diagramas obtidos. (Os diagramas II e III são os gráficos obtidos com a utilização respectivamente do sensor temperatura e luz numa dada experiência).

(NOTA: Os três factores podiam ter sido estudados em simultâneo).



**CASO ESTUDADO II - Qual o melhor «produto de limpeza»?**

Os alunos vão investigar «produtos de limpeza» de uso caseiro cujo componente activo é o hipoclorito de sódio. O caso estudado pretende possibilitar aos alunos os seguintes objectivos do programa:

- Evidenciar o domínio de capacidades experimentais: planejar e realizar investigações; manipular dados e interpretar observações, seleccionar e usar técnicas, instrumentos e materiais, observar regras de segurança.
- Evidenciar a capacidade de relacionamento dos conhecimentos na resolução de problemas do dia-a-dia.
- Desenvolver a consciência do consumidor incluindo a avaliação crítica de produtos comerciais à disposição.

**PARTE I - 1. Leitura do rótulo que acompanha a embalagem**

Atenta no rótulo que acompanha a embalagem onde se referem, entre outros, os cuidados a ter na manipulação do produto e as condições em que deve ser manipulado.

**Actividades:**

1. Indica situações (i) em que podes usar directamente, o «produto de limpeza» (ii) em que o deves diluir antes de o usar e (iii) refere também situações em que não podes utilizá-lo.

2. Um dos rótulos da embalagem é designado «código de barras» que dá indicações sobre: o país de origem (os dois primeiros dígitos: 56 — Portugal), identificação do produtor (os cinco dígitos seguintes: 01059) e os cinco dígitos seguintes (05010) referem características do produto, como

- tipo, cheiro
- quantidade
- preço de venda
- modelo

O último dígito (4) é uma informação interna do local de venda. A assistente de vendas usa um «um leitor» do código de barras que envia para «caixa de registo de vendas» o tipo de produto assim como o respectivo preço.

• Elabora, recorrendo a um processador de texto, um pequeno texto sobre as vantagens e desvantagens do código de barras para o consumidor e para o vendedor.

**PARTE II. Medida do «poder de limpeza» do produto.**

- a. Mede 5 cm<sup>3</sup> do produto e verte para um Erlenmeyer de 150 ml.
- b. Adiciona 95 cm<sup>3</sup> de água destilada e agita bem.

**Actividades:**

- 3 Porque se dilui o produto?
- 4. Quantas vezes é diluída a amostra de produto?

c. Verte para uma proveta de 10 ml, 5 cm<sup>3</sup> de solução diluída do produto.

d. Com o auxílio de um conta gotas, transfere 1 cm<sup>3</sup> da solução para um tubo de ensaio.

e. Para uma outra proveta de 20 ml, verte 10 cm<sup>3</sup> de tinta de escrever.

f. Com um conta gotas adiciona, gota a gota, a tinta de escrever à solução da amostra contida no tubo de ensaio. Agita a mistura, após a adição de cada gota.

g. Pára a adição de tinta quando a solução diluída da amostra ficar azul. Regista o volume de tinta gasto.

h. Repete o ensaio 2-3 vezes.

i. Regista as tuas observações na tabela abaixo referida.

	Volume de tinta/cm <sup>3</sup>
Ensaio 1	
Ensaio 2	
Valor médio	

**PARTE III - Qual a melhor opção de compra?**

Organiza uma tabela como a referida a seguir

A	B	C	D	E	F

Na coluna,

A. Escreve o nome comercial do produto que utilizaste.

B. Indica o preço de venda.

C. Capacidade do recipiente.

D. Custo de 1 cm<sup>3</sup> do produto.

E. Volume de tinta que reage com 1 cm<sup>3</sup> de produto (valor médio calculado anteriormente)

F. Custo de produto que reage com 100 cm<sup>3</sup> de tinta. O valor pode ser usado para comparares com o preço de venda.

G. Regista também na tabela os resultados obtidos pelos teus colegas com amostras de outros produtos.

**ACTIVIDADES (eventualmente em grupo)**

5. Utilizando os valores recolhidos indica o «produto de limpeza» mais eficaz. Compara a tua conclusão com o preço de venda e decisão de compra.

6. Comenta o método utilizado na

investigação. Terá precisão suficiente para uma comparação satisfatória dos produtos analisados?

7. Com base nos dados recolhidos escreve, numa perspectiva de consumidor, um artigo, a ser integrado no jornal da escola, acerca de tais produtos de limpeza. Recorre a um processador de texto.

1. Designadamente Ciências da Natureza, Educação Visual e Tecnológica, Ciências Naturais, Educação Tecnológica (opção), Biologia, Geografia.

2. National Science Teachers Association (1992). *The NSTA Position Statement Science/Technology/Society (STS)*, Washington, DC.

3. «Encontro de Química sobre Trabalho de Laboratório», Escola Secundária das Laranjeiras, Ponta Delgada, Açores, Abril, 1992.

4. «Os Novos Programas de Química — Filosofia e Inovação Pedagógica», 1.ª Jornadas de Formação da Escola Secundária de Viriato, Viseu, Abril, 1992.

5. «Trabalho de Laboratório numa Perspectiva de Mudança», Escola Secundária Augusto Gomes, Matosinhos, Maio, 1992.

6. «O Trabalho de Laboratório nos Novos Programas de Química», Escola Secundária de Loures, Maio, 1992.

7. Walks, L.J., «The responsibility Spiral: a curriculum framework for STS Education», TIP, 31 (1) (1992) 13-19.

8. A. Correia Cardoso e outros, «A Química do Quotidiano» (em preparação).

9. J. Fêria Seita, «Quiminformática — A Química e os computadores», Livraria Almedina, Coimbra, 1991.

10. cit 9.

Atenta no rótulo que acompanha a embalagem onde se referem, entre outros, os cuidados a ter na manipulação do produto e as condições em que deve ser manipulado.

**Para lavagem a mão**

- Dois copos para cada 10 litros de água.
- Deixar a roupa de molho durante 30 minutos e depois enxaguar com muita água.

**Para lavagem na máquina**

- Usar o compartimento para a lixívia e seguir as instruções do fabricante.

**NEOBLANC**

Clássica Perfumada Casa

- Produto irritante
- Irritante: manter fora do alcance das crianças.
- Solução com 5.1% de cloro activo quando embaalado.
- Contém hipoclorito de sódio 5-15%.
- Evitar o contacto com a pele e os olhos.
- Em caso de contacto accidental lavar com muita água corrente.
- Não ingerir. Em caso de ingestão accidental não provocar o vomito. Beber água ou leite e contactar: Tel: (01) 7950 143
- Em contacto com ácido sulfónico libera gases tóxicos
- Não colocar ao sol ou ao calor

**Para usar em todas as superfícies da casa**

- Um copo para cada 4 litros de água.

**Lava e desinfecta todos os sanitários**

- Vertir um copo e enxaguar depois de 10 minutos.

**GARANTIDA POP**

A LIXÍVIA MAIS VENDIDA NA EUROPA

FABRICADO POR PRISTER & GAMBEL LTD. OENAS - PORTUGAL

5 601059 050104

\*Departamento de Química Universidade de Coimbra

# Condutimetria

MARIA JOSÉ CALHORDA\*

## INTRODUÇÃO

O movimento de iões em solução permite a passagem de corrente eléctrica. Através da variação da condutibilidade duma solução (ou da sua resistência) pode-se, por exemplo, determinar a curva de titulação, desde que o número de tipo de iões presentes varie à medida que se adiciona titulante. Medidas de condutibilidades molares de soluções de complexos podem ser um auxiliar importante na determinação da sua composição, uma vez que o número de iões presente na solução, para uma dada concentração, depende da estequiometria do complexo.

## CONDUTIBILIDADE E CONDUTIBILIDADE MOLAR

A corrente eléctrica é transportada em solução por iões, dependendo por isso do número de iões e das suas características. A resistência oferecida à passagem de corrente por um dado volume de solução contido entre dois eléctrodos de área  $A \text{ cm}^2$ , à distância de  $l \text{ cm}$  é dada pela lei de Ohm, variando com a geometria da célula.

$$R = (l/A)\rho \text{ ohm}$$

$\rho$ , a resistividade (ohm cm), é numericamente igual ao inverso da condutibilidade, pelo que

$$k = (l/A) \cdot (1/R) = Q/R \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

onde  $Q = l/A$  se designa por constante da célula. Para a determinar, devido à impossibilidade de o fazer de modo directo, costuma-se medir a condutibilidade de uma solução para a qual ela seja conhecida.

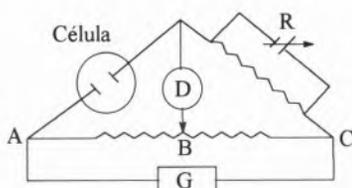


Figura 1 - Esquema duma célula de condutividade

A Figura 1 mostra o esquema sumário de uma célula de condutibilidade. A ideia básica é a de aplicar um determinado potencial aos dois eléctrodos da célula e medir a corrente eléctrica. Os valores de voltagem e da corrente permitem determinar a condutibilidade.

É útil definir condutibilidade molar,  $\Lambda_M$ , que é a condutibilidade de uma solução hipotética contendo uma mole de soluto por unidade de volume. Para uma solução de concentração molar  $c$ , será

$$\Lambda_M = 1000k / c \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Analogamente, pode-se definir condutibilidade equivalente,  $\Lambda_{eq}$ , desde que se considere a concentração  $c$  expressa em equivalentes/litro.

## VARIAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE COM A CONCENTRAÇÃO

A condutibilidade de uma solução é devida à contribuição das várias espécies iónicas presentes. Considerando um sal  $M_{n^+} A_{n^-}$ , obter-se-á por dissolução um electrólito contendo  $n^+$  iões de carga  $z^+$  e  $n^-$  iões de carga  $z^-$ . Sendo o electrólito neutro ( $n^+z^+ = n^-z^-$ ) a condutibilidade molar da solução é dada por

$$\Lambda_M = F n^+ z^+ (l^+ + l^-)$$

onde  $F$  é a constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>), e  $l^+$  e  $l^-$  representam as mobilidades dos iões positivos e negativos, respectivamente. Estas mobilidades relacionam a velocidade  $v$  de cada ião com a intensidade  $E$  do campo eléctrico ( $v=l/E$ ).

