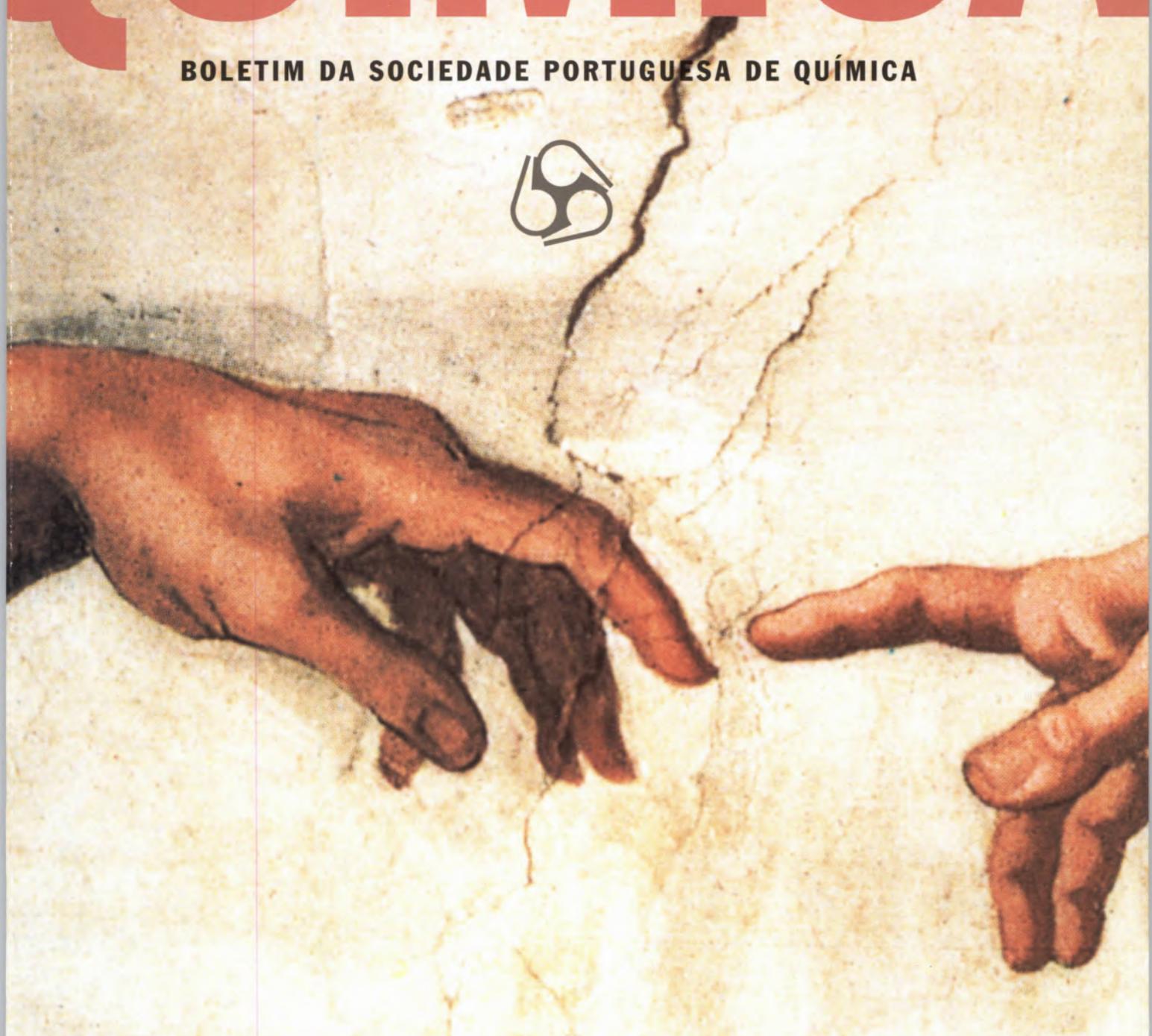


QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



História Breve do Universo

**Voltametria Cíclica – Aplicações ao estudo de mecanismos
de reacções induzidas por transferência electrónica**



MEDIDORES DE pH DE ALTA TECNOLOGIA FÁCEIS DE USAR E ECONÓMICOS

pH 300

Medidor de pH/mV/°C de bancada

pH 301

Medidor de pH/mV/iões/°C de bancada

pH 302

Medidor de pH/mV/°C de bancada
com impressora

De acordo com as GLP

From

HANNA
instruments
ISO 9000 CERTIFIED

... of course

Dos 700 funcionários do grupo Hanna,
130 estão ao seu serviço em Portugal.

**PARA MAIS INFORMAÇÕES CONTACTE O NOSSO REVENDEDOR HANNA OU
HANNAPRO EM VILA DO CONDE ATRAVÉS DO TEL. 052 637 184 / FAX 052 637 185**

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:

Pormenor de "A Criação de Adão", Michel Ange, Capela Sistina — ver neste número do "Química" História Breve do Universo, pág. 27.

História Breve do Universo

Publicação científica. Aplicação de métodos de investigação científica desenvolvidos por cientistas e químicos.

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 70 - Julho-Setembro 1998

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1050 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 - Telefax : (01) 795 23 49
<http://spq.org>

Directora

Ana Maria Botelho do Rego

Directores-Adjuntos

Ana Margarida Martins, Ana Maria Freire,
Adelino Galvão, Nuno Simões

Direcção Gráfica

Lápis Azul - Estúdio Gráfico, Lda.

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial

Ana Maria Lobo (FCT-UNL)
Irene Montenegro (UM)
Maria Isabel Pinheiro Martins (UA)
Maria José Callhorda (FCUL)
Maria Luísa Sá e Melo (UC)
Mário Nuno Berberan e Santos (IST-UTL)

Colaboradores

António Amorim da Costa (UC)
João Paulo Leal (ITN)
João Luís Silva (IST-UTL)

Publicidade

DIRECÇÃO:
Nuno Simões

Tratamento de Texto e Paginação

Ana Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua Alexandre Sá Pinto, 177 - Tel. 364 99 95
1300 LISBOA

Tiragem: 2400 exemplares

Preço avulso: 2500\$00

Assinatura anual-quatro números:

15 000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

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
Fundação para a Ciência e Tecnologia

2 notícias FECS

2 notícias SPQ

3 congressos

artigos

7 O Efeito Miragem no Estudo de Processos Electroquímicos

L. M. ABRANTES e M. C. OLIVEIRA

13 ensino

A Utilidade dos Diagramas de Lewis no Ensino da Química

VICTOR M.M. LOBO

18 Formação de Professores de Química - Uma Via para a Inovação do Ensino da Química

ISABEL P. MARTINS

19 "Investigação em Didáctica e Ensino das Ciências: Percepções dos Professores de Física e Química"

CÉLIA MARIA COSTA LOPES

20 técnicas experimentais

Voltametria Cíclica – Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reacções Induzidas por Transferência Electrónica

M. FATIMA C. GUEDES DA SILVA

27 conferência SPQ

História Breve do Universo

JORGE DIAS DE DEUS

35 software

Análise do Programa "CACHe for Windows"

JOÃO PAULO LEAL

35 errata

Errata ao artigo "Aprendendo a Química do Vinho"

JOAO PEDRO ALPUIM

44 publicações

46 novos produtos

Federação das Sociedades Químicas Europeias

Recebemos uma carta do Prof. Tom Dieck, da Gesellschaft Deutscher Chemiker, que se traduz a seguir:

Caros Colegas

Como sabem, discutiu-se muitas vezes durante reuniões da FECS o projecto duma revista europeia. A Royal Society of Chemistry (RSC) e a Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCH) resolveram arriscar-se a financiar uma fase inicial desse esforço. O primeiro número de "The European Chemist" está pronto e serão enviadas cópias para a vossa sociedade. É um número de teste. Estão planeados mais dois números para 1998, cada um com um mínimo de 28 páginas de análise científica e co-

mercial sucinta, à medida das necessidades de informação dos leitores.

A ideia da revista é que ela deve ser um instrumento importante para uma maior percepção pelos químicos europeus dos problemas mais relevantes que afectam a ciência, a inovação e o negócio na Europa. Noutras palavras, é uma tentativa de reforçar o conhecimento mútuo e a cooperação entre químicos de diversos países europeus e entre químicos da universidade e da indústria. Este número de teste foi enviado a 80 000 membros da RSC e da GDCH.

Vamos informar firmas químicas importantes da intenção de fornecer cópias da revista a todos os membros das sociedades de química nacionais e aos funcionários superiores da Fe-

deração das Sociedades Químicas Europeias, para saber a sua opinião e para consulta. Na melhor hipótese, "The European Chemist" será distribuído a mais de 100 000 membros das várias sociedades participantes.

Note-se que estamos a tentar uma aproximação especial para obter coesão entre os químicos e a química na Europa. Assim, poderemos ajudar organizações que dependam das capacidades dos químicos para manter posições de mercado.

Agradecemos que distribuam cópias de "The European Chemist" a todos os membros importantes da vossa sociedade e que tentem obter a sua opinião. Após este arranque, é necessário estabelecer uma rede de fornecedores de infor-

mação de todas as partes da Europa e áreas das ciências químicas e negócios químicos, de modo a tomar a publicação desta revista num esforço realmente europeu.

Esperando a vossa resposta, os melhores cumprimentos, também em nome de T. Inch, RSC9

Prof. Dr. H. Tom Dieck

Pedimos que aprecie o número de teste de "The European Chemist" e que comunique a sua opinião à Sociedade Portuguesa de Química, o mais rapidamente possível.

Maria José Calhorda
Delegada da SPQ à Assembleia
Geral da FECS

Formação de Professores de Química

Formação de Professores de Química - Uma Via para a Inovação do Ensino da Química.

No presente boletim publica-se uma contribuição da Doutora Isabel Martins sobre o curso de Mestrado, da Universidade de Aveiro, em Ensino de Física e Química. Quaisquer informações adicionais devem ser solicitadas a:

Departamento de Didáctica e Tecnologia Educativa - Edifício CIFOP

tel: 034 370352
fax: 034 370219
e-mail: sec@dte.ua.pt

Esta secção de *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* pretende ser um espaço organizado para divulgar, de forma sistematizada, iniciativas levadas a cabo por insti-

tuições de formação de professores que tenham sido ou possam vir a ser acedidas por professores de Química dos ensinos básico e/ou secundário, e que visam a sua valorização académica e profissional. Em particular, pretende-se estimular os professores a envolverem-se em projectos de formação que possam contribuir para a inovação no ensino da Química com repercussões na qualidade das aprendizagens dos alunos.



Prémio Ferreira da Silva

O Conselho Directivo da Sociedade Portuguesa de Química considerou oportuna uma revisão do regulamento do Prémio Ferreira da Silva (vd. *Boletim da SPQ* de Janeiro de 1981). Com esta revisão, o prémio passará a distinguir os químicos cuja obra tenha notoriedade e não apenas aqueles cuja actividade se tenha distinguido nos últimos dois anos. Deve, aliás, referir-se que este critério foi já implicitamente considerado na atribuição dos cinco prémios concedidos. Espera-se que as alterações agora introduzidas contribuam para uma melhor definição do perfil de potenciais galardoados e estimulem a apresentação de candidaturas.

Regulamento do Prémio Ferreira da Silva

1º O prémio "Ferreira da Silva" tem como principal objectivo encorajar e reconhecer a qualidade da investigação científica em Portugal no domínio da Química, em qualquer das suas áreas.

2º O prémio será atribuído bienalmente ao químico português que, pela sua obra ci-

entífica produzida em Portugal, tenha contribuído significativamente para o avanço da Química, em qualquer das suas áreas.

3º O prémio consiste numa medalha, em prata, e num diploma assinado pelo Presidente e pelo Secretário Geral da Sociedade.

4º A composição do júri, da responsabilidade do Conselho Directivo da Sociedade Portuguesa de Química, é a seguinte: 6, 8 ou 10 membros escolhidos de entre os químicos portugueses e sobre os quais haja garantias de capacidade de julgamento e isenção; o Presidente da SPQ, que preside ao júri.

5º O júri deve ser constituído até 30 de Março do ano anterior ao da entrega do prémio.

6º O júri deve considerar os seguintes aspectos:

a) qualidade e quantidade do trabalho de investigação, publicado principalmente nos últimos cinco anos, e seu impacto nas comunidades científicas;

b) criação de escola cientí-

fica, avaliada em termos de teses produzidas sob a sua orientação, e de difusão de metodologias de trabalho de carácter experimental ou teórico;

c) outros aspectos, tais como reconhecimento nacional e internacional, e acções para a divulgação da Química.

7º As candidaturas devem ser propostas ao Presidente da SPQ por 5 professores universitários, até 30 de Junho do ano anterior ao da atribuição do prémio. As propostas devem ser acompanhadas de uma justificação e incluir separatas de todos os trabalhos relevantes dos candidatos. As propostas podem também ser feitas em moldes idênticos, por 3 membros do júri.

8º O júri reunirá pelo menos duas vezes entre a sua nomeação e a atribuição do prémio, por convocatória do Presidente da SPQ.

9º De cada reunião será lavrada acta; a votação para a distribuição do prémio deve basear-se numa justificação que será lavrada em acta.

10º O júri chegará a uma

decisão até 31 de Dezembro do mesmo ano.

11º A entrega do prémio será feita na sessão inaugural do Encontro Nacional da SPQ pelo Presidente da Sociedade (ou seu representante), que lerá um pequeno relatório justificativo da decisão do júri.

12º O recipiente do prémio fará parte do júri dos dois prémios seguintes.

13º O recipiente do prémio dará uma lição plenária no Encontro Nacional do ano seguinte àquele em que recebeu o prémio.

14º O recipiente de um prémio não é elegível nos dois períodos seguintes àquele em que recebeu o prémio.

15º Qualquer dúvida sobre a aplicação deste regulamento será esclarecido pelo Conselho Directivo da SPQ.

16º Alterações a este regulamento podem ser feitas pelo Conselho Directivo da SPQ, quer por iniciativa própria, quer por sugestões dos júris ou de membros da Sociedade.

c o n g r e s s o s

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

Galileo Galilei Celebrations (EUROCONFERENCE)

28th Course: Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials
12 a 23 Maio de 1999
Erice-Sicily
Informações
Dario Braga
Department of Chemistry
"G. Ciamician"

Via F. Selmi, 2
40126 Bologna, Italy
FAX: 39 051 259456
TEL: 39 051 259555
e-mail:
dbraga@ciam.unibo.it

29th Course: Data Mining in Crystallography
12 a 23 Maio de 1999
Erice-Sicily
Informações
Suzanne Fortier

Office of the Vice-President (Research)
Queen's University
Kingston, K7L 3N6
Canada
FAX: 1 613 545934
TEL: 1 613 545933
e-mail:
fortiers@post.queensu.ca

Geral

Curso de Química Oceanográfica
1 de Janeiro de 1998 a 20 de Maio de 1999
Cádiz, Espanha
Informações
Cursos de Química Oceanográfica
Centro UNED
Plaza de San António, nº 3
11002 Cádiz
FAX: 956-212306



EQUIPAMENTOS DE VÁCUO

Bombas de Pistão
Bombas de Membrana
Bombas Rotativas de Palhetas
Bombas Difusoras
Bombas Turbomoleculares
Bombas Roots
Bombas Criogénicas
Módulos Químicos com Bomba de Membrana
Módulos de Alto Vácuo Isentos de Óleo
Medidores/Controladores de Vácuo e Pressão de bancada e portáteis: Piezoelétricos; Pirani; Penning; Capacitivos
Sistemas de Deposição de Filmes Finos
Acessórios; Óleos e "Greases"
Acessórios em Vidro



STV - Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda

Representante Exclusivo em Portugal

Contacte-nos pelo Tel. 01-956 30 07 Fax 956 29 97 E-mail: stv@mail.telepac.pt

Visite-nos: Casal da Serra, lote 103 – loja Esq.

2625 Póvoa Sta Iria

Campanha de Angariação de Novos Sócios

A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) é uma sociedade científica sem fins lucrativos que tem por vocação congregar pessoas cuja actividade tem a Química como polo de interesse, apoiando e dinamizando a sua acção nesta área da ciência. Compete à SPQ desenvolver acções com vista à melhoria do ensino da Química no nosso país, nos seus diferentes níveis, promover realizações que interessem aos químicos que trabalham no Ensino, na Investigação e na Indústria. A vitalidade e a dinâmica da SPQ depende fundamentalmente da contribuição da comunidade dos seus associados, através do pagamento das quotas e das suas iniciativas. Neste sentido, a direcção da SPQ apela a todos os seus sócios para que, no seu local de trabalho, levem a cabo uma campanha de informação junto dos seus colegas com o objectivo de divulgar a actividade da nossa Sociedade e de angariar novos sócios.

Vantagens de ser sócio da SPQ:

- Receber gratuitamente o boletim trimestral *Química* no qual se publicam artigos de interesse para os químicos e se divulga informação sobre as acções desenvolvidas pela SPQ nas suas áreas de intervenção.
- Beneficiar de descontos nas inscrições nos Encontros promovidos e apoiados pela Sociedade.
- Beneficiar de descontos na aquisição de publicações da SPQ.
- Ter acesso à Biblioteca e ao *software* didáctico da SPQ.

Benefícios concedidos aos novos sócios:

Desconto de 500\$00 na 1ª quota e desconto de 5% em todas as publicações da SPQ se forem adquiridas durante o primeiro ano de inscrição.

Como reconhecimento aos sócios que colaborem de forma mais activa nesta campanha de angariação, àqueles que tiverem angariado três ou mais novos sócios, a SPQ oferece um exemplar de uma das serigrafias sobre *Locais Históricos da Química em Portugal* recentemente produzidas pela Sociedade. Para tal, o sócio proponente, devidamente identificado, deverá enviar para a sede da SPQ os Boletins de inscrição (e respectivos cheques) dos sócios angariados.

Esta campanha estará em vigor até 31 de Dezembro de 1998.

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Av. da República, nº 37, 4º - 1050 LISBOA
Tel. (01)7934637 Fax (01)7952349
Contribuinte nº 501139265
Sociedade sem fins lucrativos
Diário República nº 226 de 29.9.1994, III série

Tipo de Sócio

- Sócio Efectivo: 5.500\$00
 Sócio Estudante: 3.000\$00
 Sócio Casal: 8.500\$00

Ficha de Inscrição de um Novo Sócio

Sócio Nº

Dados do Sócio

Data admissão Tipo sócio (Efectivo / Estudante / Casal)
Nº conjugue Situação sócio (Activo / Desistente)
Correio (Empresa / Casa) Delegação (Aveiro / Braga / Coimbra / Lisboa / Porto)

Dados do Sócio

Nome Data nasc.
Morada Telefone
Cód. postal Localidade País

Habilitações e Profissão

Habilitações/
Instituição/Ano Profissão

Empresa

Empresa Telefone
Morada Fax
Cód. postal - País

Divisões/Grupos (*)

Pagamento da Quota de 1998

- 1 D1 Divisão 1: Catálise
 2 D2 Divisão 2: Educação
 3 D3 Divisão 3: Química Analítica
 4 D4 Divisão 4: Química-Física
 5 D5 Divisão 5: Química Industrial
 6 D6 Divisão 6: Química Inorgânica
 7 D7 Divisão 7: Química Orgânica
 8 G1 Grupo 1: Computadores em Química
 9 G2 Grupo 2: Espectrometria de Massa
 10 G3 Grupo 3: Química Alimentar
 11 G4 Grupo 4: Radicais Livres
 12 G5 Grupo 5: Química dos Glucidos
 13 G0/D0 Divisão e Grupo Desconhecidos

Junto envio o cheque/vale postal nº _____ do
Banco/CTT _____, no valor de _____, à
ordem da Sociedade Portuguesa de Química.

_____, de _____ de 1998.

Assinatura

(*) A inscrição em mais de 3 divisões e/ou grupos acarreta um suplemento anual de 500\$00 por inscrição extra

O Efeito Miragem no Estudo de Processos Electroquímicos

L. M. ABRANTES* E M. C. OLIVEIRA*†

O Efeito Miragem constitui uma técnica óptica *in-situ* de monitorização do gradiente de índice de refração de uma solução, o qual pode relacionar-se directamente com o gradiente de concentração da interface eléctrodo-electrólito. O crescente interesse pela técnica justifica-se pela possibilidade de seguir os fluxos iónicos na vizinhança da superfície do eléctrodo, permitindo assim elucidar mecanismos reaccionais de processos electródicos. Para uma melhor compreensão do contributo do Efeito Miragem na investigação de sistemas electroquímicos, focam-se os aspectos teóricos fundamentais, apresentam-se alguns exemplos ilustrativos e discutem-se as perspectivas de futuros desenvolvimentos.

INTRODUÇÃO

As *miragens*, fenómenos que ocorrem na natureza, particularmente nos desertos ou em regiões árticas, são explicáveis pelo efeito da deflexão da luz solar em meios de índice de refração variável, resultante de variações de temperatura do ar na vizinhança do solo. Por analogia, designou-se por *Efeito Miragem* a técnica introduzida por Boccara e col. em 1980 [1], baseada na medição do desvio de um feixe laser atravessando um meio transparente de índice de refração variável.

A variação do índice de refração pode ser induzida por um gradiente de temperatura (Efeito Miragem de Temperatura, ou Espectroscopia Deflexional Fototérmica,) e/ou por um gradiente de concentração (Efeito Miragem de Concentração, ou Deflexão do Feixe Laser de acordo com a terminologia inglesa, Probe Beam Deflection). Contrariamente à vasta aplicação da técnica em estudos fototérmicos [2], a utilização em que o feixe laser funciona como sensor do gradiente de concentração tem sido pouco explorada. No entanto, esta

técnica pode constituir um importante utensílio, não apenas no estudo de sistemas químicos, mas também físicos e biológicos, i.e., sempre que se deseje seguir a formação de um gradiente de concentração numa interface heterogénea.

Neste trabalho pretende-se ilustrar o importante contributo do Efeito Miragem de Concentração na investigação de sistemas electroquímicos.

Quando um condutor electrónico em contacto com uma solução electrolítica é sujeito a um potencial, ou a uma corrente eléctrica, origina um fluxo iónico na camada de difusão, que resulta na formação de um gradiente de concentração. Este gradiente pode ser detectado por um feixe laser, alinhado paralelamente e o mais próximo possível do eléctrodo, que ao atravessar o meio de índice de refração variável, se desvia no sentido da maior concentração das espécies, ou seja, do maior índice de refração, **figura 1**.

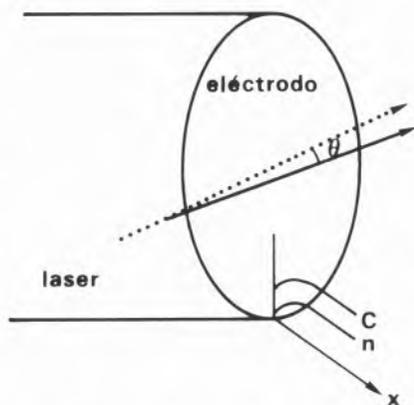


Fig. 1 - Esquema da variação de trajetória de um feixe ao atravessar um meio de índice de refração variável. O feixe é deflectido na direcção do maior índice de refração.

Se o sentido e magnitude da deflexão do feixe permitem determinar, respectivamente, a direcção predominante e a extensão do fluxo iónico, o registo simultâneo da corrente eléctrica possibilita inferir a carga associada às espécies iónicas. Por exemplo, no caso de se registar uma carga anódica concomitante com o

registo de um valor negativo de $\theta(x,t)$ (por convenção corresponde a um desvio do feixe aproximando-se do eléctrodo, ou seja, um fluxo de matéria, $J(x,t)$, do eléctrodo para o seio da solução), poder-se-á concluir que a reacção de oxidação envolve a formação de espécies de carga positiva (C^+). O facto do mesmo processo electródico poder ser acompanhado por um $\theta(x,t)$ positivo (corresponde a um fluxo de matéria do seio da solução para o eléctrodo) permite diagnosticar que a reacção de oxidação envolve o consumo de espécies iónicas, de carga negativa, (A^-), **figura 2**.

Assim, o acoplamento do Efeito Miragem a técnicas electroquímicas correntes (por exemplo, voltametria cíclica e cronoamperometria) apresenta-se como uma metodologia simples, não destrutiva e de elevada sensibilidade, para estudar *in-situ* processos electroquímicos [3]. Usualmente a deflexão angular situa-se no intervalo 40^{-3} a 10^{-6} radiano, sendo o limite de detecção de cerca de 1 nrad. A elevada sensibilidade da técnica foi ilustrada no estudo da dissolução/deposição de cobre tendo sido possível detectar a formação de 0.02 de uma monocamada daquele metal [4].

Relação entre o desvio angular e o gradiente de concentração

À pressão e temperatura constantes, o desvio de um feixe laser, ao atravessar um meio opticamente não homogéneo, pode ser descrito pela seguinte expressão,

$$\theta_0(x,t) = \frac{L}{n_0} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

na qual $\theta_0(x,t)$ representa o desvio do feixe, no interior da célula electroquímica, a uma distância x do eléctrodo no tempo t , L o comprimento do eléctrodo, $\frac{\partial c}{\partial x}$ o gradiente de concentração, $\frac{\partial n}{\partial c}$ a variação do índice de refração com a variação da concentração e n_0 o índice de refração médio no seio da solução electrolítica. Nesta expressão são tidas em consideração algumas simplifica-

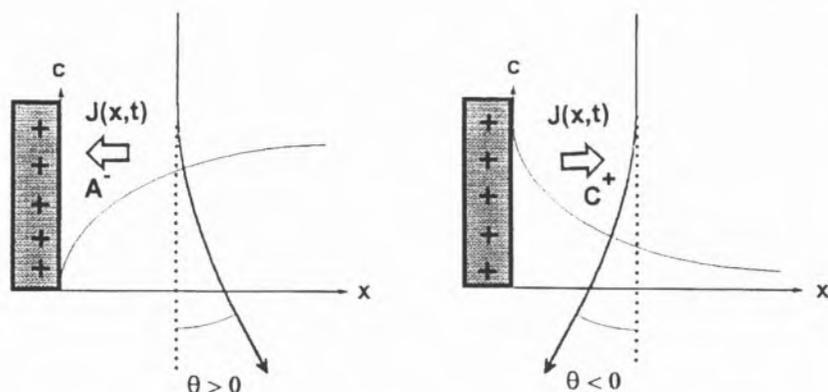


Fig. 2 - Esquema da relação entre o fluxo iónico $J(x,t)$ e o desvio do feixe, θ , numa reacção de oxidação.

ções da equação geral que descreve a propagação de um feixe: assume-se que o feixe é infinitamente fino e que o desvio é pequeno, comparativamente à espessura do gradiente de concentração (uma deflexão de 1 mrad corresponde a um afastamento de 5 μm de um eléctrodo de 5 mm de diâmetro; valor significativamente menor que a espessura do gradiente de concentração, tipicamente com valores superiores a 10 μm [5]).

Experimentalmente, mede-se o desvio do feixe no exterior da célula electroquímica, $\theta(x,t)$, que se relaciona com $\theta_0(x,t)$ pela lei de Snell-Descartes ($n \sin \theta = n_0 \sin \theta_0$). Assim, admitindo que o índice de refração do ar, n , é 1, a equação (1) é substituída por,

$$\theta(x,t) = L \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Em sistemas onde mais que uma espécie contribui para o gradiente de índice de refração, o desvio do feixe é igual ao somatório da contribuição de cada espécie.

$$\theta(x,t) = L \times \left[\sum_i \frac{\partial n}{\partial c_i} \times \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \right] \quad (3)$$

Fazendo uso desta equação, é possível simular a resposta do feixe laser para um dado mecanismo reaccional e compará-la com os resultados experimentais. Com efeito, uma vez

que a aplicação da equação 3 implica calcular o gradiente de concentração de cada uma das espécies partindo de um modelo pré-estabelecido, pode pois testar-se o modelo por comparação dos gradientes de concentração calculados teoricamente com os determinados experimentalmente, ou seja, por comparação da curva de deflexão simulada com a experimental.

A determinação do gradiente de concentração no electrólito tem incontestáveis vantagens face a registos puramente electroquímicos. Enquanto estes estão somente sujeitos à medição da transferência de massa na fronteira, $x=0$, ou mais concretamente à transferência de carga, o gradiente de concentração resultante da medição da deflexão do feixe laser é sensível a pelo menos dois pontos na camada de difusão, a $x=0$ e $x=x_0 + d$ (sendo x_0 a distância mínima entre o feixe e o eléctrodo, e d a distância ao feixe a que o eléctrodo é posicionado), pelo que também permite detectar a ocorrência de reacções não faradaicas, e.g. processos de adsorção e reacções químicas.

INSTRUMENTAÇÃO

Os principais componentes da instalação experimental compreendem, para além do equipamento electroquímico (potenciostato e gerador

de ondas), a fonte monocromática de feixe laser, o sistema de alinhamento do eléctrodo ao feixe, a célula electroquímica e o sistema da detecção. A figura 3 é ilustrativa do esquema da montagem experimental.

O feixe laser deverá ter essencialmente duas características: uma baixa potência (usualmente 2 mW) de modo a não perturbar a estrutura da dupla camada e um pequeno diâmetro que viabilize a sua máxima aproximação à superfície do eléctrodo. Embora dependa da distância focal das lentes utilizadas na convergência do feixe, do diâmetro do feixe antes de focalizado e do eléctrodo, a distância mínima eléctrodo-feixe situa-se, em geral, entre 30-150 μm [6].

A técnica do Efeito Miragem requer que a célula electroquímica tenha duas janelas, paralelas e transparentes, pelas quais o feixe passe perpendicularmente. Vulgarmente, esta célula é constituída por uma "cuvette" de quartzo na qual é inserido paralelamente ou perpendicularmente ao feixe laser, o eléctrodo de trabalho. Contrariamente aos requisitos impostos pela maioria das técnicas de reflectância, poderão ser utilizados eléctrodos de trabalho cujas superfícies sejam rugosas, porosas ou opacas. À semelhança de qualquer célula de três eléctrodos, é igualmente introduzido um eléctrodo de referência e um secundário. A distância entre este último e o eléctrodo de trabalho deverá ser suficientemente grande para que não haja interferência do gradiente de concentração resultante de reacções que aí ocorram.

O sistema de alinhamento do eléctrodo ao feixe é essencialmente constituído por uma plataforma, na qual o eléctrodo de trabalho é fixo, que permite o movimento motorizado do eléctrodo com uma elevada precisão (tipicamente 0.02 μm), segundo dois graus de liberdade: os movimentos de translação e de rotação. O primeiro permite variar a distância do eléctrodo relativamente ao feixe e, conjuntamente com o segundo, assegurar o paralelismo feixe-eléctrodo.

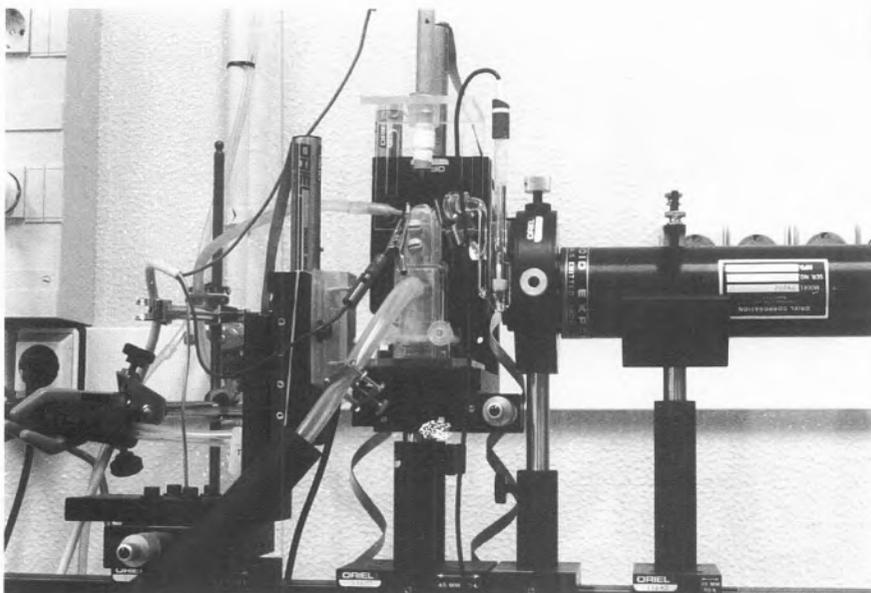
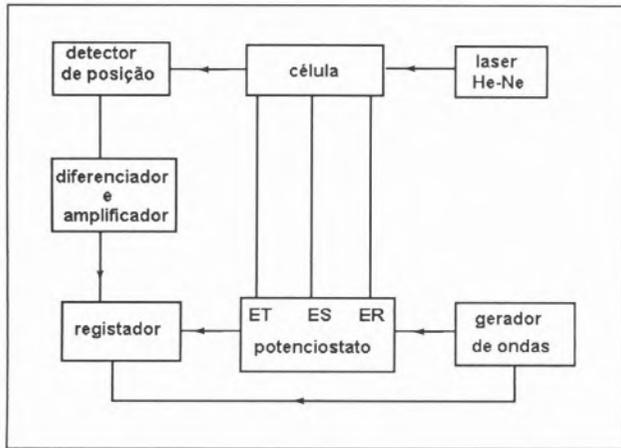


Fig. 3 - Esquema e fotografia da montagem global do Efeito Miragem.

O detector de posição é usualmente um bifotodíodo, com duas superfícies opticamente activas, ligeiramente distanciadas ($\approx 10 \mu\text{m}$), conectado a um circuito electrónico. Dado que o sinal voltaico produzido por cada um dos fotodíodos (V_A e V_B) é dependente da área iluminada pelo feixe laser, o circuito electrónico permitirá medir $\Delta E = \frac{V_A - V_B}{V_A + V_B}$ que é proporcional ao desvio do feixe relativamente ao centro do bifotodíodo. Também o bifotodíodo está fixo a uma plataforma motorizada que permite o seu movimento trans-

lacional, e por conseguinte, o posicionamento do feixe no centro do bifotodíodo antes de serem efectuadas quaisquer medidas.

EXEMPLOS DE APLICAÇÕES

A aplicação do Efeito Miragem em estudos electroquímicos tem incidido essencialmente na determinação da natureza (catiónica ou aniónica) dos iões que participam no balanço de carga de um filme condutor, por exemplo, polímeros electroactivos ou filmes electrocromicos sujeito a um processo redox [7-9].

Neste domínio, as aplicações a polímeros modificados encontram-se em franca expansão [10-12]. Registam-se igualmente estudos sobre a deposição/dissolução de filmes metálicos [13,14,] corrosão/passivação de metais [15,16] e electrocatálise [17,18]. Apresentam-se alguns exemplos ilustrativos da utilização da técnica.

Estudo de electro-oxidação do cobre

O estudo da dissolução anódica do cobre é importante na compreensão de mecanismos de corrosão. A oxidação deste metal é bastante complexa, pois dependendo do pH e do potencial, poderão formar-se produtos solúveis, tais como Cu(I), Cu(II), Cu(III) e/ou produtos insolúveis, Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O_3 . O estudo da oxidação do Cu pelo Efeito Miragem, particularmente em meio alcalino, tem contribuído para esclarecer o mecanismo de formação dos óxidos/hidróxidos [14,19]. A pH 14 [19], por exemplo, embora os estudos voltamétricos revelem a existência de um pico anódico com uma elevada densidade de corrente, a qual é atribuída à formação do CuO ,



os resultados do Efeito Miragem, **figura 4**, apontam para que este óxido se forme por um outro processo electroquímico. Com efeito, àquele potencial, o feixe deflecte inicialmente no sentido de aproximar do eléctrodo, sendo depois o sinal invertido. Este comportamento indica que existe um aumento inicial da concentração iónica junto ao eléctrodo, o que é consistente com a seguinte reacção,



A posterior deflexão do feixe no sentido de se afastar do eléctrodo revela uma diminuição da concentração iónica junto ao eléctrodo, o que sugere as seguintes reacções:



O Efeito Miragem permite pois revelar processos que não são detectáveis por métodos clássicos electroquímicos, contribuindo assim para a elucidação de mecanismos reaccionais.

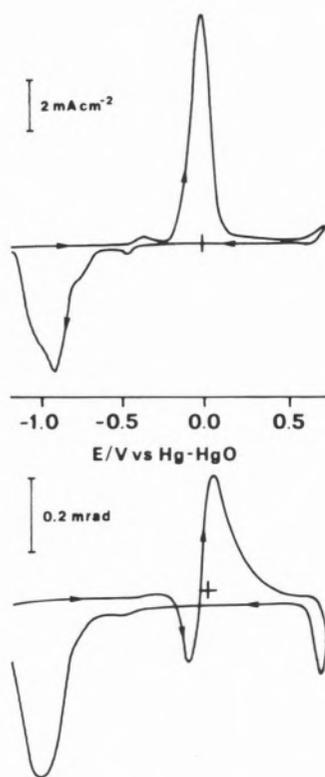
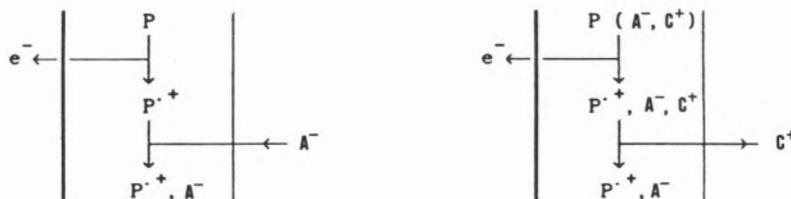


Fig. 4 - Voltamograma cíclico e deflectograma de um eléctrodo de Cu em 0.1 M NaOH*.

Estudo do mecanismo de conversão redox de polímeros electronicamente condutores (PEC)

O processo electroquímico de oxidação-redução de PEC é acompanhado por troca de iões com a solução electrolítica, para manter a electroneutralidade, **figura 5**. A concentração iónica em solução altera-se e o gradiente de índice de refração criado (perpendicular à superfície do eléctrodo) conduz a um desvio do feixe proporcional à extensão e direcção do fluxo iónico.

OXIDAÇÃO



REDUÇÃO

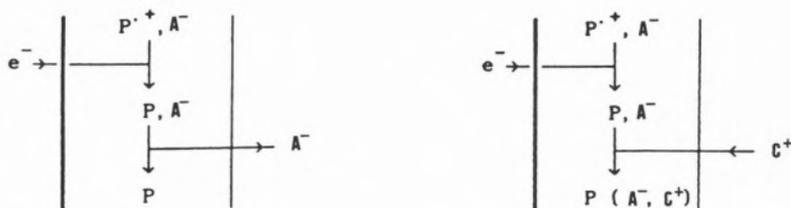


Fig. 5 - Esquema das diferentes possibilidades de inserção / expulsão de iões no processo redox de um PEC.

Na investigação do comportamento electroquímico de PEC, os registos simultâneos das respostas da corrente eléctrica e da deflexão do feixe laser permitem reconhecer quatro modos de transporte iónico, como se ilustra na **figura 6**, obtida para um filme de polianilina em so-

lução de ácido clorídrico 1M. O deflectograma na zona do potencial correspondente à oxidação do polímero é negativo, indicando a expulsão de catiões da matriz polimérica para a solução. A valores de potencial mais anódicos a deflexão torna-se positiva manifestando que a oxidação da polianilina é acompanhada pela inserção de aniões no filme.

Durante o varrimento inverso de potencial, após o desvio positivo, dá-se a inversão do sinal do deflectograma evidenciando a ocorrência da inserção de catiões e da expulsão de aniões durante a redução do polímero.

Resultados desta natureza têm permitido discutir mecanismos propostos com base em dados puramente electroquímicos, como é o caso da primeira oxidação da polianilina aqui ilustrada [9], esclarecer a influência da natureza e composição do electrolito no comportamento redox de polímeros condutores [20,21] e confirmar a imobilização de aniões específicos em matrizes poliméricas [22,23], aspecto de interesse cres-

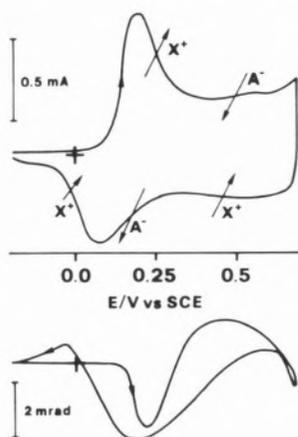
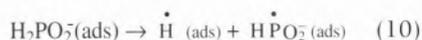


Fig. 6 - Voltamograma cíclico e deflectograma de um filme de polianilina em Pt numa solução 1.0 M HCl.

cente devido à possibilidade de aumentar a actividade electrocatalítica destes materiais.

Estudo de uma reacção electrocatalítica

A aplicação do Efeito Miragem ao estudo da electro-oxidação do ião hipofosfito, em meio alcalino, num eléctrodo de níquel, é ilustrativo da possibilidade de estudar o mecanismo reaccional de reacções electrocatalíticas em sistemas que envolvem a participação de duas espécies solúveis em fluxos de sentidos opostos. Embora a investigação deste sistema por técnicas puramente electroquímicas [24], tenha demonstrado a existência de uma etapa lenta, não faradaica, que antecede a oxidação do ião hipofosfito (reacção 9 e 10),



a aplicação da técnica do Efeito Miragem permitiu analisar a hipótese da adsorção do ião hipofosfito ser o passo determinante da velocidade reaccional [18].

A **figura 7** apresenta o cronoamperograma e respectivo cronodeflectograma resultantes da aplicação de um impulso de potencial. A ligeira deflexão negativa nos primeiros instantes é atribuída à redução do hidróxido de níquel que se forma na superfície do eléctrodo assim que este é imerso em soluções alcalinas. A deflexão negativa e corrente anódica concomitantes são qualitativamente consistentes com o aumento do índice de refracção junto ao eléctrodo, resultante da formação do ião fosfito (reacção 11).

Relativamente ao desvio positivo, a hipótese deste resultar da adsorção do ião hipofosfito foi avaliada por estudos do efeito da variação da

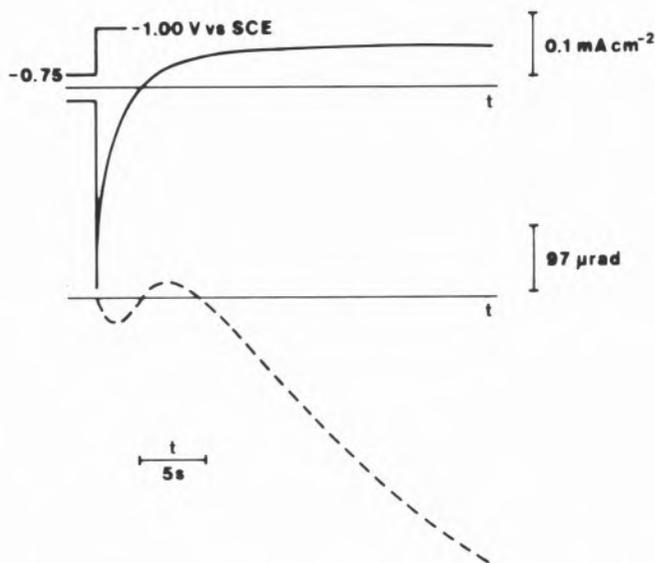


Fig. 7 - Cronoamperograma e cronodeflectograma de um eléctrodo de Ni em 0.05 M NaH_2PO_2 + 0.1 M NaOH^* .

concentração do agente redutor, da distância feixe-eléctrodo e da comparação da curva experimental da deflexão do feixe com a prevista por um modelo teórico.

Os resultados foram conclusivos de que os iões hipofosfito devem encontrar-se adsorvidos desde o limite positivo de potencial, mesmo sobre uma superfície oxidada, excluindo, deste modo, a hipótese da adsorção do ião hipofosfito como passo determinante da velocidade reaccional.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora até ao momento a aplicação do Efeito Miragem tenha sido essencialmente limitado ao estudo mecanístico de polímeros electronicamente condutores e oxidação/redução de metais, é grande a diversidade de processos electroquímicos que poderão ser, no futuro, investigados por esta técnica. Salienta-se o estudo da bioelectroquímica, da electrosíntese de compostos orgânicos e inorgânicos, da preparação de novos materiais e da electrocatalise.

Deverá ser igualmente investigada no futuro a possibilidade de uti-

lização de eléctrodos não planares, eventualmente esféricos, permitindo assim uma maior aproximação do feixe laser à superfície do eléctrodo, e consequentemente uma maior sensibilidade à monitorização de movimentos iónicos na superfície do material condutor, viabilizando assim, estudos de adsorção e de electroanálise.

O desenvolvimento futuro do Efeito Miragem também deverá estar, em grande medida, associado ao seu acoplamento a outras técnicas de investigação "in-situ", que possibilitam a obtenção de informação complementar sobre a estrutura e composição da interface electroquímica. São disso exemplo os trabalhos já efectuados da conjugação desta técnica à microbalança de quartzo [25] e à deflexão fototérmica [26].

Pese embora o papel relevante da técnica Efeito Miragem na obtenção, em termos qualitativos, de informação mecanística, é importante o desenvolvimento de fundamentos teóricos que permitam uma simulação das curvas de deflexão em condições experimentais cada vez mais próximas das reais, permitindo assim uma interpretação quantitativa mais rigorosa dos resultados experimen-

tais. Neste sentido, são de registar os estudos já efectuados sobre o efeito do diâmetro de feixe laser [5], da presença do electrólito suporte [5], do contra-íon [27] e do efeito de migração [7].

* *CECUL, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Rua da Escola Politécnica 58, 1294 Lisboa Codex, Portugal*
TEL: (01)7573141 / FAX (01)7500115
e-mail: Luísa.Abrantes@fc.ul.pt

† *Secção de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Apartado 202, 5001 Vila Real Codex, Portugal*
TEL: (059)321631 / FAX (059)320480
e-mail: mcrist@marao.utad.pt

* Re-impresso do jornal *Electrochimica Acta*, vol.40, Nº 7, G. M. Brisard, J. D. Rudnicki, F. McLarnon e E. J. Cairns, Application of Probe Beam Deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media, pp. 859-865, Copyright (1995), with kind permission from Elsevier Science Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington OX5 1GB, UK.

REFERÊNCIAS

1. A. C. Boccarda, F. Fournier e J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980) 130.
2. G. H. Brilmeyer e A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 685.
3. J. Pawliszyn, M. Weber, M. Diagam, A. Mandelis, R. Venter, S. M. Park, *Anal. Chem.*, **58** (1985) 236.
4. R. Koetz, C. Barbero e O. Haas, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97** (1993) 427.
5. J. Rudnicki, G. M. Brisard, H. A. Gasteir, R. Russo, F. R. McLarnon e E. J. Cairns, *J. Electroanal. Chem.*, **362** (1993) 55.
6. M. F. Mathias, *J. Electroanal. Chem.*, **407** (1996) 115.
7. V. Plinchon, R. Even e G. Beiner, *J. Electroanal. Chem.*, **305** (1991) 195.
8. E. Vieil, K. Meerholz, T. Matencio e J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, **368** (1994) 183.
9. C. Barbero, M. C. Miras, O. Haas e R. Koetz, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 669.
10. C. Lopez, M. F. Mendes Viegas, G. Bidan e E. Vieil, *Synth. Met.*, **63** (1994) 73.
11. C. Barbero, M. C. Miras, R. Koetz and O. Haas, *Solid State Ionics*, **60** (1993) 167.
12. C. Liu, G. Cheng, J. Li, J. Jin, S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, **407** (1996) 243.
13. F. Decker, R. Neuenschwander, C. Cesar e A. Penna, *J. Electroanal. Chem.*, **228** (1987) 481.
14. R. Russo, F. McLarnon, J. Spear e E. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 2738.
15. J. M. Rosolen, F. Decker, M. Fracastoro-Decker, R. M. Torresi e S. I. Córdoba de Torresi, *J. Electroanal. Chem.*, **354** (1993) 273.
16. P. Sébastien, *DEA na Université de Paris VI*, 1991.
17. V. Kertész, G. Inzelt, C. Barbero, R. Koetz e O. Haas, *J. Electroanal. Chem.*, **392** (1995) 91.
18. L. M. Abrantes, M. C. Oliveira e E. Vieil, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 1515.
19. G. M. Brisard, J. D. Rudnicki, F. McLarnon e E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **40** (1995) 859.
20. V. W. Jones, *Tese de Doutoramento*, Universidade de Wales (1995).
21. L. M. Abrantes, J. P. Correia e J. Gonzalez, comun. às J.P.C.'97; *J. Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, em publicação.
22. V. W. Jones, M. Kalaji, G. Walker, C. Barbero e R. Koltz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 2061.
23. L. M. Abrantes, V. W. Jones, M. Kalaji, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, submetido.
24. L. M. Abrantes e M. C. Oliveira, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 1703.
25. Christian Lopez, *Tese de Doutoramento na Université Joseph Fourier- Grenoble I*, 1994.
26. R. Koetz, C. Barbero e O. Haas, *J. Electroanal. Chem.*, **296** (1990) 37.
27. M. A. Vorotyntsev, C. Lopez e E. Vieil, *J. Electroanal. Chem.*, **368** (1994) 155.

Instituto Português da **Q**ualidade

Ministério da Indústria e Energia

PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY

Rua C. e Avenida dos Três Vales
2825 MONTE DA CAPARICA
Portugal

Tel: (01) 294 81 00
Fax: (01) 294 81 01

CERTIFICADO DE CONFORMIDADE

NÚMERO

96/CEP.410

O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da

SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 LISBOA
PORTUGAL

implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".

O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".

A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.

Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996

Cândido dos Santos

Cândido dos Santos
Presidente



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34
Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt

A Utilidade dos Diagramas de Lewis no Ensino da Química

VICTOR M.M. LOBO*

Defende-se a utilidade das fórmulas de estrutura no ensino da química e apresenta-se um modo de o ensinar a nível elementar.