A condutibilidade molar duma solução depende portanto do número de iões, da sua carga e da sua mobilidade. Se um electrólito estiver totalmente dissociado, a condutibilidade molar não deve depender da concentração. Na realidade, para electrólitos fortes (os que se encontram totalmente dissociados) ela diminui um pouco à medida que aumenta a concentração, enquanto que para electrólitos fracos (os que se encontram parcialmente dissociados) essa diminuição é muito mais acentuada. Na figura 2 representa-se a variação da condutibilidade molar com a concentração para vários electrólitos.

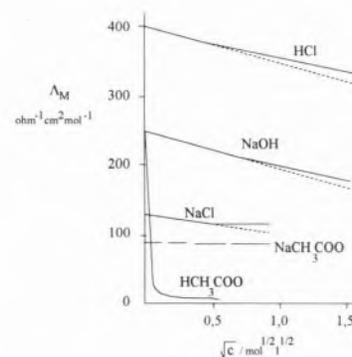


Figura 2 - Variação da condutibilidade molar com a concentração.

Deve-se a Arrhenius as primeiras ideias tendentes a explicar este comportamento. Segundo ele, pode-se definir um grau de dissociação  $\alpha$ , igual ao quociente entre o número de moles dissociadas,  $N$ , e o número de moles dissolvidas,  $N'$ .

$$\alpha = N/N'$$

Como as moléculas não dissociadas não contribuem para a condutibilidade, a condutibilidade molar será expressa por

$$\Lambda_M = \alpha F (n^+ z^+ l^+ + n^- z^- l^-)$$

Quando a concentração da solução tende para zero, como no caso duma solução extremamente diluída,  $\alpha$  tende para um (dissociação total) e a condutibilidade molar para um valor máximo que se designa por  $\Lambda_0$  (condutibilidade a diluição infinita).

Se a variação de condutibilidade for apenas devida à variação de  $\alpha$ , pode-se concluir que

$$\alpha = \Lambda_c / \Lambda_0$$

em que  $\Lambda_c$  é a condutibilidade molar duma solução de concentração  $c$ .

Ostwald relacionou a expressão anterior com a que dá a constante de equilíbrio  $K_d$  relativa à dissociação dum electrólito fraco AB em  $A^+ + B^-$ .

$$K_d = \frac{c \Lambda_c^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_c)}$$

Estes argumentos funcionam para soluções diluídas de electrólitos fracos, como se pode ver pelos dados da Tabela 1.

**Tabela 1 - Cálculo da constante de dissociação do ácido acético em água (lei de diluição de Ostwald) a T=298 K sendo  $\Lambda_0 = 387,9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**

Obtém-se neste caso uma verdadeira constante, independentemente do valor da concentração da solução. Em contrapartida, os resultados obtidos para electrólitos fortes, calculados do mesmo modo, são francamente maus, como se pode observar na Tabela 2.

c/mol l <sup>-1</sup>	$\Lambda_c/\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Percentagem de dissociação	$K_d \times 10^5$
1,011	1,443	0,372	1,405
0,2529	3,221	0,838	1,759
0,06323	6,561	1,694	1,941
0,03162	9,260	2,389	1,846
0,01581	13,03	3,360	1,846
0,003952	25,60	6,605	1,843
0,001976	35,67	9,200	1,841
0,000988	49,50	12,770	1,844
0,000494	68,22	17,600	1,953

$10^4 \times c/\text{mol l}^{-1}$	$\Lambda_c/\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	« $K_d$ »
0,28408	425,13	0,0116
0,81181	424,87	0,02666
1,7743	423,94	0,03355
3,1863	423,55	0,05139
5,9146	422,54	0,05995
7,5404	421,78	0,07169
15,768	420,00	0,1055
18,766	419,76	0,1212

No caso dos electrólitos fortes, é necessário atender à variação de mobilidade dos iões devido ao aumento de concentração, não incluída no modelo anterior, descrita por dois efeitos chamados *electroforético* e *de tempo de relaxação*.

Quando se aplica uma determinada diferença de potencial a uma solução, os iões vão mover-se com uma certa velocidade por acção do campo eléctrico. Como cada ião está solvatado e transporta consigo a sua camada de solvatação (moléculas de solvente e iões com predominância dos de sinal contrário), o seu movimento é retardado pelo movimento, em sentido oposto, da camada de solvatação. Este efeito, que se torna mais importante com o aumento da concentração dos iões, designa-se por *electroforético*. Como consequência de o ião e a sua camada de solvatação de deslocarem em sentidos opostos, a distribuição de cargas em torno dum dado ião deixa de ser simétrica. A concentração momentânea dum carga de sinal oposto à do ião na direcção oposta àquela para onde ele se dirige, dificulta o seu movimento, tornando a sua mobilidade menor. O *tempo de relaxação* é o tempo necessário para restabelecer a simetria esférica de distribuição de cargas em torno de cada ião. Como é fácil de imagi-

nar, este tempo aumenta com a concentração da solução. Estes dois efeitos são os responsáveis pela diminuição da condutibilidade com a concentração que se observa nas soluções de electrólitos fortes.

Os valores de condutibilidades de diversos electrólitos a diluição infinita são diferentes entre si, como se pode observar na Figura 2, e podem-se calcular admitindo que cada ião contribui para a condutibilidade independentemente dos outros. Por exemplo,  $\Lambda_0$  é muito maior para HCl do que para NaCl, ambos electrólitos fortes, porque as condutibilidades iónicas a diluição infinita dos iões H<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> são respectivamente 349,85 e 50,15 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

### ... E COM A FORÇA IÓNICA

Em qualquer solução de electrólito há variadas interacções soluto-soluto, solvente-soluto, solvente-solvente, pelo que apenas no limite da diluição infinita o seu comportamento é ideal. Todas as outras soluções, isto é, as que não estão infinitamente diluídas, se afastam deste comportamento. Um tratamento rigoroso deve portanto incluir o uso de actividades em vez de concentrações.

**Tabela 2 - Tentativa de cálculo da «constante da dissociação» do ácido clorídrico em água (lei da diluição de Ostwald) a T=298 K sendo  $\Lambda_0 = 387,9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**

### APLICAÇÕES

#### 1. Titulações condutimétricas, uma aplicação à Análise Quantitativa

Consideremos a titulação dum ácido forte AH com uma base forte BOH. As condutibilidades iónicas dos iões H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> são extremamente elevadas, quando comparadas com as de outros iões. Deste modo, antes do ponto de equivalência, como os iões H<sup>+</sup> vão sendo progressivamente substituídos por iões B<sup>+</sup>, a condutibilidade da solução diminui (o número de iões A- mantém-se constante). Após o ponto de equivalência como os iões H<sup>+</sup> vão sendo progressivamente substituídos por iões B<sup>+</sup>, a condutibilidade da solução diminui (o número de iões A- mantém-se constante). Após o ponto de equivalência, aumenta progressivamente a quantidade de iões OH<sup>-</sup> em solução, o que conduz a um aumento significativo de condutibilidade. A curva de titulação tem, portanto, a forma dum V, obtendo-se o ponto de equivalência a partir do ponto de intersecção das duas rectas. Na Figura 3 representa-se a curva de titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio.

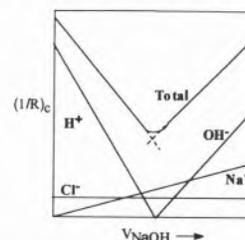


Figura 3 - Titulação condutimétrica de HCl com NaOH

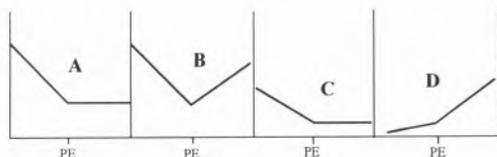


Figura 4 - Esquemas de titulações ácido-base (PE representa o ponto de equivalência)  
 A - Titulação de HCl com NH<sub>3</sub>  
 B - Titulação de HCl com NaOH  
 C - Titulação de NaOH com CH<sub>3</sub>COOH  
 D - Titulação de CH<sub>3</sub>COOH com NaOH

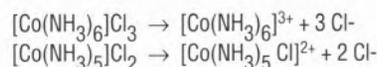
A curva («total» na figura 3) está corrida para o efeito de diluição, indicando-se a contribuição separada de cada ião. Note-se que o efeito de diluição é pequeno, porque a solução de titulante costuma ser muito mais concentrada do que a do titulado.

Como se pode calcular, a presença de um electrólito fraco (base e/ou ácido) vai alterar esta descrição, devido à variação do grau de dissociação. A forma da curva de titulação deduz-se como no caso anterior. Mostram-se alguns outros casos na Figura 4.

## 2. Condutibilidades molares na análise de complexos

A utilização de dados condutimétricos como meio de obter informação estrutural remonta a Werner e aos princípios da Química de Coordenação. Em particular, nos complexos de cobalto possuindo as estequiometrias CoCl<sub>3</sub>.6NH<sub>3</sub>, CoCl<sub>3</sub>.5NH<sub>3</sub>, CoCl<sub>3</sub>.4NH<sub>3</sub> e CoCl<sub>3</sub>.3NH<sub>3</sub> os valores de condutibilidades molares são totalmente diferentes, pois no primeiro caso o sal é o tipo 3:1, no segundo 2:1, no terceiro 1:1, enquanto o quarto é neutro.

Exemplo:



No primeiro caso, há mais iões em solução e o catião tem carga mais elevada. A condutibilidade molar da solução deve ser maior do que para o segundo caso.

Admite-se, pois, que a maior contribuição para a condutibilidade molar provém do diferente número e carga dos iões. Convém usar soluções com a mesma concentração, para minimizar o efeito da variação de  $\Lambda_M$  com a concentração (normalmente usa-se uma concentração 10<sup>-3</sup> M). Estas determinações pressupõem a determinação de valores absolutos de condutibilidades (ao contrário das titulações!) e a sua utilidade é directamente proporcional ao conjunto de valores existentes para comparação, no caso duma amostra desconhecida. O uso de solventes não aquosos tornou-se uma necessidade na maior parte dos casos.

## REFERÊNCIAS

Descrições detalhadas deste assunto podem encontrar-se em qualquer livro sobre métodos instrumentais de análise. Existem pelo menos dois editados em Portugal:

Maria de Lurdes S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.

H. Willard, L. Merritt, Jr., J. Dean, *Análise Instrumental*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1973.

Recomenda-se ainda o texto «Química Analítica II - Condutimetria», de J. Costa Pessoa e L. Vilas Boas, ed. AEIST, Lisboa, 1988.

Entre as obras em língua inglesa podem-se referir, por exemplo:

R. D. Brown, *Introduction to Chemical Analysis*, McGraw-Hill, NY, 1983.

K. A. Robinson, *Chemical Analysis*, Little, Brown and Co., Boston, 1987.

C. N. Reilley, D. J. Sawyer, *Experiments for Instrumental Methods. A Laboratory Manual*, McGraw-Hill, NY, 1961.

W.J. Geary, *Coordination Chemistry Reviews*, 7 81-122 (1971)

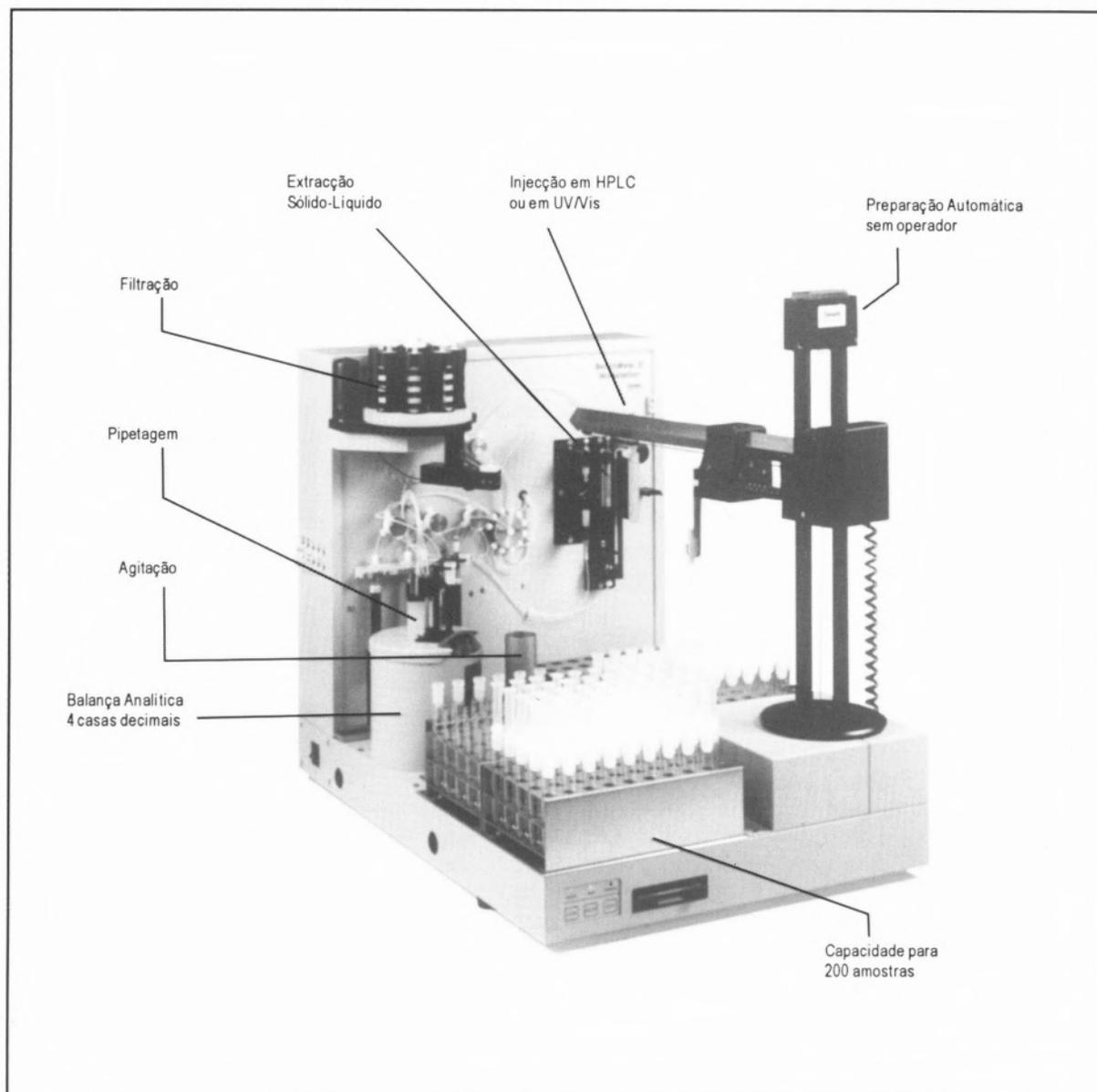
J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, NY, 1970.

\* Departamento de Engenharia Química  
 Instituto Superior Técnico

UMA GRANDE ESCOLA;  
 UMA GRANDE LIVRARIA;  
 Barata Técnica

Av. Rovisco Pais . 1000 Lisboa . Telf. 847 34 21 (ext 1853)  
 De Segunda a Sexta das 9 às 21 horas

## Inovação na Preparação de Amostras



### *Prepara mais amostras em menos tempo - automaticamente*

A Estação de Trabalho BenchMate automatiza a preparação de amostras para análises instrumentais. A BenchMate faz diluições, adiciona reagentes e padrões internos, mistura e agita soluções, calcula densidades e pesa as amostras. Técnicas manuais de limpeza

**Zymark®**

como filtração por membrana e extracção sólido-líquido são facilmente automatizadas com colunas e filtros "standard". As amostras depois de preparadas podem ser injectadas em sistemas de HPLC ou enviadas para espectrofotómetros de UV/Vis automaticamente.

*Innovators in Laboratory Technology*

*Para mais informações contacte o distribuidor da Zymark em Portugal:*

**Dias de Sousa, Lda.**  
Quinta da Piedade, lote 15, r/c  
2625 Póvoa de Santa Iria  
Tel: 01-9592316  
Fax: 01-9590813

**Dias de Sousa, Lda.**  
Rua Gonçalo Cristovão, 294, 7º-E/T  
4000 Porto  
Tel: 02-310839  
Fax: 02-323573

**Dias de Sousa, Lda.**  
Canada dos Folhadais, 15  
9700 Angra do Heroísmo  
Tel: 095-32512  
Fax: 095-31338

## LUMISTOX - Analisador de Toxicidade



O LUMISTOX, sistema de testes biológico desenvolvido pela firma DR. LANGE, permite determinar a toxicidade em amostras de águas, efluentes, solos, sedimentos e produtos químicos, de forma fácil, rápida e fiável.

O Luminómetro regista e interpreta as variações de emissão de luz, conhecida por bioluminescência, produzidas em fotobactérias, por exposição a substâncias tóxicas.

Como pré-teste, complemento ou substituto da análise química, o teste de toxicidade, obrigatório há anos nos Estados Unidos, está já contemplado nas Normas Europeias AFNOR T90-320, NEN 6516, DIN 38412 e em vias de publicação em Espanha.

## VACUUBRAND - Produzir Vácuo Protegendo o Ambiente



A utilização de Trompas de Água tem sido, desde há décadas, prática comum nos laboratórios, obrigando a um enorme consumo de água e à contaminação da água de esgoto por vapores e gases tóxicos. Por seu turno, as Bombas Rotativas, vulgarizadas nos últimos anos, consomem óleo e contêm produtos venenosos como o PCB, que é lançado no esgoto, além de que são demasiado sensíveis à corrosão por produtos químicos, o que lhes diminui a operacionalidade.

As Bombas de Diafragma são isentas de óleo e não consomem água, não produzindo também desperdícios poluentes. Os seus componentes, em PTFE, são intrinsecamente resistentes à corrosão.

Para aplicações que exijam alto vácuo, a VACUUBRAND acaba de lançar no mercado uma nova geração de Bombas Híbridas, concebidas para trabalhar com gases agressivos, dispensando em absoluto as ratoeiras de

arrefecimento e permitindo uma eficiente condensação e recuperação dos solventes à saída da bomba.

A linha VACUUBRAND cobre toda a gama de aplicações em laboratório, da estufa de vácuo ao liofilizador, dos evaporadores rotativos aos concentradores de vácuo, da secagem de géis às aplicações rotineiras em filtração.

Contacto:  
LABNORMA, LDA.  
Rua Infantiaria Dezasseis, 41- 2.º  
1200 LISBOA  
Tel: (01) 692414/692413  
Fax: (01) 656262

## Novos Banhos de Circulação Neslab



Foram recentemente lançados no mercado os novos banhos de circulação Neslab que não utilizam CFC's. Disponíveis em cerca de vinte modelos de - 25 a 150 ° C, analógicos/digitais ou com micro-processador incorporado, dispõem de controladores remotos, proporcionando tanto um rápido arrefecimento como um igualmente rápido aquecimento. Estes banhos não apresentam problemas de limpeza, manutenção, segurança e comunicação (RS 232 C incluída).

Contacto:  
ELNOR - Equipamentos Técnicos  
e de Laboratório, S.A.  
R. Camões, 835  
4000 PORTO  
Tel: (02) 4102505 - Fax: (02) 4102831

## Equipamento Strohlelin



O equipamento "Strohlein" é fabricado de acordo com as normas internacionais e reconhecido e aprovado pelas autoridades responsáveis. De entre a vasta gama de equipamento referido, salientam-se:

- Sistemas de Medida para protecção no Trabalho (sistemas de amostragem);
- Sistemas Modulares de Instrumentação para protecção do meio ambiente (analisadores de AOX, EOX, POX, TIC, TOC e TC);
- Analisadores de Sólidos (análise de carbono, enxofre, oxigénio, azoto e hidrogénio).

Contacto:  
SOQUÍMICA - Sociedade de Representações de Química, Lda.  
R. Coronel Santos Pedroso, 15  
1500 LISBOA  
Tel: 7165160 - Telefax: 7165169

## Espectrómetro de Massa de Quadrupolo Finnigan Mat



Os novos Espectrómetros de Massa de Quadrupolo da Finnigan Mat oferecem soluções para qualquer problema analítico.

O SSQ 7000 é um Espectrómetro com características de investigação e uma gama de Massa 4 a 2500 v. e detecção de iões negativos. Com a adição de uma fonte de ionização atmosférica, oferece uma informação estrutural de compostos ionizados por ESI e APCI.