Palavras-chave: fórmulas, Lewis, moléculas, ensino.

1. INTRODUÇÃO

Constato que há um generalizado desconhecimento entre alunos que estudam ou estudaram química, e mesmo já profissionais a ensinar esta matéria, dos chamados "diagramas de Lewis" ou "fórmulas de estrutura". Por exemplo, nenhum dos meus cerca de trinta alunos de uma disciplina do final da licenciatura que prepara professores de Química e Física para o ensino secundário, era capaz de escrever mesmo as mais elementares fórmulas, e.g. do NaCl. Nenhum fazia a mínima ideia dos pressupostos em que assenta o modelo, ou tinha a mais pequena ideia da enorme vantagem que tal escrita tem para a compreensão da química. Verifiquei isto este ano, e no passado ano, quando tomei conta desta disciplina. Verifico também que professores estagiários de Ciências Físico-Químicas igualmente nada sabem, até que, chegando à altura de o ensinarem no ensino secundário, procuraram estudar algo sobre o assunto, ficando, contudo, com umas ideias muito confusas. Praticamente, limitam-se a decorar as fórmulas de uns tantos compostos que depois escrevem no quadro (ou nos acetatos que projectam). Nenhum dos meus estagiários do ensino secundário deste ano foi capaz de escrever a fórmula do sulfureto de cézio. Um, olhando demoradamente para a tabela periódica, escreveu



e nenhum dos outros foi capaz de comentar! Algo de similar se tem passado com alunos meus já do fim das respectivas licenciaturas em

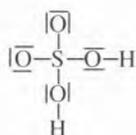
"Electroquímica e Corrosão" ou "Corrosão" (Química e Química Industrial).

Contudo acredito que, com os devidos cuidados, este assunto pode ser ensinado logo no 3º ciclo (8º e 9º anos), devendo depois ficar bem assente na mente dos alunos de química do 10º ano, de tal modo que, daí em diante, seja uma "ferramenta" de uso permanente na compreensão da química.

Costumo dizer aos alunos que, em Química, quando se pensa em "água" ou "ácido sulfúrico", o que deve vir à mente não é H₂O, mas sim



e não H₂SO₄, mas sim



Aliás, quando vejo a fórmula molecular de qualquer composto que desconheço, logo faço um esforço por visualizar a sua fórmula de estrutura. Sem isso, sinto que não "entendo" que composto é esse.

Não será assim que deve agir qualquer pessoa que tenha de lidar com Química? Pelo menos, quando lidei com disciplinas introdutórias à Química, insisti fortemente neste ponto. Eu próprio tive uma forte incidência nessa matéria na disciplina de "Química Inorgânica" do meu 1º ano de Engenharia Química, dada pelo Grande Mestre [1], que tem sido e continua a ser, o Senhor Professor Doutor F. Pinto Coelho. Não se passava sem se saber isso muito bem. Nessa altura compreendia-se que os alunos chegassem à Universidade sem tal saberem, pois não era ensinado no liceu. Contudo, hoje, pelo menos formalmente, é-o. Só que, parece-me, não da melhor maneira. É nessa óptica que pretendo convidar os meus colegas do ensino secundário e superior a discutirem

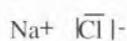
comigo sobre a validade dos pontos de vista que vou expor. Talvez o endereço do correio electrónico citado junto à direcção postal seja o mais prático para tal.

Acredito que é possível dar uma imagem dos fundamentos das ideias de Lewis e Kossel (já maduras na década dos 1920's) logo a nível do 3º ciclo, isto é, logo que se começa a pôr o problema de escrever reacções químicas, e portanto a ter de se saber algumas fórmulas moleculares. Deve minimizar-se o uso da memória para saber a estequiometria das fórmulas e o modelo assente nessas ideias pode, dentro de limites, ser uma ferramenta para o aluno saber que, e.g. o cloreto de cálcio é CaCl₂, isto é, 1 : 2, e não 1 : 1, 2 : 2, ou qualquer outra relação estequiométrica. Assim, logo que se falasse na constituição fundamental do átomo e na tabela periódica, podia-se avançar com o modelo para, a partir daí, o aluno se habituar a "construir" as moléculas, e não a "decorá-las".

Tento aqui expor um método para tal, baseado apenas no "átomo de Bohr" [2], no conceito de electrões do último nível energético, e na simplória "regra do octeto". Não uso vocábulos como "orbital", "valência", "electrões de valência", "nevoeiro electrónico", "electronegatividade", "afinidade electrónica", "energia de ionização", etc. O objectivo é a apresentação de um esquema de raciocínio simples mas efectivo (dentro de certos limites). O essencial é que o aluno pratique muito com este esquema, de tal modo a visualizá-lo rapidamente. Assim sendo, e já depois do 9º ano (para os que seguirem para Ciências), o aluno facilmente compreenderia "aperfeiçoamentos" ao modelo, de modo a torná-lo mais abrangente e profundo. Também na Álgebra, o primeiro objectivo será (ou já não é?!!!) o de ensinar a resolver equações do 1º grau a uma incógnita, *praticar muito* essa resolução, e só depois é que se passaria para sistemas de n equações de diversos graus a n incógnitas. Isto é, mandar fazer exercícios de construção de fórmulas de estrutura de, e.g. sulfureto

de sódio, deveria ser o equivalente a mandar resolver uma equação, e.g. $3x + 5 = 7$. Um aluno de Ciências (Engenharias, etc.) que chegue à Universidade sem saber o primeiro, é como se também não soubesse resolver $3x + 5 = 7$. Mas pior é saírem numa licenciatura em Química sem ainda saber fazer a fórmula de estrutura do tal sulfureto de sódio!!!

Este tipo de matéria seria mesmo um bom caso para o professor mostrar bem aos alunos a diferença entre factos observados e teorias para os explicar, e prever novos factos (a confirmar pela experiência logo que possível). Aqui os factos são a nossa observação experimental das propriedades dos compostos (e.g. que o cloreto de sódio das salinas da Figueira da Foz é sólido, rijo, quebradiço, dissolve-se em água, etc.), sendo a sua constituição elementar conhecida através da análise química *experimental* (é daí que sabemos que é NaCl, não é do modelo). A *teoria*, isto é, o *modelo de raciocínio*, é meramente um esquema que só está na nossa mente, mas tem a grande vantagem de *prever* que poderá haver uma "entidade"



que assim *deverá* ser sólida, rija, quebradiça, e se *deverá* dissolver bem na água. E tal previsão até bate certo. Aqui talvez fosse útil dizer aos alunos que também há *modelos* que permitem fazer previsões meteorológicas. Às vezes falham, mas nem por isso deixam de ser modelos muito úteis. Eu costumava usar a analogia dos manequins que exibem os fatos e vestidos nas montras: embora artificiais, conseguem formar na nossa mente uma imagem sobre o modo como a peça de roupa assenta no corpo humano. Também os diagramas de Lewis são "manequins", mas que podem dar uma ideia muito boa sobre as propriedades das moléculas que representam.

Levar alunos até ao fim do ensino secundário e, pior, numa licenciatura, sem essa ferramenta, é como

levá-los sem serem capazes de resolver $3x + 5 = 7$ ou calcular a área de um triângulo! E parece que também já há queixas dessas lá pelas matemáticas!

2. ESQUEMA DE ENSINO PARA NÍVEL ELEMENTAR

A composição e a estrutura de um grande número dos compostos químicos existentes podem ter uma primeira interpretação com base num modelo simples assente nos seguintes pressupostos [3].

2.1. Um composto (uma molécula) tem alta estabilidade se cada átomo "tiver o octeto completo", isto é, se pudermos visualizar a sua estrutura de tal modo que cada átomo tenha oito electrões no seu último nível energético (ou dois para o H e He). Este pressuposto pode ser denominado por "regra do octeto". Assim, os átomos Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, têm já de si o "octeto completo" e, por isso, não deverão ter tendência a associar-se com quaisquer outros átomos, isto é, as suas moléculas deverão ser monoatómicas. Dada a pequenez das moléculas e a sua não tendência para qualquer outra associação, é de prever que um conjunto de moléculas daqueles elementos seja uma substância gasosa. A sua estrutura pode representar-se por



onde um traço representa 2 electrões no último nível energético.

O hélio, He, tem também o último nível energético completo, embora só com 2 electrões, pelo que o "espírito" da regra do octeto é também satisfeito, e a sua estrutura será



Como só para o He e o H a palavra "octeto" deveria ser, por rigor etimológico, substituída por algo como "dueto", seria inútil e criaria

confusão tentar tal alteração do vocabulário, isto é, não há mal por se continuar a usar a palavra "octeto". Afinal a Ciência (ou a toponímia numa cidade) está cheia de vocábulos etimologicamente incorrectos. É o caso de átomo (o indivisível, e ele divide-se!), termodinâmica, etc., ou Pátio da Inquisição (e felizmente que já lá se não faz inquisição nenhuma!).

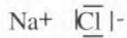
Uma comparação do previsto para os elementos do grupo 18 (VIII) da tabela periódica pelo presente modelo com a realidade experimental é até muito encorajadora para a utilidade de tal modelo. Efectivamente o He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, são gases à temperatura ambiente, como previsto pelo modelo, verifica-se experimentalmente que são monoatómicos e que na natureza não há compostos estáveis em que aqueles elementos se associem a outros, tudo tal como previsto pelo modelo.

É certo que, no laboratório, e em condições de excitação altamente energética, é possível provocar artificialmente ligações daqueles átomos com outros. Mas tal, de maneira nenhuma, põe em causa a utilidade do modelo. Não nos esqueçamos que é um *modelo*, útil enquanto for capaz de prever um grande número de situações; não é uma "regra" que dite como é que a natureza "tem" de se comportar. De modo análogo, outros casos, alguns conhecidos como "excepções à regra do octeto", não retiram validade à utilização prática deste modelo.

2.2. A composição e a estrutura de compostos constituídos por elementos do grupo 1 (IA, metais alcalinos) e do 17 (VIIB, halogénios) podem ser interpretadas pressupondo que os primeiros "cedem" o electrão da sua última camada, ficando portanto com a anterior como última camada e, desta maneira, completa. O átomo do halogénio que, de 7 electrões na última camada passaria a ter 8, logo, o "octeto completo", também "obedece à regra do octeto".

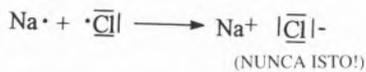
Exemplo:

De $\text{Na}\cdot$ e $\overline{\text{Cl}}|$ podemos *imaginar* a entidade



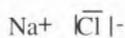
donde se conclui que a fórmula molecular seria NaCl. Compreendendo isto é fácil de ver que a estequiometria seria 1:1 e não 2:1, 1:2, 3:2, etc. Tal bate certo com o verificado experimentalmente, e este tipo de previsão é uma das facetas mais positivas deste modelo.

Note-se que se deve tornar bem claro que não há aqui nenhuma reacção química entre sódio e cloro. Há meramente um *esquema mental* com o objectivo de *prever* a fórmula molecular do composto e algumas das suas propriedades através destes simples diagramas. Assim, NUNCA se deve escrever algo como



ou qualquer outro simbolismo que leve o leitor a pensar que há ali qualquer *formação* de cloreto de sódio. Deve-se mostrar bem aos alunos que o sal se forma, e.g., nas salinas como as da Figueira da Foz sem que lá haja qualquer transferência de electrões!

A utilidade de imaginar o diagrama



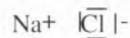
é, para além da previsão da estequiometria já citada, prever um pouco das suas propriedades. Assim, pode mostrar-se aos alunos que o composto deve ser um sólido, pois à unidade



devem-se juntar outras tridimensionalmente (aqui mostrar-se-ia um modelo da estrutura do cloreto de sódio). Como a força que liga um Na^+ ao



da direita, da esquerda, de cima ou de baixo, é igual, todo o conjunto é uma só "molécula" gigante, onde a entidade



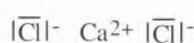
é somente a unidade de repetição (analogia com os padrões dos tecidos, ou qualquer outra). Então é fácil de prever que o tal composto, de "fórmula molecular" NaCl, deve ser um sólido de estrutura difícil de deformar ou dobrar, embora "quebradiço". Mais tarde, tal imagem vai ser útil para interpretar a sua fácil solubilização num solvente polar como a água.

Mostrar-se-ia agora, exibindo alguns cristais de cloreto de sódio, como todas estas previsões se ajustam bastante bem à realidade experimental, dando por isso credibilidade à utilidade do modelo.

Uma vez entendido o modelo para o NaCl os alunos devem fazer vários exercícios, por enquanto só com metais alcalinos e halogénios, isto é, deve-lhes ser pedido que façam o diagrama de Lewis, e daí *concluem* a fórmula molecular de, e.g. brometo de potássio, fluoreto de cézio, etc., garantindo que estas ideias básicas estejam bem entendidas. Só depois disso se passaria para associações de elementos do grupo 2 (IIA, alcalino-terrosos) com os do grupo 16 (VIB). Em seguida, ao mandarem-se fazer (como exercícios) exemplos de associações do grupo 2 com o 17, ou do grupo 1 com o 16, dir-se-ia que, embora no papel não seja fácil representar com rigor a estrutura tridimensional da molécula, há maneiras mais plausíveis que outras de escrever a fórmula de Lewis. Assim, a um aluno que representasse o cloreto de cálcio como



dir-se-ia que seria melhor que escrevesse



pois é óbvio que tal se aproximará mais da realidade.

Talvez fosse agora a altura para "apresentar" aos alunos o hidrogénio, H, não como tendo um só electrão no último nível, mas como lhe faltando um para o completar, isto é, como se na tabela periódica estivesse acima do flúor e não acima do lítio (aliás até há autores de tabelas periódicas que assim fazem). Assim, mandava-se fazer a fórmula de estrutura, e daí concluírem a molecular, de compostos como hidreto de lítio (hoje tão útil para pilhas), de cálcio, etc.

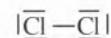
Ensinar-se-ia que este tipo de ligação química é conhecido por "ligação iónica".

2.3. Reconheço que não será tão fácil apresentar aos alunos a ligação covalente como terá sido a iónica! Mas os jovens estão muito abertos à imaginação, e com algum jeito e apelos ao artificialismo dos modelos (contudo de grande utilidade), lá irão certamente entender o raciocínio que nos conduz à composição e estrutura de moléculas só formadas por átomos que já têm o octeto quase completo.

O exemplo mais conveniente para a introdução do conceito seria o

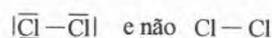


mostrando-se que na entidade

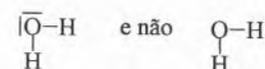


consideramos haver dois electrões que pertencem a ambos os átomos, que são a ligação entre eles (chamamos-lhe "ligação covalente"), e que, com este raciocínio, cada átomo tem o "octeto completo". É fácil de mostrar que a atomicidade deverá ser 2 e não 3, etc.

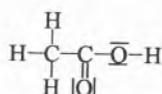
No caso dos átomos que "recebem" electrões, defendendo que se devem treinar os alunos a indicar sempre todos os electrões da última camada, isto é, escrever-se sempre



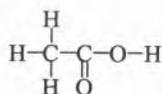
ou



ou



e não



É evidente que quando se presume que o leitor percebe muito bem o assunto (caso de livros a nível universitário), os autores já não têm tal preocupação. Defendo também que, a nível elementar, um traço queira simplesmente dizer o mesmo que dois pontos (ou duas cruzes). A nível mais avançado far-se-ia a devida diferença. Por razões gráficas é mais conveniente usar traços (para cada dois electrões) do que pontos, ou cruzes. Para um só electrão é indiferente usar um ponto ou uma cruz, o que poderá depender da facilidade de os mostrar no texto impresso, ou de os desenhar manualmente no papel ou no quadro.

Após muitos exercícios com elementos dos grupos 17 e 16 (incluindo o $\cdot\text{H}$, sempre considerado como faltando-lhe um electrão para ter o último nível completo), passar-se-ia ao grupo 15, e daí às fórmulas dos importantíssimos compostos N_2 e NH_3 e depois aos perigosos PH_3 e AsH_3 . Passar-se-ia seguidamente ao carbono, daí ao CH_4 , isto é, “abria-se a porta” para a química orgânica, ou melhor, química dos compostos de carbono, “brincando” com as fórmulas de Lewis de hidrocarbonetos como os da gasolina, ácidos e alcoóis como o acético e etílico, etc.

Após muitos exercícios com estes compostos só de 2 átomos diferentes, passar-se-ia a casos mais

complexos, mas sempre “obedecendo à regra do octeto”, talvez começando pela série HCl , HClO , HClO_2 , HClO_3 e HClO_4 , substituindo depois o Cl pelos outros halogénios. Seguir-se-iam moléculas como H_2SO_3 , H_2SO_4 , SO_2 , HNO_3 , H_3PO_4 . Posteriormente considerava-se a “substituição” do H por átomos dos grupos 1 e 2, e.g. KClO_4 ou CaSO_4 . Também só a nível posterior se introduziria o “problema” dos “electrões do último nível” dos metais de transição.

Quanto à divisão entre os átomos da “esquerda” e da “direita” da tabela periódica, isto é, os que “cedem” e os que “recebem” electrões, parece-me que não haveria mal em tomar-se a divisória entre Be/B , Al/Si , Ge/As , Sb/Te , Po/At , frequentemente representada nas tabelas periódicas (e.g. as de Sargent Welsh) com uma linha quebrada mais cheia, como a linha que os separaria. Por outras palavras, ensinar-se-ia simplesmente que ligações dos à esquerda dessa linha com os à direita, são iónicas; ligações só com os à direita dessa linha são covalentes; ligações só com os à esquerda dessa linha são metálicas (abaixo discutidas).

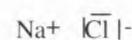
Como se vê, foi sempre possível não usar vocábulos como “electronegatividade”, “orbital”, etc. Devem, certamente, ser ensinados, mas mais tarde, só depois de o aluno ter feito muitos exercícios, a ponto de fazer a estrutura, e.g. do hidreto de potássio, com a mesma facilidade com que resolve a equação $3x + 5 = 7$. Aparecem-me alunos vindos do ensino secundário a falar em orbitais ligantes, não-ligantes, hibridizações sp (e até na equação de Schrodinger!), mas depois não fazem a mínima ideia de como prever a estrutura ou a fórmula molecular do sulfureto de sódio. É claro que não entendem nada daqueles conceitos. Decoram só umas tantas palavras que não podem de forma alguma entender. É como se um aluno aparecesse a falar em cálculo Laplaciano, mas depois não soubesse resolver $3x + 5 = 7$! O objectivo deve ser treinar bem os alu-

nos a visualizarem esquemas simples como



e daí tirarem a fórmula molecular e algumas propriedades, e não o de ensinar aquelas ligações químicas já a um nível com alguma profundidade (como se faz no 12º ano) mas, precisamente porque essa “profundidade” não assentou em bases sólidas, tudo vai por água abaixo e o aluno nunca mais será capaz de, compreendendo, escrever os diagramas do N_2 e do O_2 . Eu tenho testado isso mesmo nas minhas aulas! Que interessa ensinar as “excepções à regra do octeto”, se depois eles não sabem aplicar a dita regra? Faz-me lembrar os alunos que decoravam as excepções às regras gramaticais do francês, mas depois não eram capazes de minimamente se fazerem entender em francês! Algo de similar se passa com o conhecimento das ligações químicas por parte dos alunos.

2.4. A ligação metálica talvez seja mais fácil de ensinar em termos elementares. Pese embora a complexidade que lhe é característica, parece-me muito simples e útil dar o caso do sódio metálico, dizer que “tudo se passa” como se um conjunto de átomos $\cdot\text{Na}$ se comportasse como um conjunto de Na^+ mergulhados num fluxo electrónico comum. Normalmente não necessitamos de fazer uma representação gráfica de tal estrutura mas, para efeitos didácticos, não me parece que haja mal em representá-la como na fig. 11.32, pág. 470 de R. Chang [4], ou na fig. 1.18.1, pág. 145 de V. Lobo [5], isto é, um conjunto de cargas positivas rodeadas de cargas negativas comuns a todas as positivas. O que é útil é mostrar como a partir desta imagem podemos prever que a tal estrutura conduza bem a electricidade, ao contrário da estrutura



que, por ter os electrões rigidamente adstritos aos átomos a que "pertencem", não deverá conduzir a corrente eléctrica; seja maleável, pois aqueles núcleos podem facilmente rodar uns sobre os outros; etc.

3. CONCLUSÕES

- Entendo que é muito importante que alunos e profissionais de química sejam capazes de visualizar os diagramas de Lewis dos compostos químicos comuns, para melhor prevenir e entenderem as suas características.

- É possível fazer esse ensino a um nível elementar, utilizando um modelo muito simples.

- Os alunos devem depois ser conduzidos a *praticar extensivamente* esse modelo simples. Só depois dessa boa prática e depois de um ensino dos aspectos gerais mais relevantes da química já com alguma extensão, é que se deve proceder a um ensino da ligação química a um nível mais elevado. Naquele ensino de química dever-se-ia estar sempre a recorrer aos diagramas de Lewis, como ajuda interpretativa dos fenómenos ensinados [por exemplo, na cinética química, na solvatação (ou só hidratação) e ionização de compostos tais como NaCl e HCl, na auto-ionização de solventes como H₂O ou NH₃, reacções de ácido base, de complexação, de eléctrodo, de radicais livres, na acção venenosa do CO ou do AsH₃, na química orgânica, etc., etc., etc.]. Só depois destas bases de química bem entendidas, é que faz sentido passar a um estudo mais desenvolvido da ligação química. De contrário, "tudo cai em saco roto". Seria como tentar ensinar a geometria de Riemann ou a de Lobatschevsky a quem, da geometria de Euclides, ainda não percebeu bem o que são rectas paralelas ou perpendiculares, o que é um triângulo ou um quadrado, ou como se calcula a sua área. Parece-me que é algo parecido com isso que se anda a fazer no ensino do 12º ano de química. Dá-se tanto de

ligação química a quem não sabe fazer um diagrama de Lewis das mais simples moléculas, ou interpretar a corrosão de um pedaço de ferro, ou perceber a diferença entre um álcool e um ácido orgânico!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os meus Mestres, desde o professor de instrução primária (meu Pai), até ao meu Supervisor de Doutoramento (Dr. John Newton Agar).

* Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra, Portugal
e-mail <fcqmvmmml@gemini.ci.uc.pt>

REFERÊNCIAS

1. Galardoado pelo Presidente da República com a Medalha de Grande Oficial da Ordem Militar de Santiago de Espada pelos seus elevados méritos como Professor.

2. Presto a minha homenagem ao Professor Doutor Cotelto Neiva, meu professor do Curso Geral de Mineralogia e Geologia do 1º ano de Engenharia Química, por me ter feito compreender, numa aula, o significado dos modelos com uma frase, "... para este assunto [certos aspectos da mineralogia] basta-nos o átomo de Bohr ...". Aí me apercebi de que não faz sentido dizer se o "átomo de Bohr" está certo ou errado. É somente um *modelo* cuja utilidade pode ser maior ou menor, consoante o caso da sua aplicação. E para o ensino elementar dos diagramas de Lewis esse modelo basta.

3. Por "composição e estrutura" entende-se, neste contexto, a estequiometria da molécula e uma primeira ideia sobre as posições relativas dos átomos e sobre a natureza da ligação que os une. É óbvio que este texto não pretende ser o do manual de estudo para os alunos, mas somente as linhas básicas do modo de ensino (oral e escrito) deste assunto. Como se disse, ele pressupõe o conhecimento do "átomo de Bohr" e da maneira como a tabela periódica indica os electrões do último nível energético.

4. R. Chang, *Chemistry*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York (1991).

5. V.M.M. Lobo, *Noções Elementares de Química*, Vol. 1, Serviço de Textos da Universidade de Coimbra (1979).



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Conduímetros - 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

Formação de Professores de Química - Uma Via para a Inovação do Ensino da Química

ISABEL P. MARTINS*

A presente secção de *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* pretende ser um espaço organizado para divulgar, de forma sistematizada, iniciativas levadas a cabo por instituições de formação de professores que tenham sido ou possam vir a ser acedidas por professores de Química dos ensinos básico e/ou secundário, e que visam a sua valorização académica e profissional. Em particular, pretende-se estimular os professores a envolverem-se em projectos de formação que possam contribuir para a inovação no ensino da Química com repercussões na qualidade das aprendizagens dos alunos.

A primeira contribuição refere-se à Universidade de Aveiro e ao Mestrado em Ensino de Física e Química.

Far-se-á em primeiro lugar uma apresentação do Curso de Mestrado e, em seguida, iniciar-se-á a descrição sumária de trabalhos de investigação realizados no âmbito de dissertações já concluídas e aprovadas. Não se trata, propriamente, de um artigo de investigação, mas apenas de um resumo que desperte nos professores curiosidade por conhecer, de modo mais aprofundado, o trabalho desenvolvido quer através do(a) seu(sua) autor(a), quer através de artigos a partir deles construídos.

O **Mestrado em Ensino de Física e Química**, teve início na Universidade de Aveiro em 1993-1994, e é uma organi-

zação conjunta dos Departamentos de Física, de Química e de Didáctica e Tecnologia Educativa.

O segundo curso iniciou-se em 1995-1996 e o terceiro decorrerá entre 1998 e 2000, nos termos do Despacho N.º 8168 / 98 (2.ª série), de 28 de Abril (DR-II série, N.º 112, 6587 - 6588, 15-5-1998).

SÃO OBJECTIVOS GERAIS DO MESTRADO

- Promover o desenvolvimento de metodologias inovadoras do ensino da Física e da Química.
- Fomentar a investigação sobre o ensino da Física e da Química.
- Promover o avanço do conhecimento, proporcionando uma formação académica pós-graduada no âmbito da Física/Química/Educação.

TEM COMO DESTINATÁRIOS

- Docentes de Física e Química do 3.º ciclo do Ensino Básico e do Ensino Secundário.
- Docentes de Escolas Superiores de Educação e Universidades envolvidas na formação de formadores dessas áreas.
- Docentes Universitários e de Escolas Superiores de Tecnologia.

EXIGE-SE COMO HABILITAÇÕES DE ACESSO

a) Titulares de uma licenciatura em Bioquímica, Ciências Físico-Químicas, Física, Física e Química (Ensino), Química, Química Industrial, Engenharia Química ou Engenharia Física, com a classificação mínima de Bom.

b) São, ainda, admitidos os titulares de outras licenciaturas, com classificação mínima de Bom, quando os candidatos sejam professores profissionalizados dos grupos 4A e 4B do quadro do Ensino Secundário.

c) Excepcionalmente, a Comissão Coordenadora do Conselho Científico poderá admitir candidatos licenciados que não satisfaçam as alíneas a), nem b), mas que possuam currículo que demonstre uma adequada preparação para a frequência do Mestrado.

O Curso encontra-se estruturado em dois anos, o primeiro correspondente à parte escolar (ver plano de estudos actual) e o segundo para o desenvolvimento e apresentação de uma dissertação a qual deverá reportar-se a um trabalho de investigação original.

* Departamento de Didáctica e Tecnologia Educativa
Universidade de Aveiro - 3810 Aveiro

Plano de estudos

Semestre	Área científica	Disciplinas	Natureza	Unidades de Crédito	Escolaridade T/TP/P
1.º	F	Perspectiva Histórica da Física Moderna	Fixa	2,5	1,5/1,5/0
	Q	Química e Evolução da Química-Física	Fixa	3,0	2/1,5/0
	D	Metodologias do Ensino da Física e da Química (ver quadro anexo)	Fixa Opção I	2,5 -	2/0/1,5 -
2.º	F	Experimentação e Ensino da Física	Fixa	2,0	1/0/3
	Q	Química e Vida	Fixa	3,0	2/1,5/0
	D	Metodologias de Investigação em Didáctica (ver quadro anexo)	Fixa Opção II	2,5 -	2/0/1,5 -

F- Física ; Q - Química e D - Didáctica.

Disciplinas optativas

Área	Disciplina	Unidades de Crédito	Escolaridade T/TP/P
F (*)	Física dos Materiais	2	1/1,5/0
F (*)	Física do Ambiente e do Clima	2	1/1,5/0
F (**)	Física das Ondas	2	2/0/0
F (**)	Física da Terra e Astronomia	2	2/0/0
Q (*)	Química dos Elementos no Ambiente	2	2/0/0
Q (*)	Polímeros	2	2/0/0
Q (**)	Biocidas e Ambiente	2	2/0/0
Q (**)	Química dos Materiais	2	2/0/0
D (*)	Epistemologia da Ciência e Ensino das Ciências	2	2/0/0
D (*)	Análise, Planeamento e Avaliação Curricular em Física e Química no Ensino	2	2/0/0
D (**)	Tecnologia da Informação e Comunicação da Física e Química	1	0/2/0

(*) - 1.º semestre ; (**) - 2.º semestre

“Investigação em Didáctica e Ensino das Ciências: Percepções dos Professores de Física e Química”

Dissertação apresentada em 1997, por *Célia Maria Costa Lopes*, da Escola Secundária da Gafanha da Nazaré¹, sob a orientação de Isabel P. Martins.

Embora recente como Ciência a Didáctica reúne já um número muito avultado de resultados emergentes da investigação os quais são considerados por investigadores e alguns professores dos vários níveis de ensino, relevantes para efeitos de tomada de decisão sobre práticas de ensino.

Os estudos de investigação realizados na última década, centrados em questões de sala de aula, indicam que subjacente às práticas dos professores existem epistemologias, normalmente empiristas, e psicopedagogias essencialmente *behavioristas*, que orientam as opções didácticas (por exemplo, selecção de conteúdos de ensino e a escolha de estratégias/metodologias de ensino), condicionando as próprias aprendizagens dos alunos **sobre** Ciência e **acerca** da Ciência.

Sendo reconhecido que apesar dos esforços dispendidos pelos investigadores as mudanças didácticas prospectivadas estão longe da consolidação desejada, propusemo-nos averiguar possíveis razões que estarão na base da separação existente entre a investigação em Didáctica e as práticas dos professores de Física e Química.

No estudo levado a cabo, de natureza empírica e de carácter descritivo, utilizou-se, como instrumento de recolha de dados, um questionário escrito construído para o efeito.

A amostra é constituída por 83 professores do Continente e das Regiões Autónomas. Em termos gerais, caracteriza-se por uma dominância do sexo feminino (70%),

com idades compreendidas entre os 25 e os 40 anos (60%). As habilitações académicas mais representativas são a licenciatura em Ensino de Física e Química/Química ou Física Ramo Educacional (60%) e o tipo de profissionalização dominante é, consequentemente, o estágio integrado (60%). A experiência profissional dos inquiridos situa-se, predominantemente, entre 6 a 15 anos.

Os resultados obtidos permitiram-nos concluir que apesar dos professores considerarem possuir conhecimento sobre alguns dos temas desenvolvidos e objecto de investigação em Didáctica das Ciências (em particular sobre², Concepções Alternativas, Resolução de Problemas, Análise de Manuais Escolares, Trabalho Experimental, Reforma Curricular e Ensino das Ciências/Química e Modelos de Ensino-Aprendizagem), e que este conhecimento era importante para as suas práticas de ensino, em geral, não conseguiram justificar tal pertinência e/ou influência. Foi notória a insatisfação dos professores inquiridos sobre o seu próprio conhecimento nas temáticas afloradas, alegando, a maioria, uma formação inicial insuficiente nessas áreas. Destaca-se, em particular, a dificuldade manifestada na interpretação de propostas didácticas recentes emergentes da investigação, assim como o desconhecimento de fontes de informação escrita onde são divulgados grande número de estudos.

ALGUMAS REFERÊNCIAS USADAS NESTE TRABALHO:

CAAMANÓ, A. (1995) - “La Educacion Ciencia-Tecnologia-Sociedad: Una Necesidad en el Diseño del Nuevo Curriculum de Ciencias” *Alambique: Didáctica de las Ciencias Experimentales*, **3**: 6-12

CARVALHO, A. M. e GIL-PÉREZ, D. (1995) - *Formação de Professores de Ciências*, Questões da Nossa Época, **26**, 2ª Edição, Cortez Editora, São Paulo

GARNETT, P. J., GARNETT, P. J. e HACKLING, M. W. (1995) - “Student’s Alternative Conceptions in Chemistry: A Review of Research and Implications for Teaching and Learning”, *Studies in Science Education*, **25**: 69-95

GIL-PÉREZ, D. (1996) - “New Trends in Science Education”, *International Journal of Science Education*, **18** (8): 889-901

HASHWEH, M. Z. (1996) - “Effects of Science Teachers’ Epistemological Beliefs in Teaching”, *Journal of Teacher Education*, **44** (1): 5-15

PEDRETTI, E. e HODSON, D. (1995) - “From Rhetoric to Action: Implementing STS Education Through Action Research”, *Journal of Research in Science Teaching*, **32** (5): 463-485

AGRADECIMENTO:

Manifesta-se publicamente o nosso agradecimento a todos os professores que generosamente aceitaram participar no estudo, respondendo ao questionário.

¹ Rua: Dr António Vilão - Gafanha da Nazaré
3830 Gafanha da Nazaré

² Outros temas inquiridos e referidos pelos professores como sendo menos conhecidos: Ensino das Ciências/Química Assistido por Computador; Representação do Conhecimento Científico (por ex: mapa de conceitos); A Epistemologia/História e o Ensino das Ciências/Química; Dimensão CTS no Ensino das Ciências/Química; Linguagem Metafórica/ Analógica no Ensino das Ciências/Química.

Voltametria Cíclica – Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reacções Induzidas por Transferência Electrónica

M. FATIMA C. GUEDES DA SILVA*

INTRODUÇÃO

Dos diversos métodos dinâmicos em química electroanalítica, a voltametria cíclica é dos mais versáteis tendo mesmo suplantado a polarografia clássica, excepto em situações de química analítica pura (por exemplo, na determinação de constantes de estabilidade). Essa versatilidade, combinada com a facilidade de medida de parâmetros de interesse, faz com que ela seja largamente utilizada nomeadamente em química orgânica, química inorgânica ou bioquímica, no estudo de processos de adsorção, de transferência electrónica em eléctrodos semicondutores e em muitos outros tipos de processos dependentes do potencial. O registo em voltametria cíclica – usualmente denominado *voltamograma* – apresenta grande facilidade de interpretação quantitativa em termos termodinâmicos (potencial redox) e cinéticos (transferência de carga homogénea e heterogénea, reacções químicas acopladas). Por outro lado, o desenvolvimento de métodos numéricos modernos, em especial a simulação digital em voltametria cíclica, facilita o cálculo teórico dos voltamogramas em sistemas electroquímicos complexos.

BASE EXPERIMENTAL

O voltamograma cíclico

A voltametria cíclica consiste no varrimento de potencial de um eléctrodo de trabalho o qual se encontra mergulhado numa solução em repouso, medindo-se a corrente resultante. Dado ser impossível medir potenciais absolutos, o potencial deste eléctrodo é medido relativamente a um eléctrodo de referência – eléctrodo saturado de calomelanos, eléctrodo normal de hidrogénio, eléctrodo de prata/cloreto de prata etc.. O potencial aplicado entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência pode ser considerado um *signal de excitação* e a corrente resultante pode ser tida como um *signal de resposta*.

O sinal de excitação do eléctrodo tem a forma indicada na Figura 1. Neste caso, o sinal de excitação compreende um varrimento linear de potencial no sentido positivo desde um valor inicial (E_i) até um valor considerado como um potencial de retorno ($E_{\lambda 1}$). A este valor a direcção do varrimento de potencial é invertida, ocorrendo então um novo varrimento linear de potencial, agora no sentido inverso, até um valor final (E_f) que pode, ou não, coincidir com o valor inicial E_i . Este ciclo pode ser repetido; então, E_f é, de facto, um novo potencial de retorno, $E_{\lambda 2}$. Esta variação à descrição global de um varrimento de potencial pode dar informações importantes relativas ao mecanismo do processo de eléctrodo (ver adiante). A velocidade do varrimento do potencial, $v = dE / dt$ ($V s^{-1}$) é uma variável extremamente importante pois é ela que determina a escala de tempo da experiência.

Transporte de massa

Em reacções de eléctrodo são normalmente considerados três modos de transferência de massa: a *migração*, a *convecção* e a *difusão*.

O transporte de massa por migração resulta de forças exercidas por um campo eléctrico em partículas carregadas. A convecção surge devido a efeitos térmicos, mecânicos ou quaisquer outras perturbações da solução, e ainda devido a variações de

densidade perto da superfície do eléctrodo. A difusão é o processo de transferência de massa mais largamente estudado e ocorre como resultado de gradientes de concentração.

Em voltametria cíclica pretende-se que o transporte de massa se dê apenas por *difusão*. Por este motivo, a solução contendo a espécie electroactiva encontra-se em repouso (elimina-se assim a *convecção*), e o fenómeno da *migração* é eliminado com a utilização de um electrólito-suporte. Este, ao mesmo tempo que previne a migração da espécie em estudo, assegura a condutividade da solução. Os sais de metais alcalinos (para soluções aquosas) e os sais de tetrabutilamónio (para soluções não-aquosas) são os electrólitos-suporte mais usuais e encontram-se sempre a uma concentração muito mais elevada (0,1-0,2 M) relativamente à da espécie em estudo (10^{-3} - 10^{-5} M).

Corrente faradaica e corrente não-faradaica

Denomina-se *corrente faradaica* a corrente baseada na transferência de carga heterogénea na interface eléctrodo-solução. Existe uma outra corrente, a *corrente capacitiva*, que não é faradaica, e que resulta da separação de cargas na dupla camada entre o eléctrodo e a solução sem ocorrer, portanto, transferência electrónica. Ao registo da corrente resultante em função do potencial aplicado, por

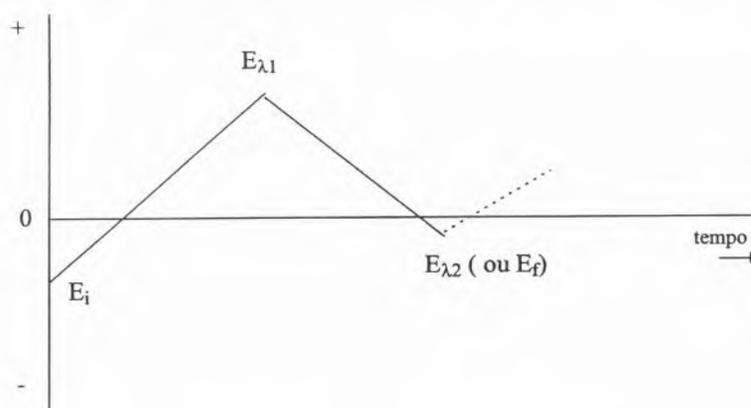


Fig. 1- Programação de potencial (sinal de excitação) em voltametria cíclica.

meio de equipamento adequado, dá-se o nome de *voltamograma cíclico*.

A célula electroquímica. Equipamento. Eléctrodos

Em sistemas altamente condutores e com correntes muito baixas, é suficiente a utilização de dois eléctrodos, um eléctrodo de trabalho e um de referência, para as medições voltamétricas. No entanto, quando as correntes são elevadas e/ou a condutividade das soluções é muito baixa, como é o caso dos solventes apróticos, para uma corrente $i(t)$ no sistema existe uma diferença entre o potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho, $E_{apl}(t)$, e o potencial sentido por ele, $E(t)$. Esta é resultante da resistência interna da solução (R) e denomina-se *queda óhmica de potencial*, $i(t)R$ (equação 1).

$$E(t) = E_{apl}(t) - i(t) R \quad (1)$$

Estes efeitos são parcialmente evitados utilizando *células de três eléctrodos* e recorrendo a *potenciostatos*. Segundo esta configuração geral, representada na Figura 2, a corrente passa entre um eléctrodo auxiliar, ou contra-eléctrodo (c.e.), e o eléctrodo de trabalho (e.t.) e praticamente não passa corrente no eléctrodo de referência (e.r.) devido à sua elevada impedância. De modo a minimizar a resistência da solução existente entre o

eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, aproxima-se este tanto quanto possível daquele, por meio de um *capilar de Luggin* (o que exige um desenho apropriado da célula electroquímica). O controlo potenciostático vai assegurar que o potencial no eléctrodo de trabalho, relativamente ao eléctrodo de referência, seja igual ao potencial aplicado por meio de um gerador de ondas.

Para o estudo de processos catódicos, o eléctrodo de trabalho possivelmente mais utilizado, em especial em determinações em solução aquosa, é o eléctrodo de gota suspensa de mercúrio o qual apresenta, como vantagens principais, um elevado sobrepotencial para a libertação de hidrogénio e uma grande facilidade de renovação da sua superfície (cada voltamograma cíclico é traçado numa gota nova); no entanto, o mercúrio é oxidado a potencial muito baixo. Para estudos de processos anódicos, e também catódicos, são utilizados preferencialmente materiais inertes – platina, ouro ou carbono vítreo – com diferentes configurações (disco, fio, anel).

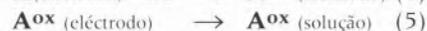
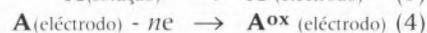
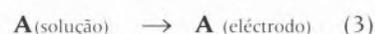
Reacção de eléctrodo em voltametria cíclica

O processo faradaico mais simples é a transferência de carga heterogénea de uma espécie electroactiva **A** para o eléctrodo (ou vice-versa)

sendo **A** oxidado (ou reduzido) a **A^{ox}** (ou **A^{red}**) – mecanismo de transferência electrónica (tipo E). A equação geral



é, de facto, composta pelos três seguintes processos individuais:



Estes são processos com velocidades finitas e, do ponto de vista eléctrico, correspondem a reacções que ocorrem em série. O fluxo global de electrões, e que dá lugar à corrente voltamétrica, pode ser limitado pela reacção de transferência de carga heterogénea (equação 4) ou pelas reacções de transferência de massa (equação 3 e/ou equação 5).

A reacção de transferência de carga heterogénea é descrita pela equação de Butler-Volmer (equação 6), em que k^0 representa a constante de velocidade heterogénea, α é o coeficiente de transferência¹, E^0 o potencial padrão, A a área do eléctrodo, C a concentração da espécie **A** ou da espécie **A^{ox}** à superfície do eléctrodo e ao longo do tempo, F a constante de Faraday e n o número de electrões permutados.

$$i = n F A C_A(0,t) k^0 \exp[-\alpha n F (E - E^0)/RT] - n F A C_{A^{ox}}(0,t) k^0 \exp[\alpha n F (E - E^0)/RT] \quad (6)$$

Devido ao facto de ocorrerem diferenças entre as concentrações à superfície do eléctrodo e as concentrações no seio da solução das espécies **A** e **A^{ox}**, surge um gradiente de concentração que dá lugar à difusão das espécies. A distribuição de concentração ao longo do tempo na camada de difusão em expansão pode ser dada pelas leis de Fick (equações 7 e 8), representando D o coeficiente de difusão da espécie e x a distância ao eléctrodo; a primeira lei (equação 7) indica que a corrente é, em qualquer instante, proporcional ao gradiente de concentração – sendo por-

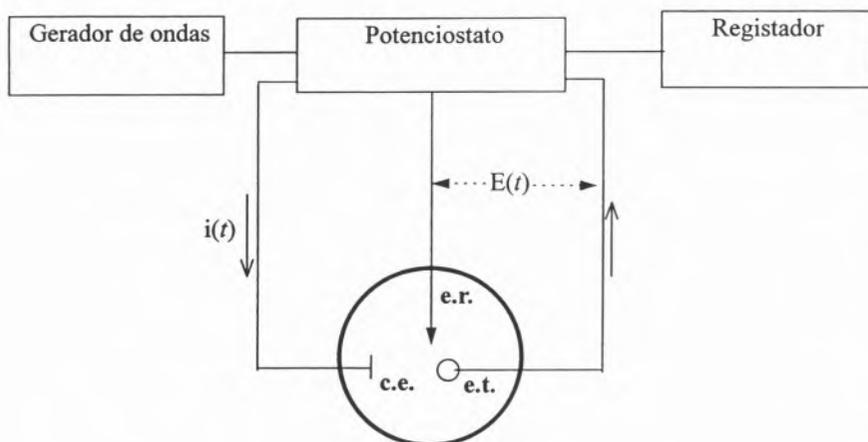


Fig. 2 - Diagrama de instrumentação básica em voltametria cíclica.

tanto determinado pelo, declive da curva C vs. x —, e a segunda (equação 8) traduz a distribuição da concentração ao longo do tempo.

$$i = n F A D (\delta C / \delta x) \quad (7)$$

$$\delta C / \delta t = D (\delta^2 C / \delta t^2) \quad (8)$$

Consequentemente, a corrente medida à superfície do eléctrodo de trabalho tem duas contribuições: uma para a transferência de carga heterogénea (equação 6) e outra para o transporte de massa (equação 7). Descrever-se-ão agora as situações limite usuais: o caso *reversível* e o caso *irreversível*.

Caso reversível

Um processo reversível é um processo no qual a velocidade de transferência de carga heterogénea é tão elevada que se estabelece um equilíbrio dinâmico à superfície do eléctrodo. Neste caso a equação de Butler-Volmer reduz-se à equação de Nernst (equação 9) uma vez que as concentrações de superfície $C_A(0,t)$ e $C_{A^{ox}}(0,t)$ dependem apenas do potencial do eléctrodo e não de efeitos cinéticos heterogéneos.

$$E = E^0 - (RT / nF) \ln (C_{A^{ox}} / C_A) \quad (9)$$

Por seu lado, dado que a experiência é levada a cabo num eléctrodo estacionário e numa solução em repouso, a corrente é apenas influenciada pela *difusão*.

O voltamograma cíclico da Figura 3(A), corresponde ao processo descrito pela equação 2. O voltamograma representado é hipotético e poderá ser considerado como o *signal de resposta ao signal de excitação* esquematizado na Figura 1; a velocidade de varrimento de potencial, v , é de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e este decorre inicialmente no sentido positivo. Na Figura 3(B) representam-se ainda os perfis de concentração para as espécies **A** e **A^{ox}** aos potenciais (*a, b, c* ou *d*) indicados no voltamograma cíclico. A intensidade de corrente depende de duas contribuições predominantes, uma devida à reacção de transferência electrónica à superfície do eléctrodo, e a outra devida ao transporte da espécie electroactiva para esta superfície. A velocidade de transferência electrónica será tanto maior quanto maior for E e o mesmo sucede à intensidade de corrente respectiva que, como indicado pela equação 6, aumenta exponencialmente com o potencial (fase ascendente do voltamograma). No entanto, a electrólise que ocorre no

eléctrodo faz decrescer a concentração de **A** à sua superfície uma vez que a experiência decorre num eléctrodo estacionário e numa solução em repouso, sendo o único meio de transporte de reagente a difusão (processo lento). Consequentemente, não é possível manter um perfil de concentração de estado-estacionário à superfície do eléctrodo ocorrendo um aumento da espessura da camada de difusão com um consequente decréscimo do gradiente de concentração. Por outras palavras, a distância média que as moléculas de **A** têm de percorrer para atingir a superfície do eléctrodo aumenta e a velocidade de transporte de massa (difusão) diminui (equação 7), tornando-se este o passo limitante do processo para valores de E suficientemente elevados. É este efeito que faz com que a corrente não aumente indefinidamente com o potencial, mas atinja um máximo; a diminuição do gradiente de concentração e, portanto, da velocidade de transporte de massa torna-se o factor predominante e a corrente decai. Uma concentração razoável de **A^{ox}** foi entretanto gerada à superfície do eléctrodo e quando a direcção do varrimento do potencial é invertida ocorrem fenómenos análogos.

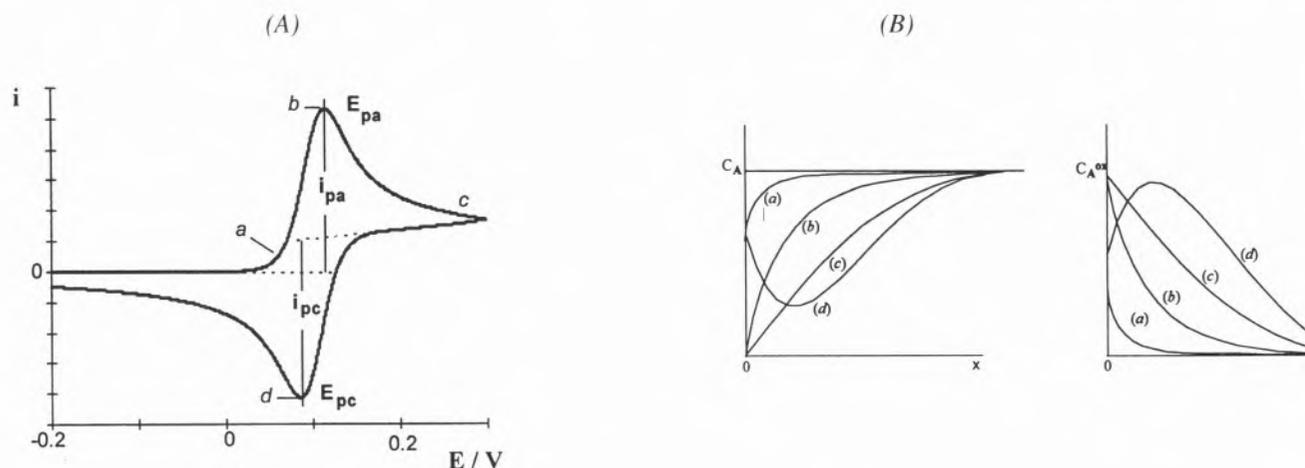


Fig. 3 - (A) Voltamograma cíclico (hipotético) para a oxidação reversível de uma espécie A. Varrimento de potencial no sentido positivo, iniciado ao valor de $-0,2 \text{ V}$, e à velocidade de 100 mV s^{-1} . (B) Perfis de concentração para o voltamograma hipotético (A).