Por sua vez, o TSQ 7000 é um Espectrómetro de Massa de Quadrupolo mais avançado e versátil, permitindo a verdadeira possibilidade MS/MS. Para aumentar a especificidade e melhorar a sensibilidade e limites de detecção, o TSQ pode efectuar monitorização selectiva de reacção (SRM) no modo MS/MS.

## Bomba Perkin-Elmer Série 2000

Face às necessidades manifestadas pelos clientes de HPLC (tamanho mais reduzido, fácil acesso para serviço, display grande e de fácil leitura, redução do número de cabos e ligações), a Perkin-Elmer acaba de lançar no mercado a sua quinta geração de bombas - série 2000.



Assim, e para além das características já referidas, esta nova bomba permite:

- Arquivo em memória não volátil até 20 métodos;
- Edição em tempo real do método activo;
- Display gráfico do desenvolvimento de solvente;
- Código de manutenção e história do aparelho para diagnóstico e serviço;
- Upgrade de isocrática e binária ou quaternária dentro da mesma bomba;
- Controlo de operação "stand-alone" ou controlo externo através de "1020 Plus" ou "Turbo LC Plus".

Contacto:  
Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda  
R. Dr. Alvaro de Castro, 77- 1600 Lisboa  
Tel: 796 2172 - Fax: 793 7035  
Telex: 60 245 ILC P

## Espectrómetros para Indústria Alimentar



Em resultado de um recente acordo de representação exclusiva com a firma francesa Anadis Instruments, S.A., fabricante de uma nova série de Espectrómetros FTIR optimizados e particularmente dedicados a análises de leite e produtos lácteos, a Dias de Sousa, Lda., começou a comercializar entre nós os AEGYS MI 600, com capacidade para 600 amostras/hora, o MI 100, para 150 amostras/hora e o último equipamento desenvolvido pela Anadis, o AEGYS MI 200.

Este último analisador é capaz de medir gordura, proteínas, lactose, sólidos totais e sólidos totais não gordurosos em amostras lácteas líquidas, pastosas ou em pó. A repetibilidade dos resultados é melhor do que 0,5%

e a precisão melhor do que 1%. A eficiência de limpeza entre amostras é melhor do que 99% e a gama de medida para cada um dos parâmetros é de 0 a 40%.

Os Espectrómetros FTIR possibilitam, pela primeira vez na indústria alimentar, o recurso ao infra-vermelho com transformada de Fourier, e permitem:

- A obtenção de um espectro completo de alta resolução;
- Que todos os comprimentos de onda sejam obtidos de uma só vez;
- A análise de todos os parâmetros em simultâneo;
- Simplicidade mecânica;
- Precisão intrínseca de laser para obtenção de comprimento de onda;
- Sistema aberto, com análise de mais componentes num futuro próximo - água, antibióticos, etc.

Contacto:  
Dias de Sousa, Lda.  
Quinta da Piedade, Lote 15  
2625 Póvoa de Santa Iria  
Tel: 9592316/9592409  
Fax: 9590813

## Análise de Mercúrio nos Produtos Alimentares

Para a determinação de concentrações muito baixas de mercúrio em amostras líquidas e sólidas de produtos alimentares existe agora um espectrofotómetro de absorção atómica.

Trata-se de um equipamento que dispensa a prévia preparação da amostra e apresenta resultados independentes da matriz, simplificando assim o método de calibração e possibilitando, devido à posição das células, determinações a dois níveis de concentração pela utilização de um só feixe. Por outro lado, a sensibilidade deste instrumento, controlado por um computador com software gráfico, é bastante superior aos mínimos exigidos para a análise de águas, bebidas e produtos alimentares em geral.

## Bomba para Cromatografia de Alta Pressão

Encore™ HPLC é uma nova bomba para cromatografia de alta pressão, isocrática ou gradiente, com tecnologia inovadora e indicada para todos os laboratórios onde as elevadas performances, a confiança total em operações não acompanhadas e o espaço são factores críticos.

Com 10 cm de largura, esta bomba permite poupar espaço de bancada e, com um só pistão, apresenta as mesmas características analíticas das mais recentes bombas de duplo pistão. A Encore™ HPLC oferece ainda a segurança de um desenho inovador do pistão/vedante e

de um software de diagnóstico que assegura um fluxo preciso, uma bomba auto-ferrante e a detecção e correcção de bolhas. Utilizada como bomba de gradiente, fornece a mistura correcta a cada movimento do pistão, dispendo de uma agitação dinâmica sem qualquer agitador.

## Concentração de Extractos Alimentares e Ambientais por Evaporação

Utilizado nos laboratórios como uma alternativa automática aos tradicionais evaporadores rotativos manuais, Turbo Vap II permite tratar amostras 10 vezes mais rapidamente do que o normal e concentra seis amostras de uma só vez, bastando para tal colocá-las na máquina, programar a temperatura, seleccionar o volume final do concentrado e deixar evaporar até que o alarme indique o fim da operação, obtendo-se assim recuperações reprodutíveis de ensaio para ensaio.

Contacto:  
Dias de Sousa, Lda.  
Cda. dos Folhadais, 15 - Angra do Heroísmo  
Tel: (095) 32512 - Fax: (095) 31338

## Cromatógrafo Star - CX Varian

Os novos cromatógrafos gás-líquido da Varian, série Star CX, são construídos para suportar um trabalho intensivo nas mais severas condições ambientais. Diversas características ergonómicas facilitam e aumentam a rentabilidade, nomeadamente luz no forno até um auto-amostrador deslizante de modo múltiplo e uma capacidade automática de micro-extracção em fase sólida.

A operação em Windows permite controlar até quatro GC's e ainda a aquisição simultânea de dados até oito canais. pela combinação do GC com a nova estação de dados Star.



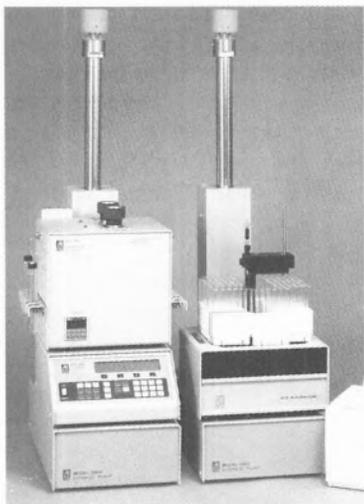
## SpectrAA - 250 Plus Varian



Também da Varian, o SpectrAA - 250 Plus é um económico sistema de absorção atómica que proporciona as mais diversas possibilidades. Disponde de software central de controlo e de uma automatização completa, garante que as melhores condições de trabalho sejam rapidamente atingidas para qualquer tipo de análise: chama, forno ou hidretos.

Para melhorar a produtividade do laboratório, este equipamento inclui uma grande variedade de acessórios e conta ainda com óptica de feixe-duplo de alta tecnologia, garantia de bons resultados e de estabilidade ao longo do tempo.

## SFE - Extracção por fluido super-crítico



A tecnologia SFE, utilizando substâncias extractivas não tóxicas, permite extrair com maior rapidez uma variada gama de substâncias, de forma económica e sem riscos para o operador e para o ambiente.

Ao modificar as condições de temperatura e pressão a que o fluido supercrítico é sujeito, o sistema simula uma série elutropica de solventes, desde os apolares até aos francamente polares como o diclorometano. Com a adição de um modificador como o metanol (até 10%), a gama de polaridade pode ser

aumentada, permitindo o uso da técnica na extracção de substâncias de média polaridade.

O campo de aplicação do sistema SFE é variado e engloba polímeros, produtos agrícolas e alimentares, controlo de qualidade industrial, drogas, produtos farmacêuticos, meio ambiente, etc.

## Bomba Star 9012 e Detector UV - VIS STAR 9050



A nova bomba para cromatografia líquida de alta pressão modelo LC Star 9012, da Varian, apresenta, entre outras, as seguintes características: gradiente ternário, controlo por microprocessador, precisão de fluxo 0,3% RSD a 1.0 ml/min. MeOH/Água, programação até quatro impulsos de pistão com misturador adequado, memorização de métodos analíticos, possibilidade de funcionar de modo manual usando o respectivo microprocessador ou de ser controlada por computador IBM compatível mediante software LC Star 9020, auto-diagnóstico de avarias e sistema de segurança no caso de interrupção de corrente.

Por sua vez, o detector Varian, modelo Star 9050, dispõe de uma gama de comprimento 190-700nm, programação do comprimento de onda, determinação de auto-zero e relays externos, auto-diagnóstico de avarias, funcionamento manual através de microprocessador, que pode ser auto-controlado por computador IBM compatível e com os mesmo software referido.

Contacto:  
Emílio de Azevedo Campos, Lda.  
Rua 31 de Janeiro, 137/145  
4000 PORTO  
tel: (02) 2000254  
fax: (02)2081642  
Rua Antero de Quental, 17, 1º  
1100 LISBOA  
tel: (01) 3520194  
fax: (01) 3533382

## CORRECÇÃO:

No anúncio do último número, referente à firma Riedel-de-Haën, onde se lê "ISO 9001", deverá ler-se "ISO 9000"

# Análise do Programa Alkimers

J.P. LEAL\*

Às vezes um programa de computador pode complicar o que é simples. Tal não se passa com o programa aqui em análise. ALKIMERS (Alkane Isomers) é um tutor para estudantes e aborda um dos primeiros problemas encontrados na Química Orgânica, o isomerismo e a nomenclatura de hidrocarbonetos saturados.

Trabalhar com o programa é bastante fácil, mesmo intuitivo, pois para cada um dos menus a opção seleccionada é indicada através de uma cor diferente, podendo ser alterada utilizando as teclas de função (F1, F2,...) ou as teclas ↑ e ↓. Para activar a selecção efectuada basta premir **Enter**. A tecla **Esc** permite passar para o menu ou submenu imediatamente anterior, ou no caso do menu principal sair do programa.