Os parâmetros de interesse em qualquer voltametria cíclica são a corrente de pico anódico i_{pa} , a corrente de pico catódico, i_{pc} , o potencial de pico anódico, E_{pa} , e o potencial de pico catódico, E_{pc} .

Os sistemas electroquímicos reversíveis apresentam certas características as quais podem servir de critérios de diagnóstico. Em particular,

- O potencial redox E^0 está centrado entre E_{pc} e E_{pa} (equação 10).

$$E^0 = (E_{pc} + E_{pa}) / 2 \quad (10)$$

- O número de electrões transferido na reacção de electrodo, n , pode ser determinado pela separação entre os potenciais dos picos (equação 11); portanto, para um processo monoelectrónico, a separação entre os potenciais dos picos anódico e catódico deverá ser de, aproximadamente, 0,059 V.

$$E = E_{pa} - E_{pc} \cong 0,059 / n \quad (11)$$

Como consequência desta relação, o potencial redox E^0 é independente da velocidade de varrimento de potencial e da concentração da espécie electroactiva.

- A corrente de pico é descrita pela equação de Randles-Sevcik (equação 12).

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \text{ a } 25^\circ \text{C} \quad (12)$$

em que i_p é a corrente de pico (Amperes), A é a área do electrodo (cm^2), n é o número de electrões, D é o coeficiente de difusão da espécie ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C a concentração (mol cm^{-3}) e v a velocidade de varrimento de potencial (V s^{-1}). Observe-se, ainda, que a corrente de pico é directamente proporcional à concentração e ao factor $v^{1/2}$; neste caso, uma representação gráfica da corrente de pico em função deste último parâmetro, sendo A , C e D conhecidos, poderá dar acesso ao conhecimento do número n de electrões envolvidos no processo. De modo mais

simples, e para evitar o conhecimento prévio de A e de D (nem sempre fáceis de determinar), é possível comparar, num mesmo ensaio (desnecessário saber A), a corrente de pico do composto em estudo com a de um outro do mesmo tipo (valores de D semelhantes), para o qual já seja conhecido o valor de n (equação 13).

$$\frac{(i_p/C)_{\text{composto}}}{(i_p/C)_{\text{padrão}}} = \frac{(n)_{\text{composto}}^{3/2}}{(n)_{\text{padrão}}^{3/2}} \quad (13)$$

- A razão entre a corrente de pico catódico e a corrente de pico anódico é unitária (equação 14)

$$i_{pc} / i_{pa} = 1 \quad (14)$$

Os processos de medição destas quantidades estão ilustrados na Figura 3A, mas em sistemas complexos esta tarefa pode ser bem difícil, tendo sido propostos vários critérios para a sua medição.

Casos irreversível e quase-reversível

A irreversibilidade electroquímica resulta de uma transferência electrónica lenta entre as espécies redox e o electrodo de trabalho, sendo portanto a reacção de electrodo controlada pela velocidade de transferência de carga heterogénea (k^0). Nestas condições, não é válida a equação de Nernst e não são aplicáveis os critérios definidos nas equações 10 - 13 (Figura 4c).

Os pares redox que apresentam uma separação entre os potenciais de pico catódico e anódico que aumenta com a velocidade de varrimento de potencial denominam-se, usualmente, de quase-reversíveis. Nestes casos tanto o processo de transferência de carga heterogénea como o de transporte de massa determinam a corrente e a equação de Nernst é satisfeita de forma parcial (Figura 4b).

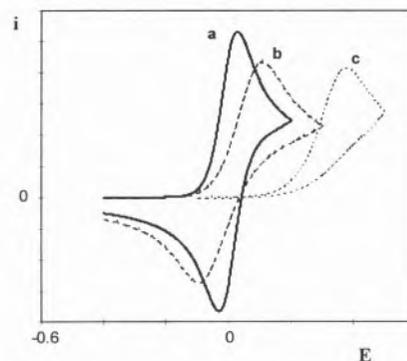


Fig. 4- Voltamogramas cíclicos (hipotéticos) para uma reacção de transferência electrónica reversível (a, $k^0 = 1 \text{ cm s}^{-1}$), quase-reversível (b, $k^0 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) e irreversível (c, $k^0 = 6,25 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$).

TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA COM REACÇÕES QUÍMICAS ACOPLADAS

As elevadas potencialidades da voltametria cíclica reflectem-se na análise de sistemas em que ocorrem reacções químicas acopladas à transferência electrónica, sendo este método adequado à caracterização qualitativa e quantitativa destas reacções. No entanto, a variedade e a complexidade de alguns sistemas obriga à análise teórica de voltamogramas cíclicos, a qual pode ser efectuada através da simulação digital das curvas voltamétricas.

As reacções químicas induzidas por transferência electrónica envolvem, com frequência, ruptura ou formação de ligações químicas — *e.g.*, ruptura heterolítica ou homolítica de ligações N-H, C-H ou metal-H induzidas por via anódica ou catódica, respectivamente; formação de ligações N-H ou C-H induzidas catodicamente; adição ou dissociação de ligandos ao centro metálico de coordenação, etc. —, por vezes segundo processos electrocatalíticos, embora ocorram outros tipos de reacções, designadamente rearranjos estruturais (por exemplo, isomerização *cis/trans* em complexos metálicos).

Os sistemas que a seguir se des-

crevem brevemente, um dos quais electrocatalítico e envolvendo a quebra e formação de ligações químicas induzidas por via anódica, foram estudados no nosso laboratório (no Centro de Química Estrutural, IST) e ilustram algumas virtualidades dos métodos voltamétricos, embora apresentando uma considerável complexidade analítica. Todos eles foram testados por simulação computacional das curvas voltamétricas, considerando-se um determinado mecanismo como *ajustado* quando se observou coincidência entre os voltamogramas simulados e os experimentais, numa gama vasta de velocidades de varrimento.

a) Isomerização Electroinduzida

Os complexos nitrílicos de rénio(I), $[\text{ReCl}(\text{NCR})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (R = alquilo ou arilo), podem ser obtidos nas formas isoméricas *cis* e *trans* (Figura 5) e o comportamento electroquímico destes dois isómeros foi estudado por voltametria cíclica em eléctrodos de disco de platina (diâmetro = 0,5 mm), à temperatura de 0°C e em soluções de tetra-hidrofurano usando $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ como electrólito suporte.

Cada série destes compostos apresenta duas ondas anódicas sucessivas, monoelectrónicas e reversíveis a velocidades de varrimento de potencial suficientemente elevadas. Enquanto a primeira destas ondas surge a um potencial de oxidação claramente dependente do tipo de isómero (os *trans* são mais fáceis de oxidar do que os *cis* em cerca de 200 mV) o potencial da segunda onda ocorre a valores análogos para os

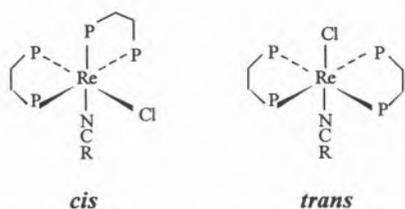


Fig. 5 - Isómeros *cis* e *trans* dos complexos neutros de rénio e nitrilo, $[\text{ReCl}(\text{NCR})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$.

dois isómeros. Para o caso particular do complexo com $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$, sobre o qual incidiu o estudo mecanístico da isomerização electroinduzida, os valores de potencial de oxidação, relativos ao eléctrodo saturado de calomelanos, para os dois isómeros são os seguintes:

- isómero *trans*: $^{\text{I}}E^{\circ} = -0,31$ e $^{\text{II}}E = 0,67$ V.
- isómero *cis*: $^{\text{I}}E^{\circ} = -0,13$ e $^{\text{II}}E = 0,70$ V.

À escala de tempo da voltametria cíclica e para velocidades de varrimento de potencial suficientemente baixas, a primeira onda anódica do isómero *cis* apresenta-se reversível se a inversão da direcção do varrimento do potencial ocorrer a um valor situado entre as duas ondas anódicas (nesta gama de potencial a espécie monocatiónica, *cis*⁺, é estável); se essa inversão ocorrer após a formação da segunda onda anódica do complexo, isto é, após a geração de *cis*²⁺, o varrimento de potencial subsequente mostra claramente que ocorreu a conversão do isómero *cis* no *trans*, conforme ilustrado na Figura 6.

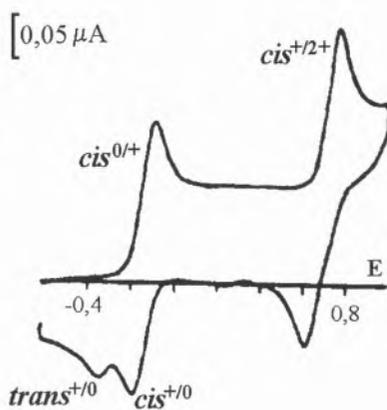
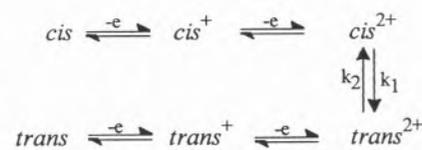
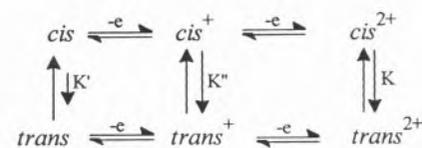


Fig. 6 - Voltamograma cíclico para o complexo *cis*- $[\text{ReCl}(\text{NCC}_6\text{H}_4\text{Me}-4)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (concentração = 0,96mM) traçado em soluções de $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,2 M em tetra-hidrofurano, em eléctrodo de disco de platina ($d = 0,5$ mm), à temperatura de 0°C e à velocidade de varrimento de potencial de 0,2 V s⁻¹.



Esquema 1

A sequência reaccional compatível com as observações experimentais pode ser descrita pelo esquema 1 no qual a conversão de isómeros só é possível de ocorrer ao nível das espécies dicatiónicas. Este mecanismo foi confirmado por simulação digital dos voltamogramas cíclicos obtidos para o complexo nitrílico em causa, tendo o estudo sido realizado para diferentes velocidades de varrimento de potencial e diferentes concentrações do complexo em solução; deste modo, foi possível determinar as constantes de velocidade de reacção de isomerização, $k_1 = 5,6 \text{ s}^{-1}$ e $k_2 = 1,0 \text{ s}^{-1}$.



Esquema 2

Embora o mecanismo descrito no esquema 1 seja o único compatível com os resultados experimentais, a situação cinética mais geral é a representada pelo esquema 2. O facto de ΔG° ser zero para cada círculo termodinâmico representado, possibilitou o cálculo das constantes formais de equilíbrio (K' , K'' e $K = k_1/k_2$) e permitiu decidir se a não ocorrência de conversão geométrica ao nível das espécies neutras e monocatiónicas se devia a motivos termodinâmicos ou cinéticos. Para o complexo nitrílico referido,

i) $K' = 6,9 \cdot 10^{-4}$: *trans* é termodinamicamente instável relativamente a *cis* e portanto a formação do primeiro só poderá ocorrer sob controle cinético;

ii) $K'' = 1,5$: *trans*⁺ é apenas ligeiramente mais estável do que *cis*⁺ e aumenta a sua estabilidade com a oxidação subsequente ($K = k_1/k_2 = 5,6$). No entanto, devido à elevada estabilidade das espécies *cis*⁺ e *trans*⁺, comprovada experimentalmente, a barreira de activação para a isomerização deve ser, a este nível, muito elevada (cinética lenta) e bem menor do que a das espécies dicatiónicas (interconversão rápida).

Este tipo de estudo foi ainda estendido aos isómeros *cis* e *trans* dos complexos dinitrílicos de rênio, $[\text{Re}(\text{NCR})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ (R = alquilo ou arilo), os quais apresentam um comportamento electroquímico muito semelhante, onde a sua di-oxidação resulta num aumento da estabilidade termodinâmica e cinética dos isómeros *trans*. O comportamento descrito pode ser interpretado com base em propriedades electrónicas e estruturais dos complexos.

b) Catálise redox

É já conhecida a ocorrência natural do vanádio, em especial nos fungos *Amanita* (*e.g.*, *Amanita muscaria*) tendo já sido isolado, a partir destes fungos, um complexo de vanádio(IV) octacoordenado, designado por *Amavadina*, de formulação $\text{V}(\text{HIDPA})_2]^{2-}$ [HIDPA = forma básica do ácido L-N-hidroxi-imino-2-dipropiónico, $\text{HON}(\text{CHCH}_3\text{COOH})_2$ tendo a estrutura do seu modelo $[\text{V}(\text{HIDA})_2]^{2-}$ [HIDA = forma básica do ácido N-hidroxi-iminodiacético] 2 sido comprovada por difracção de raios-X. O estudo do seu comportamento electroquímico foi efectuado por voltametria cíclica em soluções aquosas de KCl 0,2 M, com eléctrodos de disco de platina.

Os complexos de vanádio, modelos da *Amavadina*, sofrem uma oxidação monoelectrónica reversível, de V(IV) a V(V), e têm a possibilidade de actuar como mediadores de transferência electrónica na oxidação electrocatalítica de tióis tais como a cisteína $[\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$ ou o ácido mercaptoacético $(\text{HSCH}_2\text{COOH})$.

A natureza catalítica das ondas anódicas é evidenciada pelo aumento da intensidade da corrente de pico anódico na presença de quantidades crescentes de tiol (Figura 7) para o qual, na ausência do sistema de vanádio, não se observou qualquer oxidação directa. Este aumento de corrente resulta da oxidação do com-

para uma concentração de tiol relativamente elevada, *i.e.*, para uma concentração de tiol igual ou superior a 4 vezes a concentração do complexo de vanádio, a corrente de pico anódico do complexo de V(IV) estacionou;

ii) a ausência de efeito de saturação com o aumento da velocidade de varrimento de potencial.

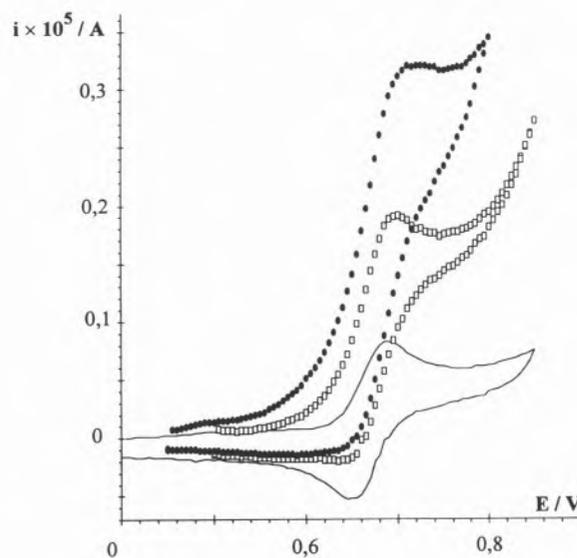


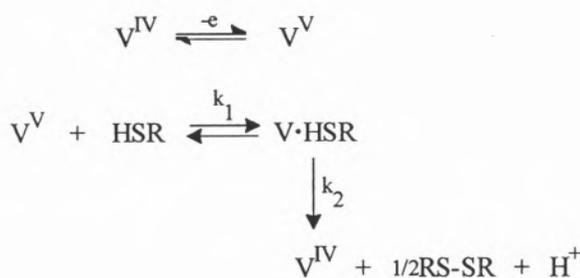
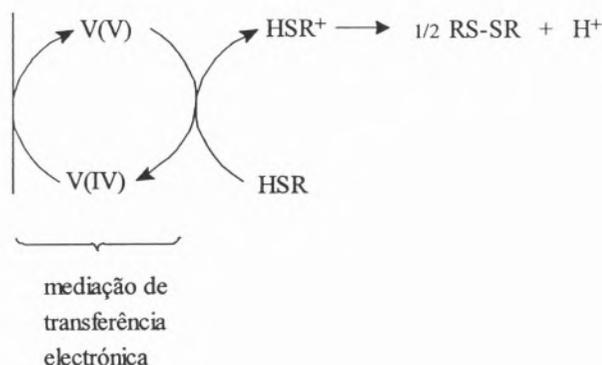
Fig. 7- Voltamogramas cíclicos para o complexo de vanádio $[\text{V}(\text{HIDA})_2]^{2-}$ (—) e para os sistemas complexo de vanádio / ácido mercaptoacético 1:1 (□) e 1:2 (●), traçados em eléctrodo de disco de platina ($d = 0,5 \text{ mm}$) em soluções aquosas de KCl 0,2 M e á velocidade de varrimento de potencial de $0,2 \text{ V s}^{-1}$.

plexo de V(IV) regenerado em meio homogéneo através da oxidação do tiol pelo complexo de V(V) formado por oxidação anódica do V(IV). Por electrólise anódica a potencial controlado, à escala preparativa, dos tióis, HSR, obtêm-se os compostos RS-SR, resultantes da perda de H^+ e acoplamento SS, com um consumo total de carga correspondente às exigidas pela oxidação do complexo de vanádio e do tiol. O processo catalítico pode ser descrito pelo Esquema 3.

O estudo voltamétrico deste sistema com a velocidade de varrimento de potencial e com a concentração de tiol em solução permitiu observar:

i) uma supressão do aumento da actividade catalítica do mediador

Os resultados experimentais obtidos levaram à consideração de um mecanismo de tipo Michaelis-Menten, tal como descrito no esquema 4, envolvendo a formação de um complexo intermediário entre o V(IV) e o tiol (reacção 1) seguida da sua conversão nos produtos de oxidação do tiol e da redução do vanádio (regeneração do complexo inicial de V(IV), reacção 2). Assim, enquanto para baixas concentrações de tiol a velocidade do processo é limitada pela reacção lenta entre o complexo de V(V) e o tiol (reacção 1), para elevadas concentrações deste substrato a velocidade do processo é unicamente dependente da regeneração do complexo de V(IV) (reacção 2).



Este mecanismo foi confirmado por simulação digital dos voltamogramas cíclicos para todas as velocidades de varrimento de potencial e todas as concentrações de substrato utilizadas.

Este trabalho demonstrou, pela primeira vez, o envolvimento de um mecanismo Michaelis-Menten, tipicamente enzimático, num processo de catálise redox. Por outro lado, ele suporta a hipótese de a *Amavadina* se encontrar envolvida num eventual processo de protecção/defesa dos tecidos biológicos através da sua regeneração por estabelecimento de ligações por pontes de enxofre entre cadeias proteicas.

Conforme se pretendeu ilustrar, embora de forma muito sucinta, a voltametria cíclica tem-se revelado como uma técnica extremamente eficiente para a caracterização de mecanismos de processos de electrodo envolvendo reacções químicas

induzidas por transferência electrónica. Em particular, os métodos de quantificação por meio de programas de simulação têm-se tornado uma técnica de uso crescente e actual mesmo para electroquímicos com treino matemático não especializado.

Apesar de se encontrar fora do âmbito deste artigo, é de referir a voltametria cíclica com ultramicroelectrodos (electrodos com dimensão da ordem do micrómetro) que possibilitam o estudo de rápidas transferências electrónicas e reacções químicas acopladas (são possíveis com estes electrodos velocidades de varrimento da ordem de várias centenas de milhares de volt por segundo) e permitindo aplicações em novos campos, designadamente, em meios de baixa conductividade (nomeadamente sem electrólito-suporte adicionado) e como sensores "in vivo" em medicina.

* Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Campo Grande, 1700 Lisboa e Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa codex
E-mail: pcmguedes@alfa.ist.utl.pt

¹ Surge devido ao facto de apenas uma fracção da energia fornecida ao sistema (sob a forma de potencial aplicado) baixar a barreira de energia de activação. Os seus valores variam entre 0 e 1 sendo frequentemente tomados como 0,5.

² Grupo do Prof. J.J.R. Fraústo da Silva, Centro de Química Estrutural, IST.

BIBLIOGRAFIA

- Voltametria Cíclica,**
Donald T. Sawyer, Julian Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, N. Y., 1974.
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, N. Y., 1980.
- R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, N. Y., 1969.
- Jürgen Heinze, *Angew. Chem.*, **23** (1984) 831.
- Dennis H. Evans, *J. Chem. Ed.*, **60**, (1983) 290.
- Garry A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, **60** (1983) 697.
- Peter T. Kissinger, William R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **60** (1983) 702.
- James J. Van Benscoten, Jane Y. Lewis, William R. Heineman, Daryl A. Roston, Peter T. Kissinger, *J. Chem. Ed.*, **60** (1983) 772.
- D. K. Gosser Jr., F. Zhang, *Talanta*, **38** (1991) 715.
- Reacções Induzidas por Transferência Electrónica,**
A.J.L. Pombeiro, *New. J. Chem.*, **21** (1997) 649.
- M. Fátima C. Guedes da Silva, João J. R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, Christian Amatore, Jean-Noël Verpeaux, *Organometallics*, **13** (1994) 3943.
- M. Fátima C. Guedes da Silva, João J. R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, Christian Amatore, Jean-Noël Verpeaux, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 2344.
- M. Fátima C. Guedes da Silva, J. Armando L. da Silva, João J. R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, Christian Amatore, Jean-Noël Verpeaux, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 7568.

História Breve do Universo†

PROF. JORGE DIAS DE DEUS*

Do que eu vou falar é sobre a história breve do universo. É breve porque temos pouco tempo e tentarei falar um pouco sobre tudo, começando pelo nascimento, passando pelo crescimento e terminando no falecimento do dito.

O que é que nós sabemos sobre o começo? Nós, para já, não sabemos muito bem o que é o começo, mas esta transparência (vazia) dá-nos uma ideia: no começo não havia nem espaço, nem tempo, nem matéria. Havia talvez uma singularidadezinha, um pontinho que desenhava, que é a singularidade inicial. Essa singularidade inicial é o que se chama o Big Bang (ver Fig. 1). Como vêm, há versões mais ou menos científicas sobre o Big Bang. A grande explosão inicial! Eu tentarei usar aqui a versão mais científica

e tentarei explicar porque é que nós acreditamos no Big Bang. Essencialmente há dois argumentos. Um que é o desvio para o vermelho e o outro que é a radiação electromagnética de fundo. Há mais argumentos mas eu vou-me limitar a estes dois.

O primeiro argumento é o do chamado desvio para o vermelho que tem a ver com a observação de radiação dos espectros de luz visível e não visível que vêm das Galáxias. Estas são observações que começaram no final dos anos vinte, em particular por um senhor chamado Hubble que fez observações em 1929 e 1930. Uma galáxia distante emite luz, tal como o Sol emite luz. À volta da Galáxia pode haver certas nuvens, gases, poeiras, que absorvem alguma dessa luz e nós po-

demos estudar essa luz que provém dessa galáxia. Como é que nós a estudamos? Com um aparelho que é essencialmente um prisma. Quando a luz entra pelo orifício decompõe-se. Há uma parte que é desviada para a zona do azul-violeta e outra que é desviada para a zona do vermelho (ver Fig. 2). A luz com comprimentos de onda maiores é desviada para o vermelho e a luz com comprimentos de onda mais pequenos é desviada para a zona do azul-violeta. O que é que se verifica? O que se verifica quando se vai estudar um espectro de radiação como este é que esse espectro é exactamente o mesmo que se obtém quando se estudam os elementos como o hidrogénio, o hélio... aqui na Terra. Portanto, a primeira conclusão, que é interessante, é a de que encontramos, nas galáxias mais distantes, a mesma matéria e o mesmo tipo de elementos químicos. Cada elemento químico tem um espectro, um conjunto de riscas, como um código de barras dum produto de supermercado. O que nós verificamos é que os códigos de barras são exactamente os mesmos. Os elementos que estão nas galáxias distantes são os mesmos que estão aqui na Terra. Isso dá-nos uma certa ideia duma unidade do universo.

O segundo ponto é o de que as riscas estão todas deslocadas para o vermelho, para os comprimentos de onda maiores. Imaginem que tenho um elemento na Terra, e que tenho uma risca algures nesta chapa. Quando estudo a luz que vem da galáxia essa risca aparece desviada. E aparece desviada para os grandes comprimentos de onda. O espectro é o mesmo mas está todo deslocado para grandes comprimentos de onda (ver Fig. 3). Qual é a explicação disso? A explicação mais simples tem a ver com o efeito Doppler e que diz o seguinte: se a fonte que emitir a luz com velocidade c se estiver a afastar com velocidade v medimos um comprimento de onda diferente. Esta fórmula do efeito Doppler, $\lambda' = \lambda(1 + v/c)$, mostra que o comprimento de onda vem maior se



Fig. 1 - Uma visão bíblica do Big-Bang. ("Bíblia d'Este, folio 2v; detalhe da pág. 7. Deus (O criador) disse: "Que haja luz" e a luz surgiu", reproduzido de "Miniatures de la Bibliothèqu Vaticane, page. 9)

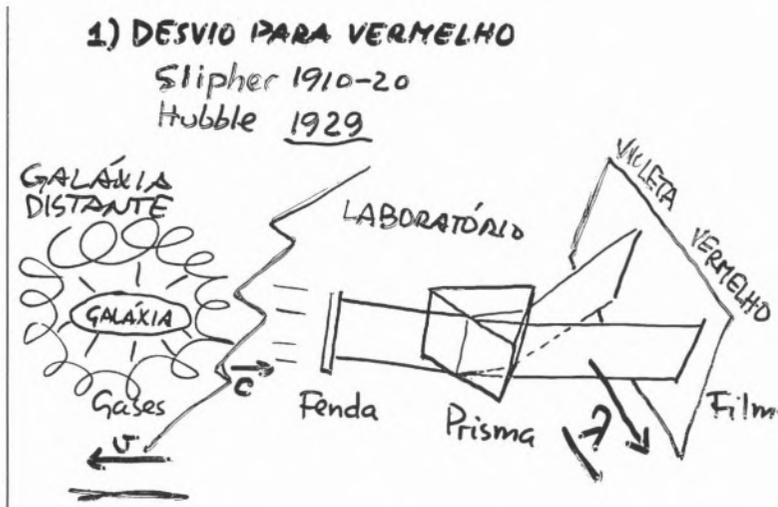


Fig. 2 - A decomposição da luz absorvida vinda das galáxias.

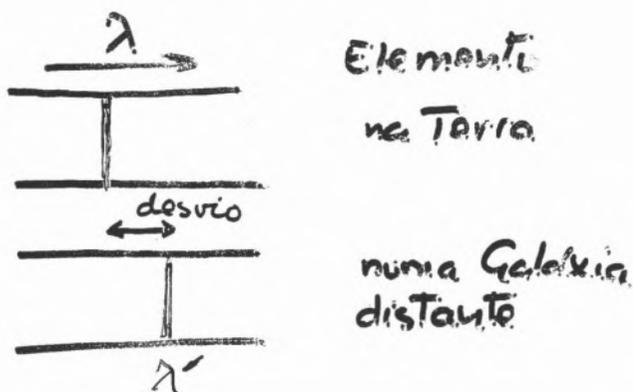
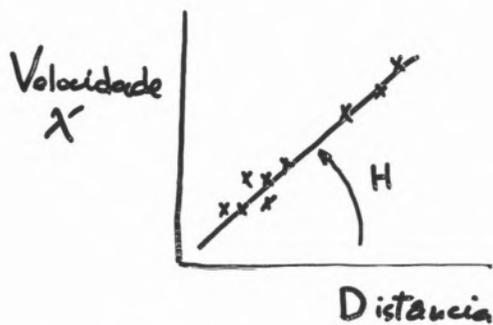


Fig. 3 - As riscas do espectro são sempre as mesmas, só que desviadas para a zona dos comprimentos de onda maiores.



$$V = HD$$

↓ "constante" de Hubble

Fig. 4 - A lei de Hubble diz que a velocidade de afastamento das galáxias (V) é directamente proporcional à distância (D) a que se encontram, $V=HD$, sendo H a constante de Hubble.

a luz se estiver a afastar: há um desvio para o vermelho. Isto deu-nos a ideia de que, quando se estudam as Galáxias longe de nós, elas estão a afastar-se. O Hubble foi mais rigoroso e estabeleceu a relação quantitativa entre o afastamento das Galáxias e a distância a que elas estão. Evidentemente que nós não medimos a velocidade. Medimos o desvio para o vermelho e interpretamos aquela fórmula anterior. O que o Hubble disse foi que a velocidade (V) de afastamento crescia e era directamente proporcional à distância (D). A relação de proporção é a constante de Hubble (H) muito importante na astrofísica e na cosmologia (ver Fig. 4).

Só uma curiosidade: quando o Hubble fez as suas medições, em 1930, o que realmente tinha era um molho de galáxias, as que se conseguiam observar e as mais perto. Os telescópios não tinham a potência que têm hoje. Ele observou um molhinho de Galáxias e disse que havia uma relação linear. Devo-vos dizer que ele não tinha dados para dizer que a relação era linear. Apenas teve sorte. Depois continuou-se a medir, e só hoje é que se pode dizer que a relação é linear. Mas a prova de que ele não podia estar a medir bem é que ele mediu a constante e esta estava errada por um factor de dez: era 500 e agora é 50 (vezes umas unidades esquisitas que não interessam para aqui).

Enfim, a grande aposta de Hubble foi a de que $V = H \cdot D$. Daqui resulta a ideia dum universo em expansão. Vou explicar melhor o que é a ideia dum universo em expansão: quando medimos qualquer coisa temos sempre a ilusão infantil de que estamos no centro do mundo. É evidente que quando olho à volta e digo: Onde está o centro? O centro está em mim. Todos nós somos um centro. Todos temos a mesma noção e se pensarmos em termos de galáxias pensamos que a nossa galáxia é o centro do mundo, quando todas as outras galáxias são igualmente o centro do mundo! Realmente, não há centro

do mundo. Esta é a ideia do princípio democrático que há em astrofísica. Imaginem que eu estou aqui a fazer a minha observação, e, num dado instante, eu meço uma galáxia A a uma distância e uma galáxia B a outra distância. O que é que quer dizer a expansão? Quer dizer que, à medida que o tempo passa, as distâncias A e B aumentaram em relação a mim. Aquilo que A andou é igual à velocidade vezes o tempo que passou. É fácil de ver que o facto de eu ter a constante de Hubble quer dizer que, à medida que o tempo passa, eu vou vendo a mesma figura, mas ampliada. É o que se chama a relação de homotetia (ver Fig. 5). Vocês podem perguntar: O que aconteceria se eu andar para trás? Se eu andar para trás vou vendo figuras cada vez mais pequeninas. Há uma altura em que eu chego a um ponto. Esse é exactamente o ponto que desenhei no início e que é o resultado de eu

Isto, o desvio para o vermelho, é uma das grandes provas da expansão do Universo.

Mas eu disse que havia uma segunda prova, também muito interessante, mais recente (anos sessenta), da radiação Cósmica de fundo: radiação electromagnética que existe por todo o lado. Isto foi descoberto em 1965 pelos senhores Penzias e Wilson, que não sabiam nada sobre Astronomia, Astrofísica ou sobre a história do universo; de facto trabalhavam em ondas de rádio, e o que observaram foi que nas antenas que eles tinham recebiam radiação que não tinha um emissor específico. Para recebermos a emissão que vem de Monsanto, por exemplo, temos de ter a antena voltada para Monsanto. O que eles repararam foi que, virando a antena para onde quer que virassem, ouviam sempre a mesma radiação de fundo. É evidente que pensaram, como bons físicos, que era ruído de

primeiros pontos experimentais deles, em 1965, concluiu-se que essa radiação era de Corpo Negro. O Universo era como que um forno, em que havia radiação emitida lá dentro. A radiação do Sol é também de corpo negro. Essa radiação está ligada à temperatura. Se eu estiver muito frio, essa radiação está nas frequências muito baixas, se estiver mais quente a radiação vai aumentando de frequência. A parte interessante é a de que, a partir destes dados, e se interpretarmos isto como a radiação dum corpo, como se o Universo fosse um corpo, a uma dada temperatura, a radiar, como um radiador eléctrico de resistência, que à medida que vai aquecendo vai mudando de cor (há uma relação entre a cor e a temperatura), e usando esta lei, verificamos que temos uma temperatura de 3 graus Kelvin, que é a temperatura de fundo. Penzias e Wilson verificaram ainda que a radiação provinha de todos o lados, o que vem reforçar a ideia que o nosso universo é muito democrático, é igual para todos o lados e não estamos em nenhum local privilegiado. Eu torno a insistir: Havia apenas três pontos no gráfico. É um pouco como a história do Hubble: deduziu-se que a curva havia de ser esta. Para vos convencer da verdade do que lhes estou a dizer, vou-lhes mostrar os dados de 1989 do satélite Cobe (ver Fig. 6).

É espectacular o acordo dos pontos experimentais de agora, que cobrem tudo. A temperatura, de facto, não é 3 K mas sim $2,735 \pm 0,06$ K. Assim, a ideia que temos de que o Universo é isotrópico e que radia como um corpo negro está bastante firme, e isto corresponde à tal singularidade inicial que se vai expandindo, a uma certa temperatura, e que esta temperatura vai baixando. Mas eu já volto a falar nisso.

Só uma curiosidade, que aproveito para contar já: nós podemos medir, através destas curvas experimentais, a densidade de radiação no Universo. Ou, se quiserem, para quem sabe, é a densidade de fotões. O Einstein disse que as ondas elec-

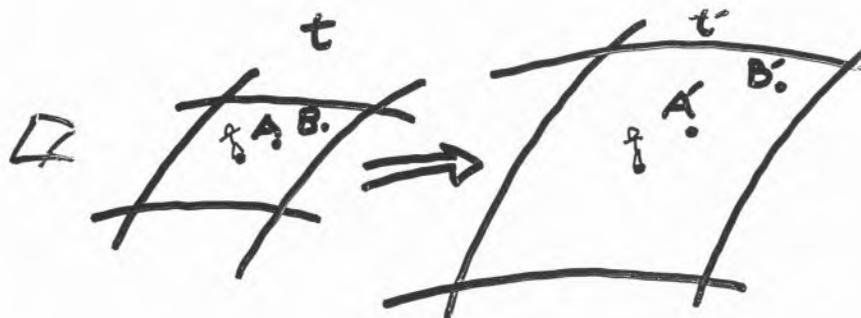


Fig. 5 - O mundo à minha volta no instante t' é uma versão ampliada do mundo visto no instante $t < t'$. Há uma relação de homotetia que permite calcular o instante inicial em que todo o Universo se encontra num ponto: $t_U \equiv 1/H$.

ter observado que as galáxias se estão a afastar, e que quanto mais longe estão mais rapidamente se afastam, o que me leva à relação de homotetia. Assim, chego à conclusão de que o tempo de existência do Universo é exactamente $1/H$. Quando meço H da linha do gráfico de há pouco, eu sei estimar a idade do Universo. Nós definimos a altura da singularidade inicial e estamos a assistir à expansão do universo.

fundo do aparelho e não da própria radiação. Passaram dias, meses, anos a tentar corrigir, até que se convenceram que havia uma radiação de fundo por toda a parte. Como se o nosso Universo estivesse mergulhado nessa radiação. E essa radiação vem de toda a parte numa forma mais ou menos isotrópica.

O que eles mediram foi a intensidade da radiação em função do comprimento de onda. A partir dos

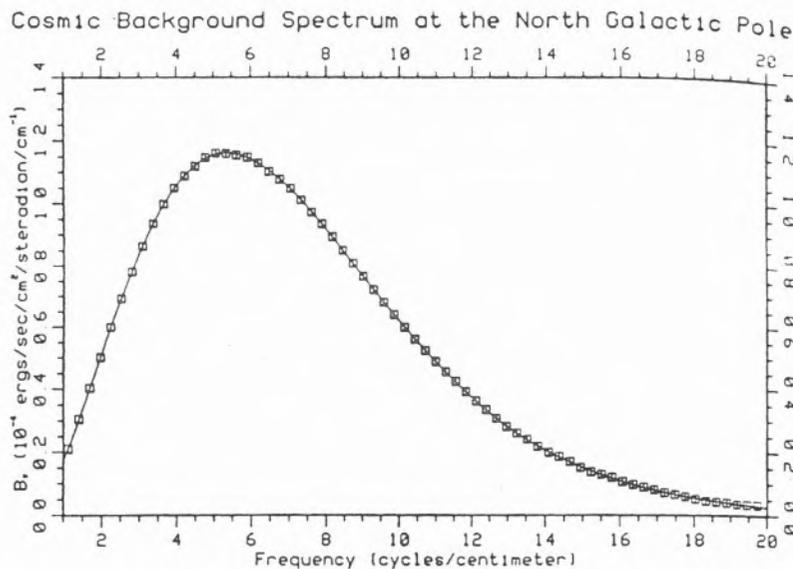
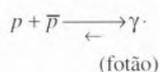


Fig. 6 - O espectro contínuo da radiação electromagnética de fundo, medido pelo detector COBE (1989), em perfeito acordo com a curva teórica, para um corpo a radiar à temperatura de $2,735 \pm 0,06$ K.

tromagnéticas têm fotões, e eu posso contar quantos fotões há e obtenho um número. Eis o número de fotões por litro no universo: 550 000. Posso também contar matéria: protões, neutrões, pessoas, árvores, galáxias, estrelas... coisas mais para o pesado. Se contarmos esse tipo de matéria, o número que dá é dez levantado a menos três, por litro. Assim, o Universo está muito cheio de radiação e tem pouca matéria. Se quiserem, a quantidade de ondas de radiação de fundo por quantidade de matéria é um factor entre dez levantado a nove e dez levantado a dez. Isto é um dos mistérios da criação: porque é que há tanta radiação e tão pouca matéria. Eu devo-lhes dizer que este mistério seria mais simples se não houvesse matéria nenhuma. Pois se não houvesse matéria nenhuma nós perceberia-

mos o que se passou. Sempre que há matéria e anti-matéria existe uma tendência para a matéria e a anti-matéria se aniquilarem e produzirem radiação. Quando tenho uma temperatura muito alta isto tanto pode ir num sentido como no outro: quem sabe química sabe que as reacções podem ocorrer para a direita ou para a esquerda, mas depende da energia à disposição. Se houver energia que chegue, isso tanto vai para um lado como para o outro, mas o que acontece é que com o universo em expansão, a temperatura baixa e a reacção dá-se num só sentido. Portanto, o que é que quer dizer eu ter tanta radiação?

Imaginem que isto é um protão (p) e isto um anti-protão (\bar{p}).



Eles todos se foram aniquilando. Por cada 10 levantado a nove protões ou unidades de matéria sobra-me 1 protão que não foi aniquilado. Portanto, no fim, eu tenho dez levantado a nove mais radiação do que protões, ou dez levantado a nove mais fotões do que protões. Portanto, o grande mistério não é porque é que há tão pouca matéria, mas sim porque é que a quantidade de matéria não é mesmo zero, ou seja porque é que o universo não é simétrico e não se aniquilou tudo? Sabem qual a consequência? Nesse caso só haveria radiação e fotões e não haveriam protões, nem neutrões, nem matéria, nem Terra, nem planetas, nem astros, nem galáxias. Não haveria nada. Nós existimos graças ao pequeno nada que ficou. A Vida é feita de pequenos nadas, como diz Sérgio Godinho...

Voltemos ao nosso fio da meada, que é a ideia de andar para trás no tempo na expansão: as distâncias, medidas em comprimentos de onda, vão diminuindo; as temperaturas vão subir, numa relação que tem a ver com o inverso do comprimento de onda; a energia (energia do corpo negro) vai subir com T levantado à quarta potência. A conclusão inevitável, segundo a informação que temos hoje, é a de que no início tenho um universo muito concentrado, com as distâncias a tender para zero. É um Universo muito denso, a energia tende para infinito, tal como a temperatura tende para infinito.

A LUTA DA ORDEM CONTRA A DESORDEM...

Fig. 7 - Toda a história do Universo se traduz na luta entre as forças de ligação (da ordem) e a agitação térmica (desordem).

Portanto a ideia que tenho é a de que quando este Universo muito concentrado se começa a expandir, a temperatura vai baixando. A radiação com a temperatura de 3 K é o que resta da radiação a temperaturas extremamente elevadas, um fóssil do que resta do período inicial. O que é que acontece à medida que vou andando para trás no tempo? (ver Fig. 7). A temperatura vai aumentando. Reparem agora na relação entre as temperaturas e as energias de ligação: como sabem existem estruturas, como a molécula, porque existem energias de ligação que asseguram que a molécula seja tal como ela é. O que acontece se puser a molécula ao lume? Começo a ter um jogo entre a ligação que quer manter os átomos todos juntinhos e a temperatura que quer separar os átomos. À medida que ando para trás no tempo vou tendo esta luta entre a ordem e a desordem. A temperaturas baixas a ordem domina e a temperaturas altas tenho a agitação térmica que não deixa as coisas estarem bem ordenadas. É como ter um exército, em que a baixas temperaturas tenho os soldados muito bem alinhados, mas se tiverem passado pela tasca e bebido uns copos, o exército deixa de estar bem ordenado. Se quiserem, outro exemplo simples: considerem uma substância magnética, paramagnética ou ferro-magnética, em que existem uns spins dentro da substância, e existe um campo magnético exterior, que tende a alinhar os spins pela mesma ordem. Se a temperatura for muito alta ganha a desordem. Se a temperatura for baixa, e abaixo duma certa temperatura crítica, tenho uma certa estrutura.

Quais são as forças e energias que nos interessam? Vou falar só de três, embora os físicos digam que existem quatro. A pequenas escalas o que domina é a força nuclear forte. É o que tem a ver com as estruturas dos núcleos, o que tem a ver com os prótons, neutrões e as trocas entre estes. Tem a ver com estabilidade em toda a física nuclear.

A médias escalas tenho o domínio da força electromagnética. A química e a biologia são todas controladas pela força electromagnética. A física da matéria condensada, os átomos e moléculas, a electrónica, etc, têm a ver com esta força.

A grandes escalas, como nós sabemos, domina a força gravitacional. O que mantém a Terra a girar à volta do Sol é a força gravitacional, o que explica as estruturas das galáxias, etc, é a força gravitacional.

Estas são as forças da ordem. Se quiserem ter a noção de como isto actua, teremos este resumo de tudo. Vejam o universo, e comecemos a baixar de escala (fazer zoom): vemos a nossa galáxia, depois o sistema solar, num cantinho fora do seu centro, depois a terra, pintada a azul por causa da água. Olhando para a água vemos as moléculas de H₂O, e continuando a olhar passamos da molécula ao átomo. Tenho aqui o átomo de Bohr, com o seu núcleo atómico e os electrões a andar à roda. Aqui tenho a escala do átomo: dez levantado a menos oito centímetros. Olhando agora para o electrão, a partícula elementar, vemos que este não mostra estrutura. Ainda não se viu nada lá dentro. Mas se olharmos para o próton ou para o neutrão, que constituem o núcleo do átomo, verificamos que existem lá dentro outras partículas: os quarks. Hoje em dia, para os físicos de partículas, as entidades básicas da matéria são os quarks e os electrões.

Quando andamos para trás no tempo vamos passar para um universo mais pequeno. Hoje em dia o nosso universo é controlado pela gravitação, (em grandes escalas, portanto) mas, à medida que vamos andando para trás no tempo, vamos entrando em zonas que são dominadas por outras interações, até que chegamos às zonas que são dominadas pelas interações fortes. É por isso que, hoje em dia, a física de partículas e a astrofísica são muito parecidas. Temos a física dos aceleradores, que olha para objectos cada vez mais pequenos, e temos os telescópios que olham para coisas cada vez maiores, e a ironia é que, devido à existência do Big Bang, o andar para

trás no tempo corresponde a passar do infinitamente grande para o infinitamente pequeno.

É por isso que podemos escrever uma história do universo. É possível fazer esta história jogando com a hierarquia das forças e com o jogo entre a ordem e a desordem.

Comecemos pelo fim. Temos as pessoas, as árvores, os planetas, etc. Aqui tenho o domínio da gravitação. Se começo a andar para trás chego a uma altura em que a energia térmica é superior à gravitação. Não é possível fazer estruturas, porque a agitação térmica leva-me a que eu não consiga formar estruturas em grande escala. Andando mais para trás começo a ter átomos e moléculas, e ainda mais para trás começo a destruir os átomos e as moléculas. Portanto o jogo é sempre este: tenho estruturas, que a partir de certa altura vão sendo destruídas. Aqui tenho a formação dos núcleos atómicos, a chamada nucleossíntese, em que se formam os núcleos de hélio e de hidrogénio, mas se aumentar a temperatura isto desaparece. No fim tenho apenas a força de interacção forte: a que existe dentro dos próprios núcleos atómicos. Isto é uma espécie de Química do Universo!

Só para vos dar uma ideia do que nos diz a teoria: coloquemo-nos na época dos primeiros microssegundos depois do instante inicial. A uma temperatura baixa tenho uma organização. Os prótons têm uns quarkzinhos dentro e cada próton está separado um do outro. Há uma certa organização. Se a temperatura é muito grande, acima da chamada temperatura de confinamento, os meus quarks libertam-se, e tenho o que se designa por um plasma, com quarks e gluões. É sempre o mesmo tipo de argumento. Tudo nesta sala está organizado desta maneira, em prótons, neutrões, etc. Se a temperatura for muito elevada e chegarmos à temperatura do começo do Big Bang, eu tenho o desconfinamento ou desorganização dessa matéria. Isto é uma coisa que não se sabe. Experimentalmente ainda não foi observada. Hoje faz-se, no CERN (mais uma vez a fi-

sica do muito grande e do muito pequeno encontram-se), aquilo a que se chama o "Little Bang": Fazer colisões tão intensas que, localmente, posso criar regiões de energias tão densas e com temperaturas tão altas que tenho o desconfinamento, ou seja aquelas estruturas desorganizam-se todas e, em vez de prótons e neutrões tenho quarks livres, obtendo o plasma de quarks e glúons. Ora isto são cálculos teóricos. A temperaturas muito altas tenho os quarks livres, depois tenho uma certa transição de fase a uma certa temperatura, e depois tenho as partículas normais.

O que é interessante é que tenho uma escala da ordem do dez microssegundos. Para aqueles que leram o livro do Weinberg "Os três primeiros minutos", o que ele conta é que ao fim desses três primeiros minutos deu-se a formação dos átomos e moléculas, portanto a neutralização das cargas eléctricas, e a altura em que ficou livre aquela radiação de fundo. O que eu estou a falar é nos primeiros dez microssegundos. Estou a olhar para muito mais para trás no tempo. Qual a grande diferença em relação ao Weinberg? A diferença é que a radiação de fundo que aparece ao fim dos três primeiros minutos foi detectada, sabemos exactamente que isso existe, e quanto ao plasma, quarks e glúons nós não temos a certeza da sua existência. Falta-nos esse fóssil do começo do universo.

Eu não vos queria falar mais para trás. Quase todos os livros que a Gradiva e outras editoras (não quero fazer publicidade só à Gradiva) produzem falam muito da história do universo e disto de que eu falei. Gostaria de falar de coisas diferentes. Prever o passado é fácil, mas prever o futuro é que é difícil. O que é que podemos dizer?

Como vos disse atrás, se estiver sentado na nossa galáxia estarei a ver as outras galáxias todas a afastarem-se. E quanto mais afastadas estão de mim maior será a velocidade com que se afastam. E depois? Não tenho bem a certeza. Estamos num universo que se vai expandir sempre ou estamos num universo

em que as distâncias voltarão a diminuir (ou seja, que se expande e depois encolhe)? Esta é a primeira pergunta, e que tem uma resposta muito fácil. É um problema que todos podem resolver: é o problema de atirar uma pedra ao ar.

Quando se atira uma pedra ao ar é preciso ter duas coisas em conta. A primeira é a energia cinética com que a pedra é lançada, e a outra é a energia potencial: a pedra tem tendência a cair. É o caso normal. Mas se eu quiser colocar um foguetão no espaço ele sobe e não volta. Isto tudo depende da energia cinética, ou seja da velocidade inicial com que eu lanço o foguetão. Existe uma velocidade limite, cerca de 11 km/s, com a qual, se o foguetão tiver essa velocidade ou uma superior ele sai e não volta. Ele escapa-se à influência da Terra.

Este problema da expansão do Universo tem exactamente as mesmas duas soluções. A expansão corresponde ao foguetão, ou seja, a energia cinética é tal que a expansão vai continuar, mas se a energia cinética não for suficiente ele voltará para trás. Onde é que nós estamos? Esse problema leva a grandes discussões, e o que realmente interessa é a medição da quantidade de matéria no universo. Eu quero saber qual a importância da gravitação. A gravitação depende de quanta massa lá está. Tudo tem a ver com a densidade de matéria no universo. É uma das quantidades mais importantes, que é preciso medir com cuidado.

Hoje em dia a densidade de matéria é pouca, pelo que a maior parte dos astrofísicos acredita que estamos num universo em expansão. Mas, por outro lado, temos a noção de que ainda não medimos a matéria toda no universo. Existe a chamada matéria escura, que é matéria que não é detectada directamente mas que é necessária nos cálculos gravitacionais. Por isso, pode haver uma densidade de matéria muito maior, e a força de gravitação ser maior. Veremos o que acontece num caso ou noutro.

Devo-lhes dizer que é um problema complicado pois se há retorno

a temperatura vai aumentar; se não há retorno a temperatura vai continuar a baixar. Por isso, temos uma certa dificuldade em resolver o problema da nossa existência nas condições dum universo em expansão. Aliás quer seja em expansão quer seja em contracção. O problema interessante é saber se a humanidade tem um futuro ou não. Podem imaginar um universo cada vez mais em expansão, em que a temperatura vai baixando cada vez mais. É um bocadinho o problema, famoso no século passado, da morte térmica do universo. O outro caso é o da contracção. Não vejo como poderemos viver num pontinho semelhante ao que desenhei de início. Teremos todos de viver ao molho, pior do que no Técnico.