O menu principal (Figura 1) apresenta as sete possíveis escolhas dentro do programa. Destas salientam-se em primeiro lugar os tutoriais (F2, F3 e F5). O primeiro (F2) apresenta 6 ecrãs com as regras básicas da nomenclatura de alcanos, como por exemplo o nome base dos alcanos (até  $n=10$ ), o nome dos vários substituintes e as regras para a numeração da cadeia. Todas estas regras são assumidas como conhecidas no segundo tutorial (Intermediate nomenclature) onde ao longo de 7 ecrãs se apresentam os nomes base para alcanos lineares com cadeias até 60 carbonos, se explica como se numera uma cadeia com vários substituintes (de modo a evitar se possível substituintes ramificados) e se introduzem os nomes tradicionais para alguns dos substituintes mais comuns (p. ex. isopropil = 1-metiletil, terbutil = 1,1-dimetiletil).

O último dos tutoriais (F5) ensina a construir e a encontrar, de modo sistemático, todos os isómeros de um dado

alcano. Durante a «lição» o programa vai alertando para alguns erros mais comuns e que conduzem à repetição ou esquecimento de algum dos isómeros.

A opção F7 é um interruptor ON/OFF que permite ligar ou desligar o som. Embora o programa não tenha nenhum efeito sonoro espectacular, se puder mantenha-o ligado.

As restantes opções (F1, F4 e F6) permitem uma participação mais activa do estudante pois apresentam uma variedade de exercícios aos conhecimentos do utilizador. A primeira delas (Display of isomers) propõe calcular o número de isómeros para os hidrocarbonetos do metano ao decano. Após escolher qual o hidrocarboneto o utilizador é desafiado a adivinhar o número de isómeros. Claro que para  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$  este problema é trivial pelo que o programa nem põe a pergunta apresentando de imediato a resposta. Nos outros casos após a resposta o programa corrige (se for caso disso) e apresenta a fórmula estrutural dos isómeros. Para os casos em que existem mais de oito carbonos não é possível todos eles serem apresentados simultaneamente no ecrã, pelo que o programa decompõe o problema em vários sub-problemas. Por exemplo para  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  quantos metil-heptanos, quantos dimetil-hexanos, etc.

A opção F4 gera aleatoriamente uma cadeia de carbonos e desafia o utilizador a numerá-la e nomeá-la de modo correcto. Em cada um destes passos o programa corrige o utilizador (em caso de erro) ou felicita-o. É claro que se pode ser preguiçoso e pedir que o programa faça todo o trabalho sem sequer tentar acertar, mas não tem muita graça. Para poder adequar este desafio aos conhecimentos do utilizador existe um pequeno sub-menú inicial que permite escolher o grau de dificuldade (novato, intermédio ou especialista). O grau de dificuldade reflecte-se na maior ou menor complexidade das cadeias de carbonos propostas pelo programa.

A última das opções (F6) é um exercício para ganhar prática na identificação de estruturas idênticas. Seis estruturas são geradas aleatoriamente pelo programa e o utilizador desafiado a identificar quais de entre elas são iguais. Para tal dispõe de várias cores que pode atribuir às várias estruturas (estruturas

idênticas = cor igual). O programa corrige a resposta indicando quais as estruturas idênticas.

É ainda de referir que em grande parte dos ecrãs existem instruções ou explicações na parte inferior do monitor para além de uma opção de Help (Shift + F1) o que torna extremamente fácil o uso do programa. Note-se ainda que devido ao seu carácter de ensino e prática não está prevista qualquer opção de impressão, o que se afigura acertado.

Uma apreciação global ao programa só pode ser muito positiva e, não fora o facto de ser em inglês (o que torna difícil em especial acertar os nomes dos compostos), seria de aconselhar todas as Escolas que leccionam os primeiros anos de Química a adquiri-lo. Mesmo assim, pode ser de extrema utilidade.

Quaisquer questões poderão ser enviadas para a sede da SPQ ao cuidado do autor desta análise. O programa Alkimers foi adquirido pela SPQ, e está à disposição dos sócios que o pretendam consultar antes de o adquirir.

## A nossa classificação:

Cálculo	-
Gráficos	4
Interação com o utilizador	4
Impressão	-
Manual	4

1 - Mau, 2 - Sofrível, 3 - Razoável, 4-Bom, 5 - Muito bom

## Necessidades de Hardware:

IBM PC ou compatível com placa EGA (ou VGA). Necessita apenas uma drive de baixa densidade (5" 1/4 ou 3" 1/2), embora um disco rígido facilite as operações em termos de velocidade.

## Fornecedor:

Journal of Chemical Education: Software, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, WI 53706 EUA.

**Preço:** Fornecido num pacote juntamente com mais três programas, 70 dólares (1993).

\* Dep. Química, ICEN-INETI, Sacavém.

## Main Menu

- F1 Display of isomers
- F2 Elementary nomenclature
- F3 Intermediate nomenclature
- F4 Finding the longest chain
- F5 Isomer construction
- F6 Spot the duplicates
- F7 Turn sound on

Figura 1 - Menu principal do Programa Alkimers

# Os polienos antibióticos

MIGUEL A. R. B. CASTANHO\*

Uma cadeia poliénica consiste num conjunto de ligações duplas e simples alternadas, sem ramificações (sistema de ligações duplas deslocalizadas). As características químicas e bioquímicas das moléculas que possuem estas cadeias são frequentemente dominadas pelas características deste conjunto de ligações e são designadas, por extensão, polienos. Algumas destas moléculas são antibióticos<sup>1</sup> [1]. Todos os polienos que são antibióticos naturais, são também macrólidos<sup>2</sup> (*i. e.*, moléculas anelares de grandes dimensões e bastante funcionalizadas; usualmente moléculas macrocíclicas contendo uma ligação éster na estrutura do anel - lactonas). Em todos estes antibióticos é necessário que a estrutura anelar esteja intacta, além da existência do sistema deslocalizado de ligações duplas, para que haja actividade biológica (alterações de permeabilidade em fungos, resultando na libertação de constituintes citoplasmáticos e culminando com a morte celular) [2]. Uma outra característica comum a estes antibióticos é a dualidade da polaridade do anel: uma metade hidrófila, devida à presença dos grupos hidroxilo e outra hidrófoba. Esta dualidade, nalguns casos (*e. g.* anfotericina B e nistatina, figura 1) pode ser reforçada pela presença de um grupo micosamina. Neste caso os antibióticos tornam-se anfóteros, *i. e.*, possuem um grupo ácido e outro básico.

Quando se iniciaram os estudos sobre estes antibióticos não era ainda discutido o seu mecanismo de acção,

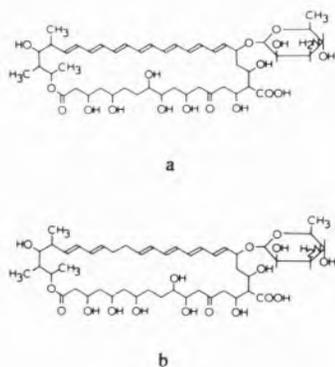


Figura 1 - Fórmulas estruturais da anfotericina B (a) e nistatina (b).

mas apenas os efeitos tóxicos microbiológicos (anos 60). Admitia-se, então, generalizadamente que todos os antibióticos com polienos tinham o mesmo mecanismo básico de acção [2]<sup>3</sup>.

Os trabalhos de Lampen *et al.* (*e. g.* [3]) e de Kinsky (*e. g.* [2]) marcaram de forma decisiva o entendimento futuro do mecanismo de acção dos antibióticos com polieno. Nestes estudos foi demonstrado que estes antibióticos causam alterações de permeabilidade em fungos e daí se concluiu ser a sua acção ao nível da membrana citoplasmática. Mais relevante, no entanto, foi a descoberta de que estes antibióticos não possuem actividade bactericida. Por consequência, a membrana celular deve conter um componente de ligação aos antibióticos presente apenas nos microorganismos sensíveis. Sabendo-se, pelos mesmos estudos, que os antibióticos são capazes de interagir com esteróis (a espectroscopia de absorção assim o demonstra) e que a adição de esteróis ao meio de cultura celular diminui a capacidade letal dos antibióticos, foi colocada a hipótese deste componente de ligação ser um esterol (esta é ainda hoje designada «hipótese dos esteróis»). Mas o que deu solidez a esta hipótese foi o facto dos esteróis serem abundantes nas membranas dos fungos e serem extremamente escasos, ou inexistentes, nas das bactérias.

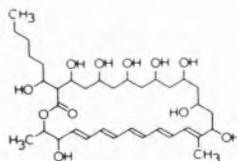
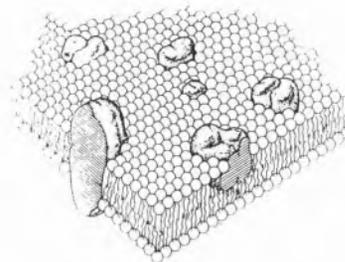
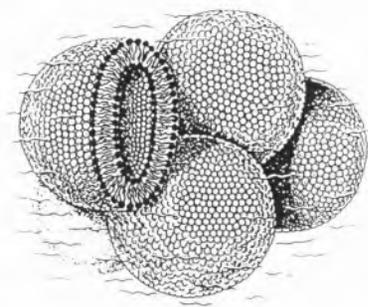


Figura 2 - Filipina III. Este é o componente mais abundante da mistura extraída do microorganismo *Streptomyces filipinensis*.

A «afinidade» dos diferentes antibióticos para diferentes esteróis estaria assim na base, não só da selectividade, mas também da eficácia dos macrólidos com polienos. Desta forma, por exemplo, a toxicidade da filipina<sup>4</sup> (um outro polieno antibiótico, figura 2) contra as células de mamíferos estaria explicada



A



B

Figura 3 - A) Modelo esquemático ilustrando proteínas globulares dissolvidas na matriz lipídica de uma membrana biológica - Modelo do mosaico fluido, de Singer e Nicolson; B) Representação de vesículas lipídicas, unilamelares e esféricas. Existem outros tipos de vesículas, variando no seu tamanho (em dimensões superiores a geometria esférica não se mantém) e no facto de haver vesículas contidas dentro de outras vesículas (*i. e.*, serem multilamelares), ou não. Os vesículos multilamelares grandes, são usualmente designados MLV ou lipossomas.

pela capacidade desta para se associar ao colesterol, ao contrário de, por exemplo, a anfotericina B e nistatina, que se ligariam com maior «afinidade» ao ergosterol (portanto, às membranas celulares de fungos) do que ao colesterol (portanto, às membranas celulares dos mamíferos). Esta toxicidade da filipina em relação às células de mamíferos levou a que este antibiótico não tivesse merecido tanta atenção por parte dos investigadores, mais atraídos pelas vantagens clínicas da aplicação terapêutica dos antibióticos do que na descoberta do mecanismo bioquímico da sua acção antibiótica. Com a nistatina e a anfotericina B (comercializada numa mistura com sais biliares, conhecida por «fungizona», que forma uma dispersão em meio aquoso), tal não aconteceu.

Desde o princípio dos anos 60 que a anfotericina B é usada no tratamento de infecções fúngicas pelas suas propriedades fungistáticas (*i. e.*, retardando o crescimento populacional de fungos) e fungicidas contra um grande leque de fungos, dos quais poucos desenvolvem resistência (*e. g.* [4]).

Mas o que permitiu um grande desenvolvimento do estudo e aplicações clínicas da anfotericina B foi o facto de, na generalidade, se obter uma boa correlação entre eficácia do antibiótico *in vitro* e os resultados clínicos das terapias (*e. g.* [5]). O uso de sistemas modelo (bicamadas de fosfolípidos que simulam as membranas biológicas por consistirem na sua estrutura básica; figura 3) ganha assim um significado particular na elucidação dos mecanismos bioquímicos da acção antibiótica.

Como já indicámos, os resultados obtidos a nível celular levam à hipótese, bem aceite na generalidade, de a acção dos antibióticos com polieno ser o aumento da permeabilidade celular e que esta acção depende directamente da natureza dos esteróis presentes na membrana. Consequentemente, tem sido comum o recurso a sistemas modelo de membranas em estudo sobre a acção bioquímica dos antibióticos com polieno, usando os métodos mais diversos. Além disto, a interacção entre estes antibióticos e sistemas modelo de membranas é relevante para o desenvolvimento do uso de, por exemplo, lipossomas (vesículas semelhantes aos esquematizados na figura 3b, mas multilamelares e de grandes dimensões) como vectores (transportadores) destas drogas, aumentando a sua toxicidade e selectividade.

Desde o final dos anos 70 que a maioria dos investigadores recorre a vesículas de fosfolípidos, que possibili-

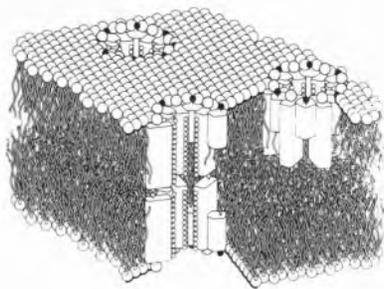


Figura 4 - Representação esquemática do poro formado por moléculas de anfotericina-B e colesterol numa bicamada lipídica.

tam a realização de estudos sobre a libertação de componentes encapsulados no seu interior. As células *Acholeplasma laidlawii* podem ser consideradas um modelo sofisticado, uma vez que o teor da membrana em esteróis e o tipo de esteróis podem ser modificados e controlados por alteração da composição do meio da cultura celular.

A microscopia electrónica, em especial a de crio-fractura<sup>3</sup>, tem sido utilizada por vários grupos que tentam associar determinadas perturbações nas membranas com a natureza da acção do antibiótico e, portanto, do seu mecanismo bioquímico (*e. g.* [6]). A aplicação desta técnica tem sido feita quer em vesículas, quer em células. No entanto, os estudos espectroscópicos são os que têm elucidado mais profundamente o conhecimento da acção antibiótica a nível molecular. As técnicas ópticas são frequentemente usadas. De entre elas, a fluorescência e o Raman de ressonância destacam-se por produzirem sinais mensuráveis com uma razão sinal/ruído muito satisfatória em sistemas cuja concentração de antibiótico é da ordem de grandeza dos micromolar. Esta é uma característica de extrema importância porque os estudos com membranas artificiais devem usar meios com antibióticos cuja concentração seja cerca de  $10^{-6}$ , e não  $10^{-4}$ M ou  $10^{-3}$ M como é frequente, que é duas ou três ordens de grandeza superior aos necessários para obter acção tóxica sobre membranas naturais. Só assim os resultados obtidos com membranas artificiais e naturais podem ser relacionados entre si.

Os resultados obtidos com a anfotericina B conduziram já ao estabelecimento de um modelo largamente consensual (fig. 4). Neste modelo, o antibiótico e o esterol associam-se «lado-a-lado», formando um poro que atravessa a membrana e para o interior do qual se dispõem os grupos hidroxilo da porção hidrófila do anel da anfotericina B. Este canal hidrófilo é a estrutura responsável pela acção antibiótica de lise (libertação dos constituintes citoplasmáticos) porque o seu interior é acessível a espécies polares, sobretudo iões. No entanto, não existe qualquer modelo análogo para a filipina, que seja consensual. De entre os modelos propostos, o mais citado é o De Kruijff e Demel [7]. Estes investigadores simularam as propriedades de empacotamento das moléculas de Filipina III entre si e com o colesterol. Observaram que o empacotamento entre filipinas III

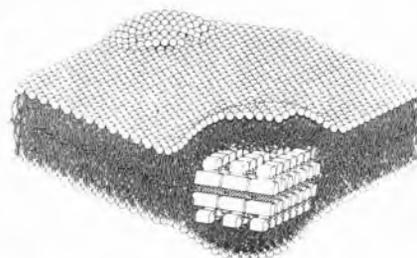


Figura 5 - Representação esquemática do agregado (filipina-colesterol)<sub>n</sub> numa bicamada lipídica segundo o proposto por De Kruijff e Demel [7].

e colesterol se pode fazer por camadas paralelas (fig. 5). Uma face deste agregado plano seria hidrófoba, devido à presença dos sistemas de ligações duplas de todas as moléculas de filipina. Nestas superfícies hidrófobas, as moléculas de colesterol poderiam interagir com a filipina e disporem-se paralelamente. Assim, poderiam também ser explicados os resultados obtidos em estudos de permeabilidade, compatíveis com uma disrupção da membrana e não com a simples formação de poros. Embora deficientemente, os relevos causados por este agregado poderiam estar relacionados com algumas as formas observadas em microscopia electrónica.

Um outro modelo foi proposto por Elias *et al.* [8] para explicar aos seus próprios resultados, obtidos por técnicas de microscopia electrónica de crio-fractura. Nesta hipótese, que explica alguns dos relevos observados, dá-se a formação de dois grupos de quatro associações filipina/colesterol 1:1 (fig. 6), na periferia da membrana. Este modelo, altamente especulativo, é construído especialmente para prever a remoção do colesterol da interacção com as membranas.

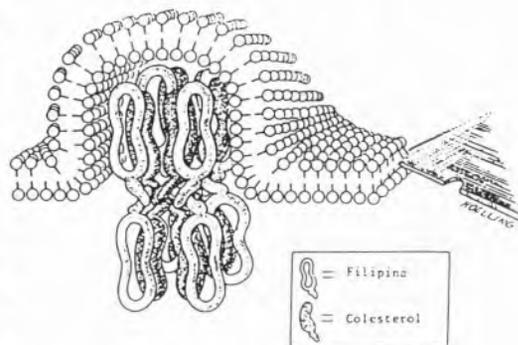
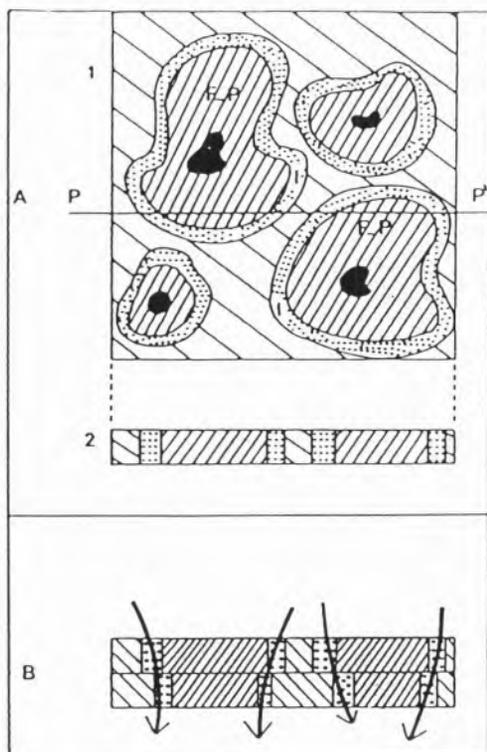


Figura 6 - Modelo especulativo da interacção filipina/colesterol em membranas lipídicas conforme o proposto por Elias *et al.* [8].

Recentemente, a «hipótese dos esteróis» foi reavaliada, demonstrando-se que a filipina interaccua com membranas sem esteróis (*e. g.* [9, 10]). O carácter «tardio» desta descoberta deve-se à euforia gerada com a confirmação da «hipótese dos esteróis», que remeteu para o esquecimento acções paralelas da filipina. Uma produção literária fértil, logo desde que esta hipótese foi confirmada, canalizou os estudos posteriores para a interacção entre filipina e esteróis.

Milhaud [9] desenvolveu a ideia de existência de domínios de complexos filipina/fosfolípido em membranas sem esterol. Com base nas experiências efectuadas, esta autora propôs uma nova interpretação para a acção bioquímica da filipina. Segundo ela um aumento na permeabilidade das membranas pode ocorrer nas fronteiras de domínios «ordenados», correspondendo a associações filipina/fosfolípido. Ainda segundo esta proposta, o processo de segregação dos fosfolípidos em torno da filipina, com a consequente formação do mosaico tipo gel, ocorre independentemente em ambas as camadas da membrana. Logo, a abertura de um «canal» (*i. e.* de uma região do espaço permeável, ligando as superfícies interna e externa das membranas) só ocorre quando as regiões fronteira de dois domínios (localizados em camadas diferentes) se sobrepõem (figura 7).



Paralelamente, a agregação da filipina em meio aquoso (fruto da sua característica anfipática, *i. e.* da existência de uma região hidrófila e outra hidrófoba claramente separadas) tem vindo a ser estudada na tentativa de elucidar a contribuição do estado de agregação do antibiótico para o seu mecanismo bioquímico de acção. A capacidade diferencial de interacção dos políenos antibióticos com os esteróis, dependendo do seu estado de agregação, já foi demonstrada.