Sejamos realistas: o primeiro ponto é que é preciso sair da Terra. Não tenham dúvidas nenhuma. Porquê? A Terra é um parasita do Sol. Vivemos na Terra, temos uma estrutura e uma Terra bonita porque o Sol está a fornecer-nos constantemente energia e entropia. Simplesmente o Sol, como qualquer estrela, não dura para sempre. A estabilidade do sol vem dum certo equilíbrio entre a atracção gravitacional e as reacções nucleares, que criam gases com pressões que compensam a gravitação. É o equilíbrio entre a gravitação e essas pressões que mantém a estabilidade do Sol. O Sol, como qualquer estrela, vai desaparecer, e estima-se algo como dez levantado à décima anos como a duração do Sol. Podem pensar: "Bom, ainda falta muito", mas nós temos de resolver problemas complicados, e agora será uma boa altura para se pensar neles.

Primeiro: temos de começar à procura de outros sistemas solares. Acho interessantíssimas todas as descobertas dentro do sistema solar, acerca de Marte, Neptuno, etc, mas para o caso que estou a tratar, a grandes escalas, não nos adianta muito, pois todos dependem do Sol. Temos de sair do nosso sistema Solar. É evidente que isso levanta problemas complicados de transporte. Como sabem, existe uma velocidade limite da luz, e para me deslo-

car de um objecto para o outro à distância de anos-luz levar-se-á gerações, que se vão renovando pelo caminho para chegar ao fim da viagem.

O outro problema é talvez o mais interessante, e poderá começar a ser desenvolvido, é o recurso a estações orbitais. Ou seja, ir fazendo as grandes viagens a pouco e pouco. A próxima estação a ser lançada vai ser a estação internacional orbital ALFA. Podemos imaginar um futuro em que vamos estar cheios de estações orbitais, de vôos interplanetários. Esse será o passo intermédio. Esta é uma imagem da ALFA (ver Fig. 8).

É um projecto mundial, que mete os EUA, a Europa, as Chinas... Portugal também está metido. Temos prevista uma experiência, o "Alpha magnetic spectrometer", para medir as radiações cósmicas. A estação internacional estará no espaço em 2002. Uma das zonas maiores é onde vão viver os astronautas.

Ora isto é uma primeira solução. Penso que temos de ir para o espaço. Mas temos o problema de ter de sair da Galáxia, e isso é complicado, devi-

do às distâncias e ao tempo que demora. O futuro está no espaço, não há grandes dúvidas, e o problema que se põe, penso eu, é muito parecido com o que se pôs no século quinze. Eis a Terra, com o centro da Europa, Portugal, e o problema que se punha era o de colonizar o espaço que havia. Nós agora temos um problema parecido. Estamos aqui no centro, e temos um universo todo que não está colonizado (ver Fig. 9).

De modo algum temos informação como tínhamos do Marco Pólo, e do Prestes João, mas temos a informação dos telescópios, etc., mas a exploração do espaço é algo que está por fazer.

Uma questão que se pode pôr é o que é que vamos encontrar. Aí as opiniões dividem-se. Há os que acham que há só uma única humanidade inteligente, que é a nossa (partimos do princípio de que a nossa é inteligente...); há outros que acham que existem outras humanidades, outros seres inteligentes. Por exemplo, existe uma pintura muito célebre de Miguel Ângelo, da Cria-

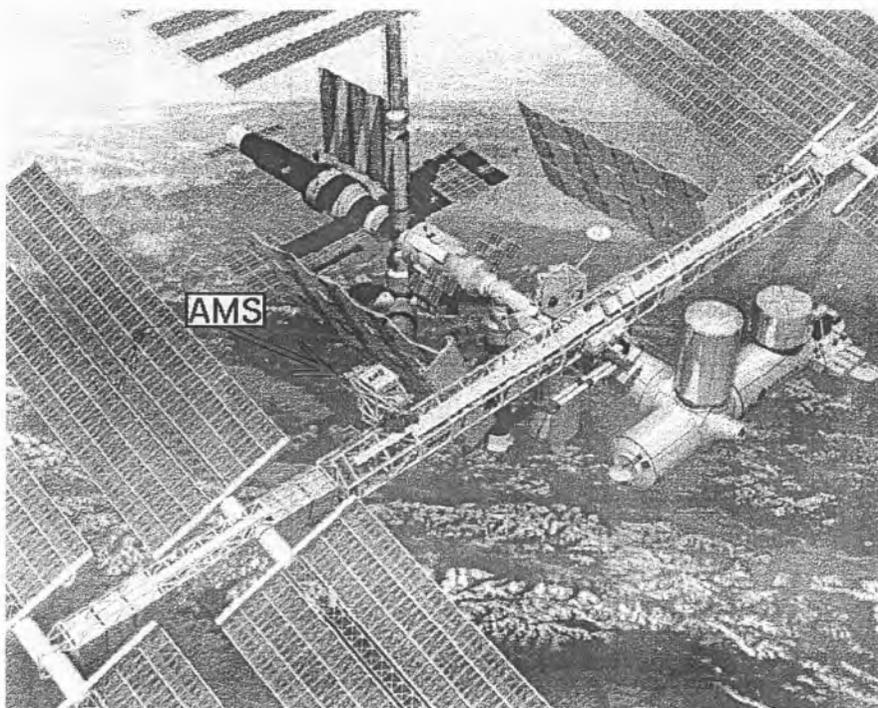


Fig. 8 - Visão futurista da Estação Orbital Internacional ALFA, com o detector de raios cósmicos AMS.

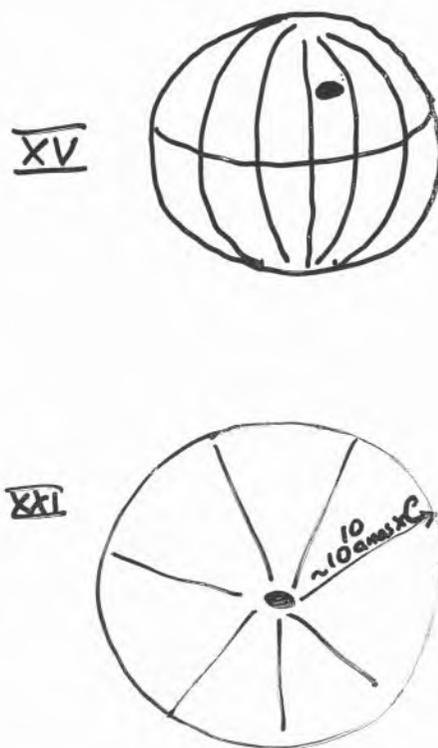


Fig. 9 - A colonização do Universo ou a analogia entre os séculos XV e XXI.

ção, que podemos imaginar como o de uma humanidade mais inteligente a estabelecer o contacto com uma humanidade menos inteligente. Esta é a minha pequena homenagem a Carl Sagan (ver Fig. 10).

Portanto, temos de sair para o espaço. Iremos encontrar outras humanidades? Pessoalmente não sei. Acho mais interessante que não haja, pois é um problema mais interessante de resolver. Outro problema: Sobretudo no caso do universo em expansão. Confesso que se o Universo se retrair não sei como resolver o problema da vivência num fogareirinho, o ponto inicial. Mas creio que, duma maneira ou de outra, nós precisamos de criar novas formas de vida. Somos seres que vivem a trinta e seis graus, com estruturas extremamente complexas: carne, ossos, dentes... somos seres energeticamente muito desfavorecidos. Do ponto de vista Darwinista, não estamos preparados para viver



Fig. 10 - Contacto...

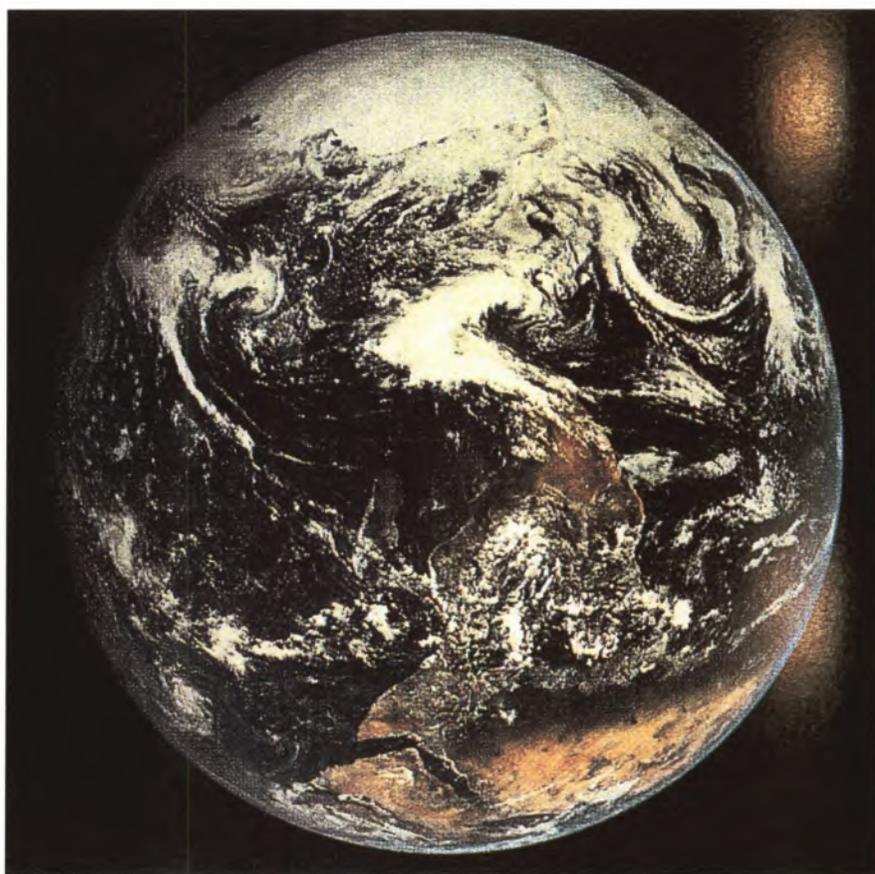


Fig. 11 - Esta Terra que vos deixo...

num universo em expansão. Temos de criar novas formas de vida que não exijam temperaturas tão altas nem estruturas tão complexas.

Sem querer ofender os químicos e biólogos presentes na assistência, a definição de vida pode não ter nada a ver com a química nem com a biologia que conhecemos, pois na definição de vida entra no essencial a capacidade de se adaptar, de se reproduzir, de assimilar. A forma como nós a conhecemos é com base na química, nas macromoléculas, no DNA, mas realmente a definição de vida não precisa disso. Posso dar uma definição formal de vida, e posso imaginar outras vidas formadas com electrões e neutrinos, por exemplo. Não me peçam um modelo, pois não sou capaz de o dar, mas podemos imaginar outro tipo de estruturas que não tenham problemas com a temperatura, que não tenham ossos para partir, que não tenham carne pesada, etc. Existe esse outro tipo de problemas, mas temos tempo para pensar neles: dez levantado a vinte anos.

Assim, o que há para realizar: a saída do sistema solar, para o qual precisaremos dez levantado a dez anos; a criação de novas formas de vida; mas talvez o mais importante seja preservar aquilo que temos. Sem isso não poderemos ir mais longe. Já agora quero lembrar-vos o que é a Terra: eis a Terra, versão da NASA (Fig. 11). Terra que é o nosso ponto de partida, mas que não será o nosso barco final. Mais tarde ou mais cedo teremos de mudar de barco, mas para já temos de o manter. Espero que estas imagens finais levem a pensar e a imaginar que temos certos limites, e, por outro lado, que temos de ter os pés assentes na Terra. E este é um problema para já. Dez levantado a zero anos...

* Departamento de Física - IST

† Esta Conferência foi proferida na sede da SPQ integrada no Ciclo de Conferências organizado pela Divisão de Educação no ano lectivo de 1997/1998. O texto foi elaborado a partir de uma transcrição publicada no Pulsar, jornal da licenciatura de Engenharia Física Tecnológica, IST.

Análise do Programa "CACHe for Windows"

JOÃO PAULO LEAL*

O Programa CACHe® for Windows (Computer Aided Chemistry) é comercializado pela Oxford Molecular Ltd. e funciona quer no sistema Microsoft Windows 95 quer em Microsoft Windows NT 4.0®. Permite desenhar e modelar moléculas bem como efectuar cálculos sobre essas moléculas determinando propriedades moleculares ou valores de energia. O programa pode ser adquirido em vários níveis de potencialidades/funcionalidades/preços desde o mais básico *Personal CACHe* até ao mais elaborado *CACHe WorkSystem* passando pelo já muito potente *Quantum CACHe*. Existe ainda o *CACHe Satellite* que funciona como uma estação de trabalho do CACHe WorkSystem tornando-se bastante atractivo para soluções multiposto. O modelo analisado foi o *Quantum CACHe versão 3.0*.

Um dos pontos agradáveis do programa é o facto de não ser necessário construir tabelas de dados ou matrizes de conectividade. A introdução dos dados é feita construindo a molécula de modo semelhante ao que se faz num programa de dese-

nho de moléculas. No que diz respeito à construção da molécula existem as funcionalidades esperadas. Para cada átomo (qualquer um da Tabela Periódica até ao 103) pode escolher-se a sua hibridação e carga, a cor, o tipo de textura dos átomos (sombreado, ponteadado ou tipo esfera armilar) e ainda a escala entre o raio de Van der Waals e o raio representado. No que se refere às ligações pode escolher-se entre simples, duplas, triplas, fracas ou coordenadas. Pode ainda optar-se por representar as ligações múltiplas por uma linha/cilindro mais grossa/o ou por múltiplas/os linhas/cilindros. Realça-se a possibilidade de ligações fracas (importante p. ex. quando existem pontes de hidrogénio) e de ligações coordenadas que podem ligar um átomo ao meio de uma outra ligação (em organometálicos com p. ex. ligações η^2 fica tudo simplificado). Igualmente útil é o botão do *Beautify* (Embelezar) que permite automaticamente corrigir a valência, as hibridações, os anéis e a geometria de uma molécula (cada uma de *per se* ou todas as opções em simultâneo). Basta assim desenhar o esqueleto da molécula e actuar *Beautify* para que sejam colocados os hidrogénios necessários e sejam cor-

rigidos os comprimentos das ligações e os ângulos entre elas.

Uma vez desenhada a molécula podemos alterar tudo o que pretendemos e como é costume, ver a molécula representada como linhas, bolas e cilindros ou como esferas com os respectivos raios de Van der Waals. Podemos também rodá-la nos três eixos, aumentá-la ou diminuí-la e deslocá-la à nossa vontade. E já tendo a molécula, vamos gravá-la e partir para os cálculos.

A quantidade de propriedades que se podem calcular é grande (Tabela 1) e para o seu cálculo existem uma série de ferramentas disponíveis (Mecânica Molecular, MOPAC, Hückel Estendido, Zindo e Dinâmica Molecular). É certo que nem todas as ferramentas devem ser utilizadas para qualquer dos cálculos destas propriedades e que em alguns casos os elementos existentes na molécula condicionam a escolha da ferramenta. Enquanto que a mecânica molecular ou o método de Hückel podem ser utilizados para qualquer dos elementos, já para o MOPAC o número de elementos que se encontra parametrizado (e que portanto pode ser usado) é menor e depende da parametrização: AM1 ou PM3.

Tabela 1 - Propriedades passíveis de serem calculadas usando o CACHe

Propriedades da Molécula	Propriedades das Ligações
Entalpia de formação	Ordem de Ligação
Transições UV-Visível	Tensão (strain) da ligação
Transições IV	
Energia Actual	Propriedades Conformacionais da Molécula
Densidade Electrónica	
HOMO e LUMO	Mapa Rígido
HOMO-5 até LUMO+4	Mapa Optimizado
Todas Orbitais Moleculares	Seqüência de Conformações
Isopotencial Electrostático	Trajectória Dinâmica
Susceptibilidade Electrofílica	
Susceptibilidade Nucleofílica	Propriedades Reaccionais e de Estado de Transição
Susceptibilidade Radical	
Superdeslocalização Electrofílica	
Superdeslocalização Nucleofílica	Mapa da Reacção
Superdeslocalização Radical	Procura de Sela
	Refinamento Est. Transição
Propriedades Atómicas	Verificação Est. Transição
Carga Parcial	Procura de Caminhos Reaccionais

Tabela 2 - Entalpias de formação (kJ/mol) para várias moléculas

	MOPAC(PM3)	MOPAC(AM1)	Experimental	Estado Físico	Ref.
H ₂ O	-223.53	-247.86	-241.82	g	1
	-258.77	-286.18	-285.83	l	1
C ₆ H ₁₄	-166.90	-187.23	-167.1	g	2
LiOMe	-199.04	n.a.	-217	g	3

n.a. Não existe parametrização para o lítio em AM1.

Sendo a quantidade de opções muito elevada vai-se apenas analisar neste breve comentário algumas delas a título de exemplo.

A primeira propriedade analisada foi a entalpia de formação. Utilizaram-se três moléculas diferentes umas das outras: água, hexano e metóxido de lítio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2 e pode ver-se que, no que se refere às moléculas na fase gasosa, para a água a parametrização AM1 dá os melhores resultados enquanto que

para o hexano os melhores resultados são obtidos com os parâmetros PM3. Para o etóxido de lítio só um dos conjuntos de parâmetros pode ser usado. A concordância, mesmo nos piores casos, é melhor que 20 kJ/mol. Quando não existem valores experimentais é de ter em conta uma estimativa destas. Para a água no estado líquido utilizou-se uma opção muito interessante que o programa possui. Trata-se de calcular a entalpia de formação da molécula em água. Assim calculou-se a ental-

pia da molécula de água, dissolvida em água. De novo a parametrização AM1 dá melhores resultados mas mesmo o pior valor só se desvia cerca de 25 kJ/mol. Nada mau.

Aproveitando o facto de ter o hexano e a água (Fig. 1) em memória e nas respectivas estruturas optimizadas, calcularam-se as transições esperadas no infravermelho. Os resultados obtidos (Fig. 2 e 4) são comparados com os espectros experimentais para as mesmas moléculas (Fig. 3 e 5) [4].

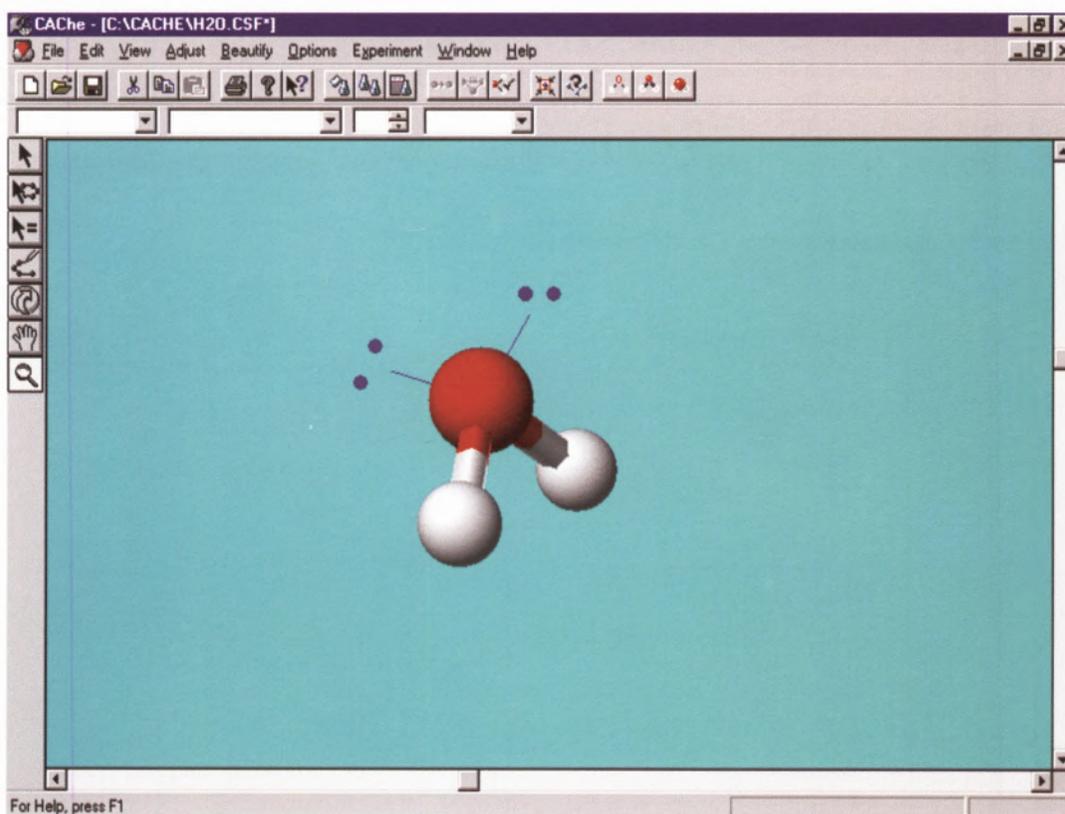


Fig. 1 - Estrutura optimizada para a água mostrando os pares de electrões não usados nas ligações

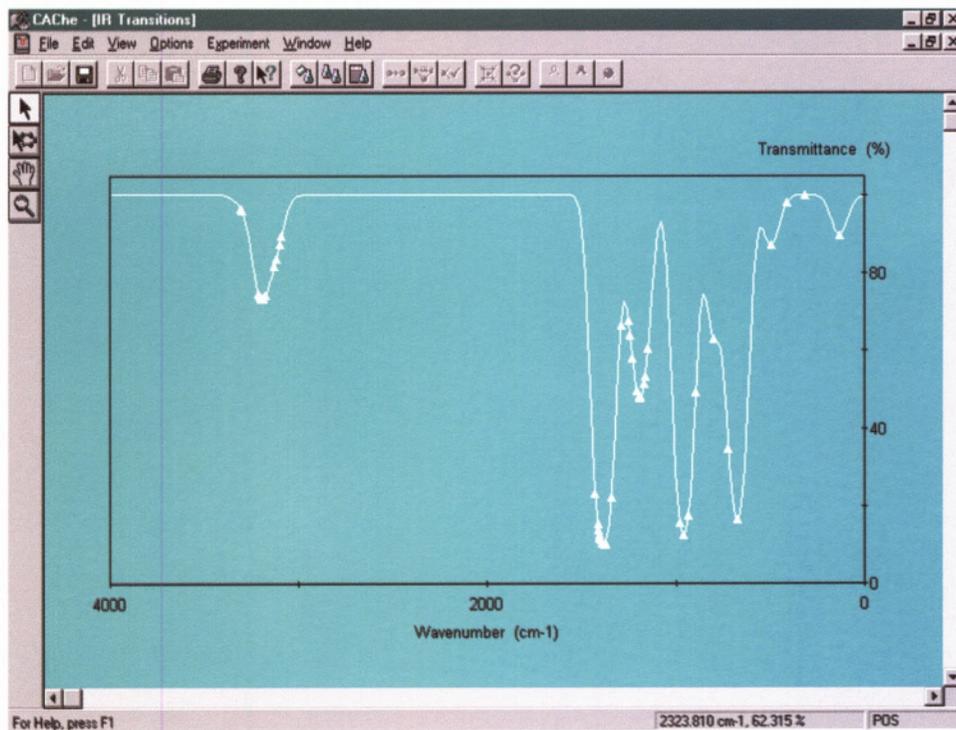


Fig. 2 - Espectro de infravermelho do hexano gasoso previsto pelo programa CAChe

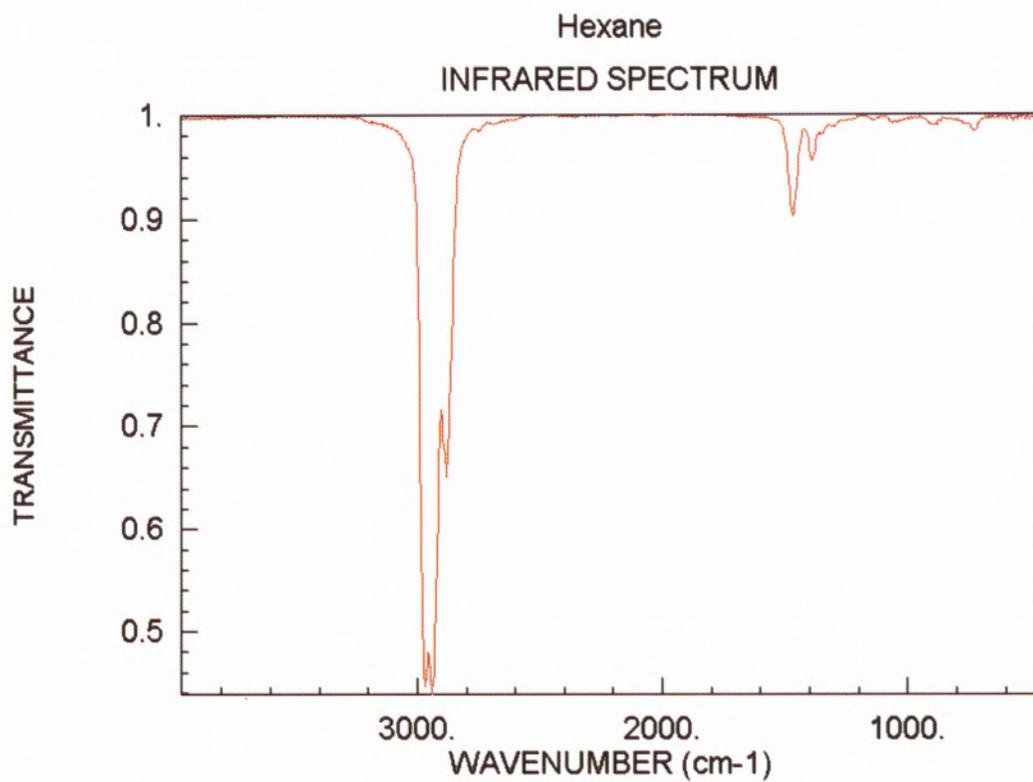


Fig. 3 - Espectro de infravermelho experimental do hexano gasoso [4]