Por fim, devemos notar que nos últimos anos, vários antibióticos com polieno têm sido isolados e sintetizados. O desenvolvimento de novas drogas tem como objectivo principal tornar os antibióticos com polieno mais eficazes sob o ponto de vista farmacêutico. Uma das características que se tenta modificar é a facilidade com que estas moléculas sofrem hidrólise ácida. Uma das consequências imediatas deste facto é impedir a administração de drogas por via oral. Além disso, os produtos da hidrólise ácida destes compostos provocam efeitos gastrointestinais não desejados.

#### NOTAS

<sup>1</sup> A classificação de uma substância como antibiótico não é livre de subjectividade. É usual definir-se um antibiótico como uma substância com acção inibitória sobre o crescimento de microorganismos, mesmo em concentrações muito reduzidas.

<sup>2</sup> O inverso não é verdadeiro. Por exemplo, a eritromicina é um antibiótico que é um macrólido mas não é um polieno. Curiosamente, este antibiótico tem uma acção bioquímica completamente distinta, inibindo a biossíntese proteica ao nível da subunidade 50S dos ribossomas celulares.

<sup>3</sup> Segundo os autores referenciados, cerca de 40 antibióticos com polieno estariam descritos na literatura, em 1966. Em 1986 Bolard estimou em mais de duzentos o número de antibióticos com políenos já isolados, sendo dez produzidos comercialmente.

Figura 7 - a) Ilustração da configuração da organização superficial de uma camada de membrana após a acção de filipina (1 - perspectiva de topo; 2 - secção PP; F-P, região de lípido «ordenado»; I, região fronteira). b) Corte longitudinal da bicamada com «canais abertos» [9].

<sup>4</sup> Assim chamada por ter sido isolada num extracto de microorganismos recolhidos numa amostra do solo das Filipinas.

<sup>5</sup> Esta técnica consiste em tratar as amostras a baixa temperatura, seguindo-se a sua fractura em regiões e orientações seleccionadas. Destas fracturas resulta a exposição das amostras em locais antes inacessíveis.

#### BIBLIOGRAFIA

1. C. P. Ricardo e A. N. Teixeira (s. data) Moléculas Biológicas: Estrutura e propriedades. Didáctica Editora, Lisboa. pp. 245-277.
2. S. C. Kinsky, S. A. Luse, L. L. M. Van Deenen, *Fed. Proc.* **25** (1966) 1503-1510.
3. J. O. Lampen, P. M. Arnow, Z. Borowska, A. I. Laskin, *J. Bacteriol.* **84** (1962) 1152-1160.
4. G. Medoff, J. Brajtburg, G. S. Kobayashi, *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **23** (1983) 303-330.
5. J. Bolard, *Biochim. Biophys. Acta* **864** (1986) 257-304.
6. N. J. Severs, H. Roebenek, *Biochim. Biophys. Acta* **737** (1983) 373-408.
7. B. De Kruijff, R. A. Demel, *Biochim. Biophys. Acta* **737** (1983) 373-408.
8. P. M. Elias, D. S. Friend, J. Goerke, *J. Histochem. Cytochem.* **27** (1979) 1247-1260.
9. J. Milhaud, *Biochim. Biophys. Acta* **1105** (1992) 307-318.
10. M. A. R. B. Castanho, M. J. E. Prieto, *Eur. J. Biochem.* **207** (1992) 125-134.

HISTÓRIA E DESENVOLVIMENTO  
DA  
CIÊNCIA EM PORTUGAL  
NO SÉC. XX

LISBOA, 13 a 17 de Novembro de 1989

III VOLUME



PUBLICAÇÕES DO II CENTENÁRIO DA ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA  
LISBOA · MCMXCII

## História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal no século XX

A Academia das Ciências de Lisboa promoveu em 1989, na passagem do II Centenário, um colóquio subordinado ao tema «História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal no Século XX», cujas comunicações foram reunidas em três volumes com o mesmo título. O 3.º volume, saído este ano, contém os textos de algumas das comunicações apresentadas no domínio da Química.

Allen G. Debus da Universidade de Chicago inicia o grupo de comunicações pela análise das razões que levaram ao fulgurante desenvolvimento da investigação científica neste século. A par do génio de um grande número de investigadores o autor refere ainda factores industriais, económicos e sociais como tendo contribuído para este desenvolvimento.

Os autores portugueses que constam dos presentes volumes abordaram os temas: Desenvolvimento da Termodinâmica Química (J. Simões Redinha), Cinética Química (Sebastião J. Formosinho), Química Inorgânica e Analítica na Faculdade de Ciências do Porto (João L.L.C. Oliveira Cabral) e Química das Águas Minero-Medicinais (J. J. R. Fraústo da Silva) e ainda o Desenvolvimento Científico e Progresso da Indústria Química

(A. M. Rocha Gonçalves) e Indústria Química-Aspectos de Desenvolvimento Industrial (Luís de Almeida Alves).

Na maioria dos textos é feito o paralelismo entre o desenvolvimento científico mundial e nacional. O equilíbrio entre estas duas componentes é deslocado frequentemente para os aspectos internacionais, o que pode desiludir o leitor interessado na análise aprofundada da temática nacional. Esta tendência é visível no trabalho de Simões Redinha que após pormenorizada análise da evolução da Termodinâmica Química se limita a referir os grupos de investigação e domínios de investigação dos grupos formados a partir dos anos sessenta e que ainda hoje se mantêm activos. Por outro lado João L.L.C. Oliveira Cabral circunscreve a análise à Faculdade de Ciências do Porto, incluindo nesta a investigação e o ensino. A M. Rocha Gonçalves refere a fraca interacção que sempre existiu entre investigação e indústria em Portugal e compara esta situação com a de países com forte indústria química onde esta interacção foi e é fundamental. Luís de Almeida Alves associa o desenvolvimento da indústria química à criação da CUF (Companhia União Fabril) e refere as dificuldades em se criar «know-

how» nacional em tecnologia.

Os textos de Sebastião Formosinho e Fraústo da Silva denotam a preocupação de analisar em detalhe a evolução histórica nacional. O primeiro fez uma pesquisa exaustiva, que lhe permitiu situar a origem da Cinética Química em Portugal no trabalho de Achilles Machado sobre «Aplicação da ponte de Wheatstone ao estudo da marcha da hidrólise da ureia pela massa de soja hispida», publicado em 1920 na *Rev. Chim. Pura Appl.* Ao longo da exposição o autor cita ainda os trabalhos mais relevantes publicados por investigadores nacionais, notando-se um rápido desenvolvimento da Cinética Química no início dos anos setenta, coincidente com a formação de grupos de investigação liderados por investigadores entretanto regressados com doutoramento obtido no estrangeiro. Fraústo da

Silva faz uma descrição pormenorizada da portuguesa, cujo início remonta a evolução da química hidrológica 1778, ano em que foi feita a primeira análise química de uma água mineral portuguesa, por Domingos Vandelli, um italiano contratado pelo Marquês de Pombal para professor da Universidade de Coimbra. Ao longo da comunicação o autor refere por ordem cronológica os trabalhos e autores mais relevantes no domínio e termina apontando as tendências actuais e o futuro da hidrologia química. O conjunto destas comunicações constitui, a par com os livros «Ciência em Portugal» e «O Estado das Ciências em Portugal» (revistos em *Química*, 48 (1993) 52) uma referência importante para os químicos portugueses.

J.M. Gaspar Martinho  
Departamento de Engenharia  
Química do IST

## Termodinâmica

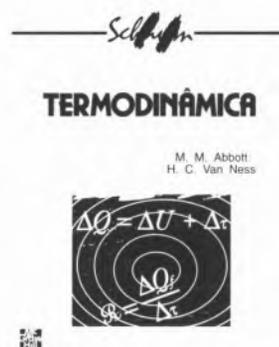
«Se ouço esqueço, se vejo recordo, se faço compreendo», é um tradicional e bem verdadeiro ditado chinês. Fazer para compreender parece ser a estratégia do livro «Thermodynamics» de Abbot e Van Ness, um velho conhecido dos químicos e engenheiros portugueses desde a primeira edição em 1972.

A sua edição em português pela McGraw-Hill de Portugal (tradução da 2.ª edição em inglês, 1989) é bem-vinda e enriquece a bibliografia científica em português. Por duas razões que considero essenciais:

1 — Trata-se de uma obra cientificamente correcta e pedagogicamente aliciente.

As introduções teóricas, sucintas e claras, são recheadas de exemplos bem escolhidos. Cada capítulo é seguido de uma vasta série de problemas resolvidos e propostos que ultrapassam, muitas vezes, os simples exercícios académicos e que abordam problemas reais que surgem diariamente no trabalho teórico e experimental.

Ao estudar os exemplos e resolver os problemas, muito do que não é dito explicitamente nas introduções teóricas surge natural-



mente aos leitores, clarificando conceitos, associando ideias aparentemente desconexas e levando à redescoberta.

A título de exemplo, veja-se o 2.º capítulo dedicado à Segunda Lei da Termodinâmica. São bem conhecidas as dificuldades dos alunos relativamente aos conceitos de entropia, processos reversíveis, irreversíveis e quase-estáticos assim como a sua pouca simpatia pela introdução da Segunda Lei a partir das máquinas térmicas. Abbot e Van Ness introduzem o conceito de entropia e a Segunda Lei axiomáticamente, mas imediatamente a seguir, no exemplo 2.2, fazem a sua aplicação a uma máquina térmica tornando claro as limitações do seu funcionamento e como é perfeita-

mente equivalente enunciar a Segunda Lei a partir dessas limitações. Mas adiante, o problema resolvido 2.13 mostra claramente a importância da definição exacta do sistema no cálculo da entropia, a origem da criação de entropia em processos irreversíveis e como podem definir-se processos irreversíveis quase-estáticos e, com estes, utilizarem-se as propriedades do sistema nos cálculos. Este último aspecto, de importância fundamental, é, frequentemente desprezado nos livros de Termodinâmica ficando-se, muitas vezes, com a noção errada de que todos os processos quase-estáticos são necessariamente reversíveis. A clareza e pedagogia dos capítulos iniciais, dedicados aos fundamentos da Termodinâmica, reflecte-se frutuosa e nomeadamente os dedicados aos Processos de Transporte e Termodinâmica Química.

2 — A tradução para português é, em geral, muito boa.

Não é raro, infelizmente, toparmos com traduções que detur-

pam os originais. O perigo que isso representa, principalmente para os estudantes, é óbvio. Desconheço se existe legislação relativamente a este assunto, mas na sua eventual ausência o mínimo que as editoras portuguesas poderão fazer é procurarem junto das Universidades, Escolas ou Institutos tradutores e revisores competentes na matéria. De facto, não basta para a tradução dum obra, dominarem-se, apenas, a língua original e o português.

A presente tradução não é «à letra». Há, nitidamente, uma preocupação de traduzir-adaptar sem deturpar o original. Em síntese, um excelente manual de Termodinâmica, em português, para alunos, professores e investigadores.

*Fernando M.S. Silva Fernandes*  
Departamento de Química,  
Faculdade de Ciências de Lisboa

**M.M. Abbott e H.C. Van Ness,**  
**McGraw-Hill de Portugal, Lda.,**  
**Lisboa, 1992.**

**Tradutor: António Martins**  
**Aguiar (IST)**

## Dicionário de Terminologia Energética

2.<sup>a</sup> ed., Associação Portuguesa de Energia,  
1992, brochado,  
190p.,  
10.000\$00

Constitui a versão portuguesa do dicionário preparado pelo Conselho Mundial da Energia, através do seu Comité de Tecnologia Energética. A obra, simultaneamente dicionário e glossário, contém mais de 2000 termos, está organizada em 20 secções, contemplando todas as áreas da energia e domínios relacionados: 1) Termos gerais sobre energia; 2) Economia. Métodos analíticos e de previsão; 3) Balanços energéticos; 4) Usos da energia; 5) Gestão da Energia;

6) Medida. Comando. Controlo. Segurança; 7) Ambiente; 8) Combustíveis sólidos; 9) Combustíveis líquidos e gasosos; 10) Energias hidroeléctrica e hidráulica; 11) Energia nuclear; 12) Electricidade; 13) Aquecimento à distância; 14) Energia solar; 15) Energia de biomassa; 16) Energia eólica; 17) Energia dos oceanos; 18) Energia geotérmica; 19) Fusão nuclear; 20) Unidades. Contém ainda um extenso índice e bibliografia.

# Biodinâmica

Biónica Aplicada Lda.

RUA DA GUINÉ, 2-2º E  
1100 LISBOA-PORTUGAL  
TEL. 815 07 60 — FAX 815 07 70

### INSTRUMENTAÇÃO

HI-TECH SCIENTIFIC - Stopped Flow e instrumentação para estudos de cinética de reacções rápidas.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI) - Fontes de Radiação, Fluorímetros (estado estacionário e de tempos de vida), Lasers de Azoto com ou sem laser de corantes, Fluorescência de Rácio, software.

IBH - Tempos de vida, Lâmpadas pulsadas, Detecção ultra rápida (fotomultiplicadores e instrumentação), software.

OLIS - Espectrofotómetros clássicos modernizados. Monocromadores de Scanning Rápido (até 1000 scans/sec).

CANBERRA INDUSTRIES - Instrumentação nuclear, detectores de estado sólido, etc.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS - Analisadores de tamanho de partículas por dispersão de luz,

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO<sub>2</sub>, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

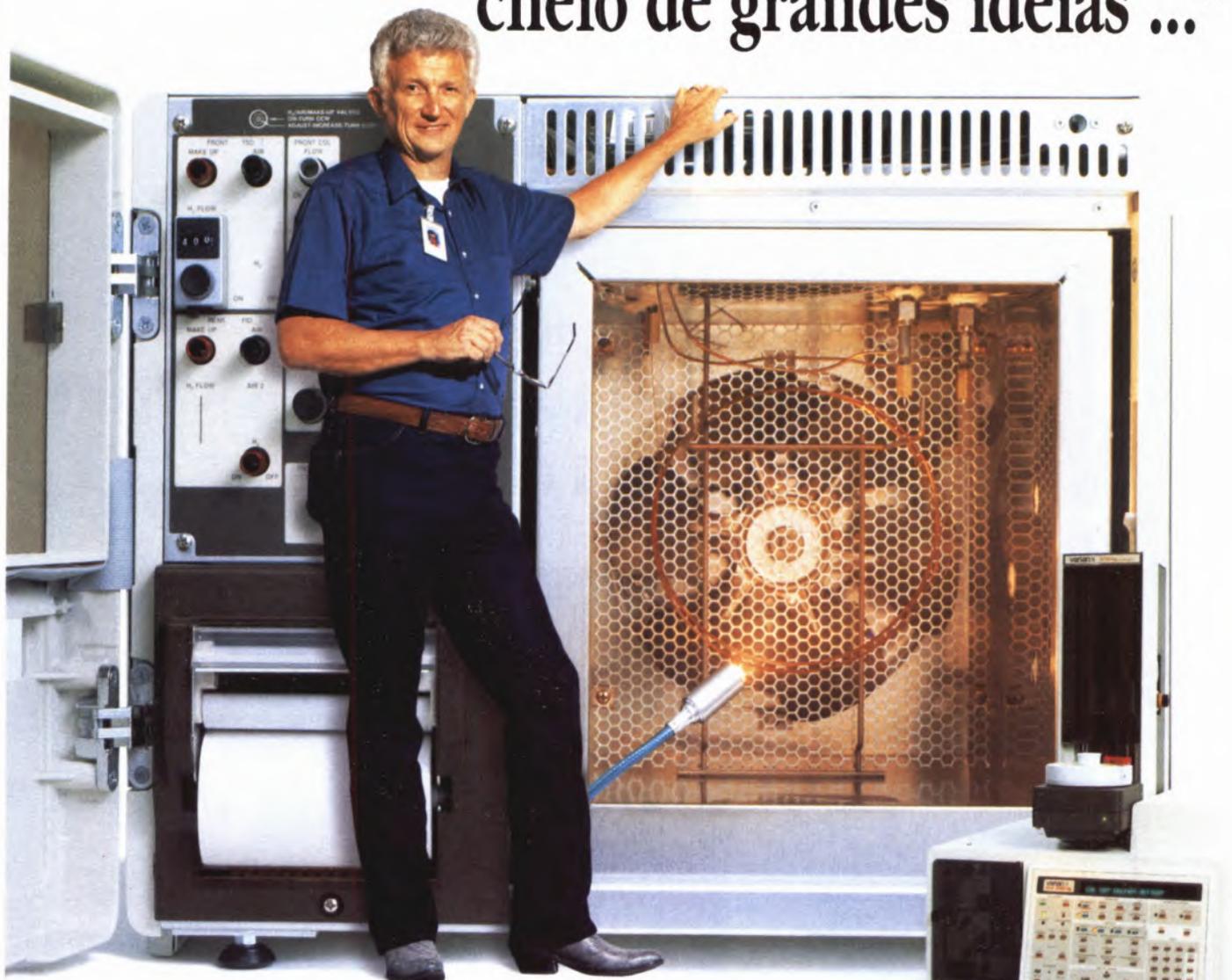
STRAWBERRY TREE COMPUTERS - Placas e software para aquisição de dados.

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades

# “O novo GC Star CX está cheio de grandes ideias ...”



## “Incluindo a minha.”

- Roger Buchanan, Químico Investigador Chefe, Monsanto

**VARIAN** procura aproveitar as ideias dos clientes nos seus novos produtos.

Assim, o novo cromatógrafo gás-líquido STAR CX vai tornar os laboratórios de todo o mundo mais rentáveis e mais produtivos.

Por exemplo: O novo STAR 3400 CX aumenta a produtividade com melhoramentos tais como, o sistema de micro-extracção em fase sólida eliminando o uso de solventes, novas opções de injectores, um Auto-Amostrador 8200 CX de usos múltiplos com

"headspace" a temperatura de ambiente.

A operação dos cromatógrafos nova série CX foi simplificada com o uso de nova porta de fácil acesso aos reguladores pneumáticos e uma luz no forno das colunas e foi criada uma nova estação de trabalho até oito-canaís para duplicar, ou mesmo quadruplicar, a sua capacidade de obtenção de dados.

**varian** 

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO  
CAMPOS & CA., LDA.

Rua 31 de Janeiro, 137-  
-145 / 4000 Porto  
Telef.: (02) 2000254  
Fax: (02) 2081642

Rua Antero de Quental,  
17-1º / 1100 Lisboa  
Telef.: (01) 3520194  
Fax: (01) 3533382

**ISO 9001**  
REGISTERED



# vórtice

Equipamentos Científicos, Lda.

## Meteorologia e Geofísica



A reconciliação e a busca de equilíbrio entre a economia e o ambiente, a inventariação dos recursos naturais, a investigação agronómica e o controlo de qualidade dos materiais são necessidades crescentes no mundo de hoje.

A Vórtice fornece, instala e mantém sistemas de alta tecnologia que permitem medir, compreender e reagir.

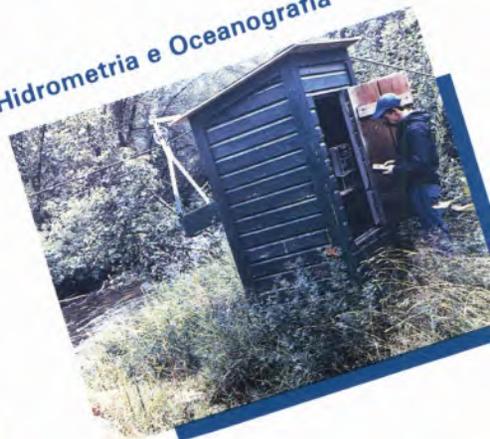
## Poluição do ar Análise de gás



## Fisiologia vegetal



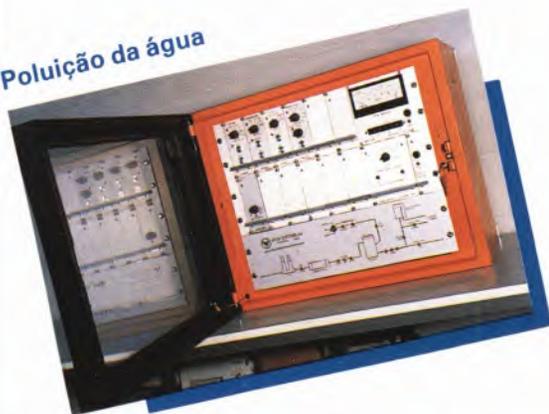
## Hidrometria e Oceanografia



## Aquisição de dados



## Poluição da água



## Auscultação de obras e teste de materiais