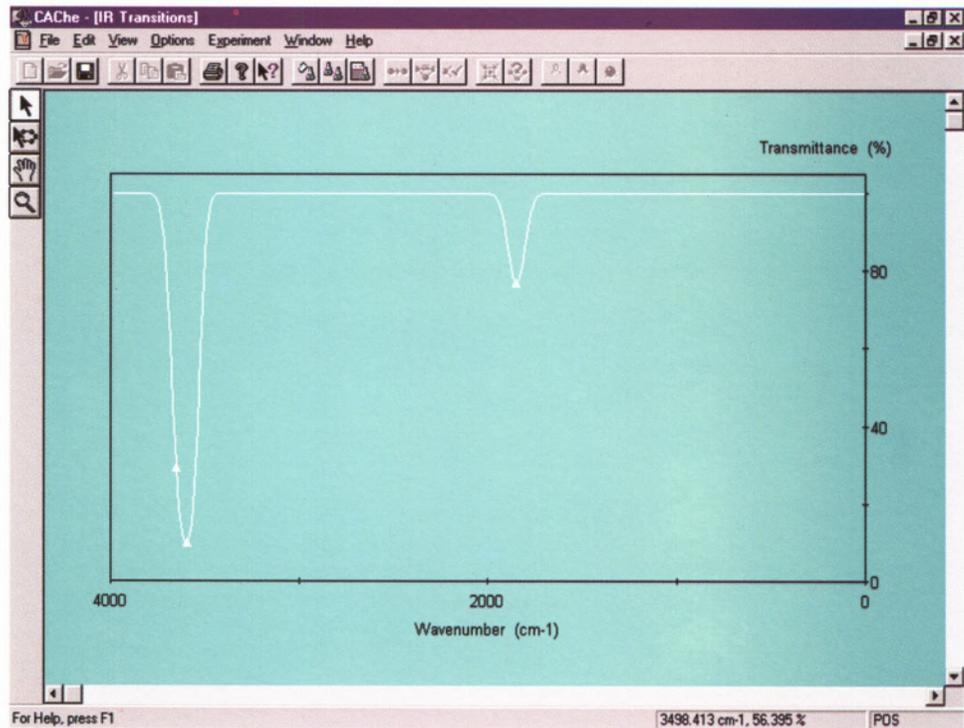


Fig. 4 - Espectro de infravermelho da água gasosa previsto pelo programa CAChe

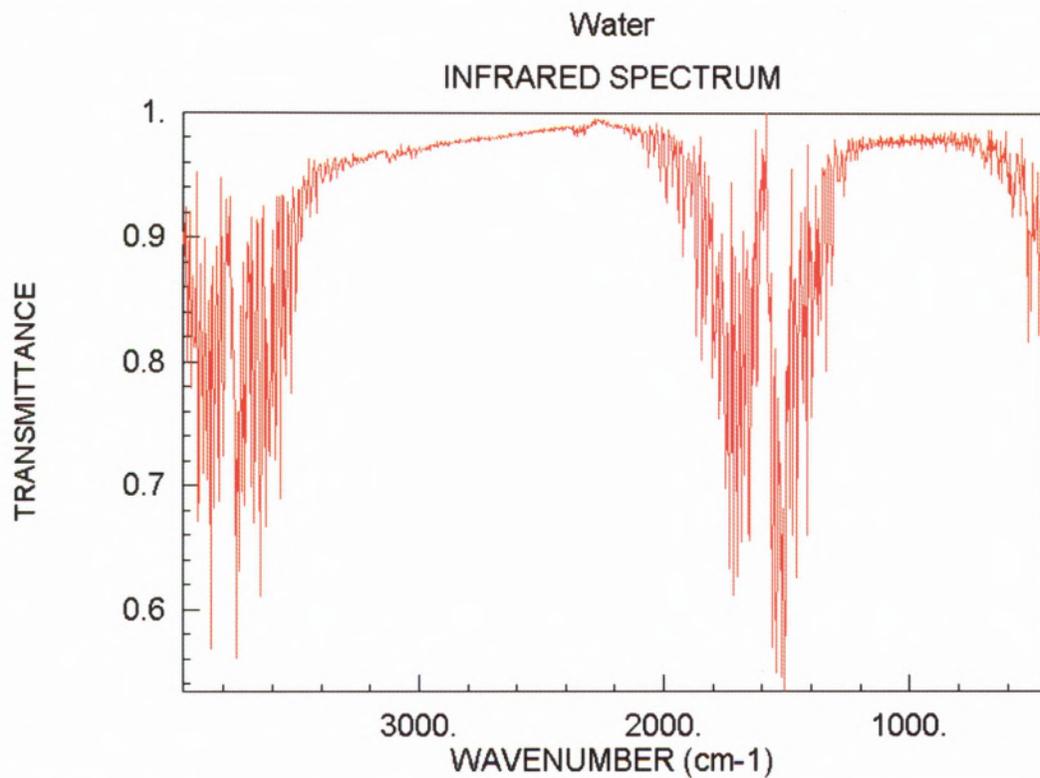


Fig. 5 - Espectro de infravermelho experimental da água gasosa [4]

Pode ver-se que no caso da água as bandas são previstas de modo bastante aproximado mas não é prevista a estrutura das mesmas. No caso do hexano a posição das bandas está essencialmente correcta mas as intensidades relativas estão muito longe da realidade. Parece que só se deve

usar os dados fornecidos pelo programa com alguma cautela e na falta de outras possibilidades.

Como mais um exemplo das potencialidades do programa apresentamos as representações gráficas da HOMO e da LUMO para o hexano (Fig. 6 e 7). Podem sobrepor-se na mesma figura

duas ou mais das orbitais moleculares de uma molécula. Tal não se fez aqui para não tornar confusa a representação. Vê-se claramente que a HOMO está localizada nas ligações C-H dos átomos centrais enquanto que a LUMO se localiza em todos os átomos de carbono do lado oposto ao dos hidrogénios.

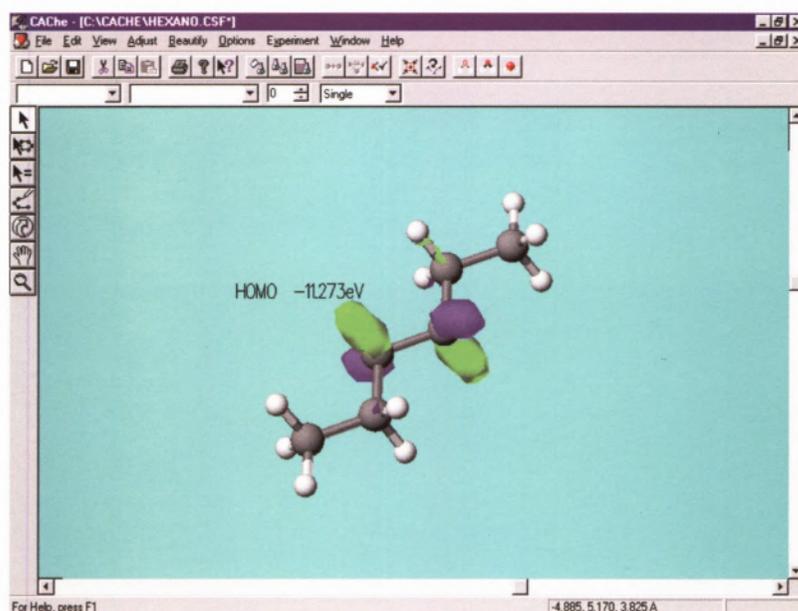


Fig. 6 - HOMO do hexano

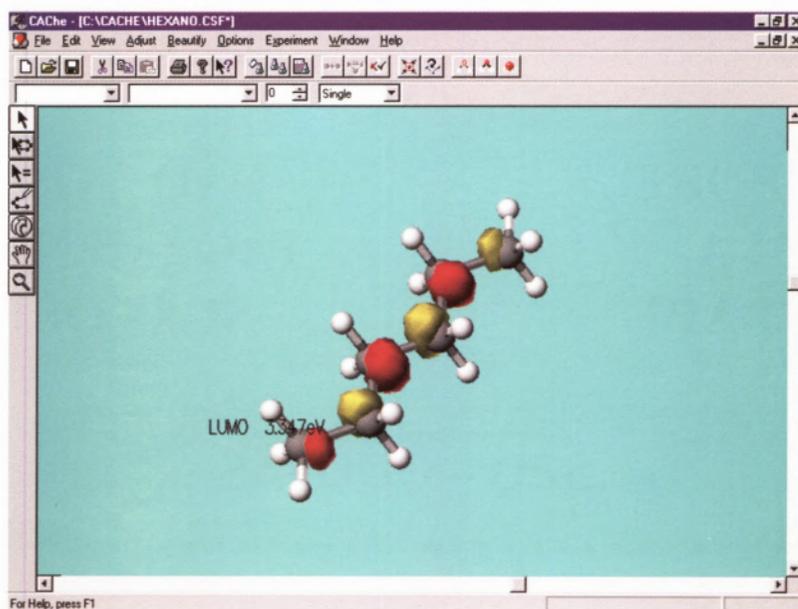


Fig. 7 - LUMO do hexano

Existem muitas outras propriedades sobre as quais poderíamos debater-nos mas o comentário já vai longo. Não resisto, no entanto, a salientar os mapas conformacionais que nos fornecem a energia da molécula em função de parâmetros conformacionais que podem ser definidos à nossa vontade e ainda a possibilidade de refinar e verificar um estado de transição.

Finalmente uma referência ao preço. A versão analisada custou 240 000\$00 em finais de 1997. Para um programa com estas potenciali-

dades e tão amigável para o utilizador, embora não seja o supra-sumo nas capacidades de cálculo, parece razoável. Se puder tê-lo à mão utilize-o. Se a sua finalidade são os cálculos teóricos ao seu melhor nível existem outros programas mais adequados. Apesar de tudo o que foi dito, eu gostei do programa.

REFÉRENCIAS

1. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and

R. L. Nutall, *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982) Supplement nº 2.

2. J. B. Pedley, R. D. Naylor and S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds* (2nd ed.), Chapman and Hall, New York, 1986.

3. J. P. Leal and J. A. Martinho Simões, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) 131.

4. NIST Mass Spec. Data Center (acedido pela WWW no endereço <http://webbook.nist.gov>).

* Dep. Química, ITN, Sacavém



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE O
PAGAMENTO DAS
SUAS QUOTAS**

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	5 500\$00
Sócio Estudante	3 000\$00
Sócio Casal	8 500\$00

Errata ao artigo "Aprendendo a Química do Vinho"

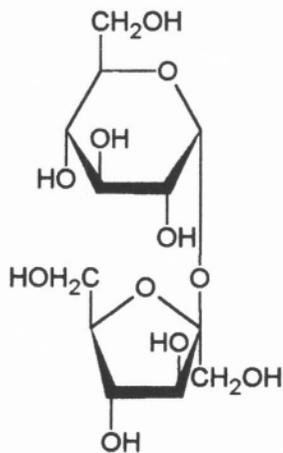
JOAO PEDRO ALPUIM

Universidade do Minho, Guimarães

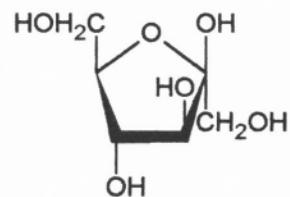
Devido ao elevado número de galhas e erros que surgiram nas figuras do artigo "Aprendendo a Quími-

ca do Vinho" (segue-se, com o acordo do editor, uma errata das figuras ou da parte delas em que foram encon-

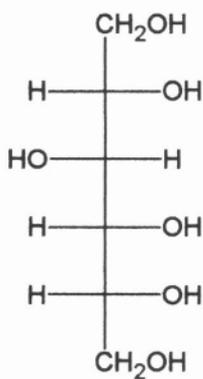
trados esses erros ou galhas. Pelo sucedido, pedimos desculpa aos leitores.



in figura 2 - a sacarose é o dióxido não redutor (...).

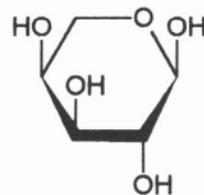


in figura 4-Estrutura cíclica da frutose, β -D-frutofuranose (...).



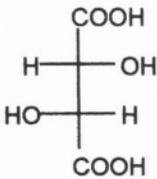
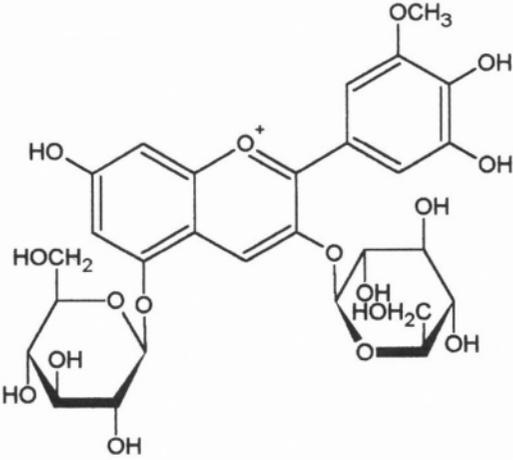
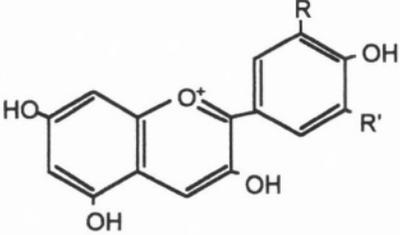
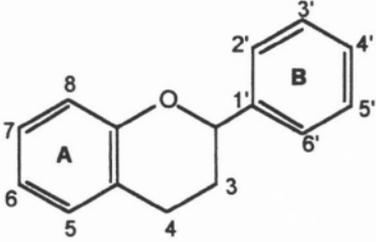
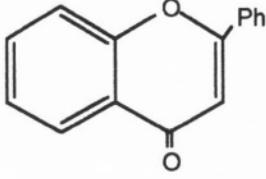
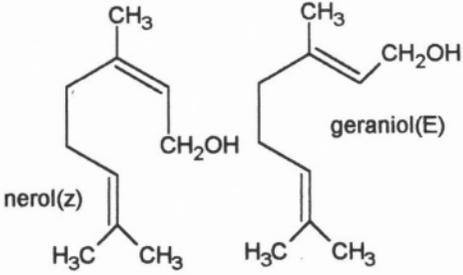
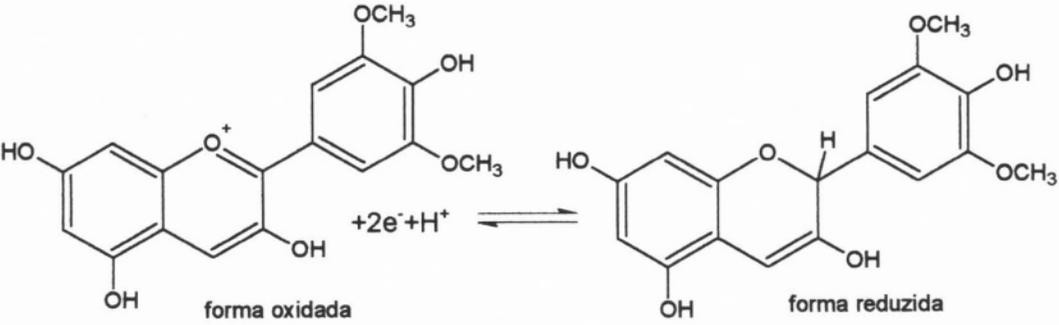
D-glucitol (ou D-sorbitol)

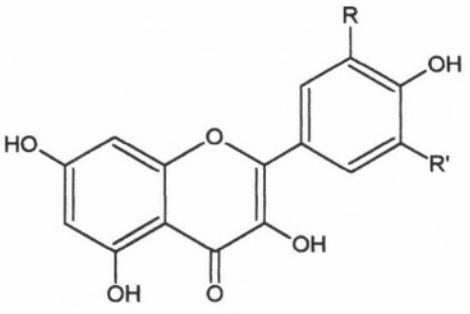
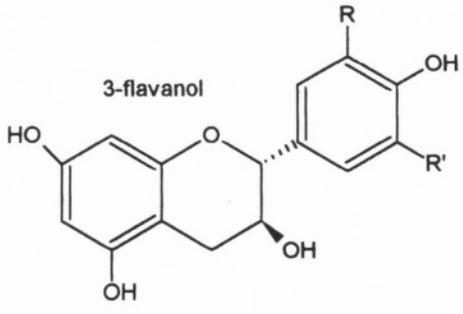
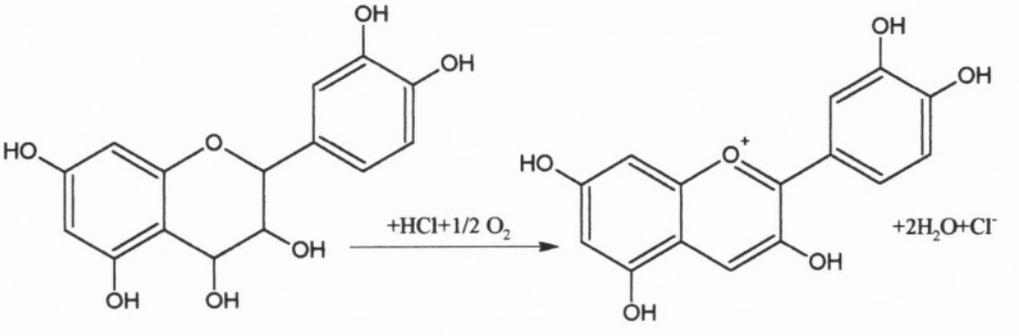
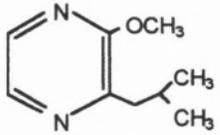
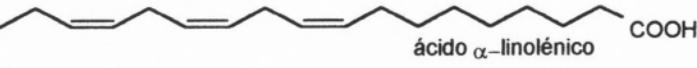
in figura 5 - As moléculas (...) do paladar doce.



α -L-arabinopiranosose

in figura 5 - As moléculas (...) do paladar doce.

 <p style="text-align: center;">L (+)</p> <p><i>in figura 7 - Isômeros do ácido tartárico (...).</i></p>	 <p style="text-align: center;">figura 10 - Antocianina diglucósido.</p>
 <p style="text-align: center;"><i>in figura 11 - As antocianidinas.</i></p>	 <p style="text-align: center;">figura 12 - Estrutura flavonóide.</p>
 <p style="text-align: center;">figura 13 - Flavona.</p>	 <p style="text-align: center;"><i>in figura 24 - O aroma varietal (...) tem origem nos compostos terpênicos.</i></p>
 <p style="text-align: center;">figura 15 - As antocianidinas sofrem oxi-redução de forma reversível. A forma reduzida, mais abundante nos vinhos novos, é incolor.</p>	

 <p>3-hidroxiflavona ou flavonol</p> <p><i>in figura 16 - As flavonas não são (...) responsáveis pela cor do vinho branco.</i></p>	 <p>3-flavanol</p> <p><i>in figura 19 - Os taninos de condensação (...). À direita vêm-se os monómeros flavanol e (...).</i></p>	
 <p>figura 20 - reacção característica das leucoantocianidinas (3,4-flavanedióis).</p>		
 <p>2-isobutil-3-metoxipirazina</p> <p><i>in figura 22-(...) moléculas com importância no aroma do vinho.</i></p>	 <p>ácido α-linolénico</p> <p><i>in figura 23 - ácidos (...) cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoico (linolénico)(...).</i></p>	
<p>figura nº</p> <p>5</p> <p>8</p> <p>17</p> <p>21</p> <p>21(pág.25)</p> <p>22</p> <p>23</p>	<p>onde se lê</p> <p>arabitol, manitol</p> <p>α-L-ramnose</p> <p>α-D-xilose</p> <p>enantiómeros</p> <p>ácido p-fumárico</p> <p>ác. amino-glutâmico</p> <p>glicocola</p> <p>Fig.21</p> <p>Fig.22</p> <p>Fig.23</p>	<p>deve ler-se</p> <p>D-arabitol, D-manitol</p> <p>α-L-ramnopirranose</p> <p>α-D-xilopirranose</p> <p>enantiómeros</p> <p>ácido p-cumárico</p> <p>glutamina</p> <p>glicina</p> <p>Fig.22</p> <p>Fig.23</p> <p>Fig.24</p>



Agradecimentos:

Agradeço à Doutora Ana Maria Campos, do Grupo de Síntese Orgânica do Departamento de Química

da Universidade do Minho, toda a colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

Agradeço à Doutora Maria Matilde

Marques, da Secção de Química Orgânica do Departamento de Engenharia Química do I.S.T., o seu contributo para a errata.

Diálogo sobre os dois principais sistemas do mundo: o “senso comum” e o “senso científico”

de Raquel Gonçalves, Terramar, Lisboa, 1997.

1 - O livro **Diálogo sobre os dois principais sistemas do mundo: o “senso comum” e o “senso científico”** da autoria de Raquel Gonçalves (Terramar, 1997) proporcionou-me uma primeira leitura agradável pela originalidade que revela na intenção, pela eloquência da escrita, pela lírica que transpira dele (e que não está ao alcance fácil da escrita de quem tem a ciência como formação e como actividade profissional). A passagem da situação de leitor à de comentador obrigou-me, naturalmente, a uma leitura mais analítica da obra, na mira de uma visão mais profunda e clarificadora da sua estrutura, da sua forma, da sua função e das respectivas interrelações. Tal leitura mais atenta e questionadora suscitou-me, como é natural, um conjunto de questões que tentarei no que se segue enunciar. Não estou habilitado para fazer crítica literária, não sendo pois essa a minha intenção. Também não atribuo aos comentários que se seguem o valor de verdades absolutas ou de juízos definitivos. Antes gostaria que eles fossem encarados como um conjunto de opiniões, algumas de natureza muito pessoal, susceptíveis de contribuir para uma apreciação dialogante da obra em causa.

2 - A questão mais genérica que se coloca face a este livro é a de saber de que tipo de obra se trata. Acusar-me-ão talvez de metodologia redutora, por perseguir intenções classificatórias, por tentar encontrar rótulos que cataloguem de uma vez por todas a obra numa determinada prateleira. Eu diria antes tratar-se de uma metodologia útil e necessária para procurar abrir janelas, ângulos de visão através dos quais se torne possível olhar compreensivamente para o texto em causa. Tratar-se-á de uma simples ficção literária? De um exercício de epistemologia? De um ensaio de filosofia das ciências? De um texto de divulgação científica? O texto em consideração é um pouco de tudo isto, e esta característica, que para muitos constituirá porventura a fonte da sua originalidade, é para mim a origem das suas fragilidades. Isto porque, seja qual for o ângulo de visão, a perspectiva através da qual seja encarado, ele revela algumas

fraquezas ou insuficiências.

3 - Há sem dúvida neste texto uma componente substancial de divulgação científica, estando a intenção divulgadora explicitada no prólogo e penetrando ela toda a estrutura do texto no qual D. Quixote é o divulgador, Sancho o grande público, cabendo a Simplício um papel de moderador, de “pyvot”, por vezes de elemento clarificador do diálogo. É de sublinhar aqui o cuidado da autora em esboçar os seus personagens de uma forma contraditória, evitando o simplismo e o monolitismo. D. Quixote ora discorre no quadro de um cientismo dogmático (“Longe vai o tempo do conhecimento generalista. A ciência actual vive de especialistas e de especialidades” ou “Hoje, em ciência, já não há tempo para amadorismo, que é contrário de profissionalismo, nem demoras nas pesquisas, nem inutilidades no conhecimento adquirido”), ora se apresenta como defensor da liberdade e da dialéctica do conhecimento científico. Simplício ora surge como um espírito aristotélico limitado, ora se revela deslumbrado pelas descobertas e métodos da ciência moderna.

4 - Por divulgação científica entende-se uma actividade de explicação e difusão dos conhecimentos, da cultura e do pensamento científico e técnico, que tenha lugar fora do contexto das instituições de ensino, que não tenha por objectivo formar especialistas ou aperfeiçoá-los na sua especialidade, mas antes que tenha por alvo fundamental um público vasto. Nesta sua faceta de divulgação científica, o texto em apreciação fala de muita coisa, em minha opinião de coisas demais. Fala do Sol e da Terra, do movimento dos astros, dos números (negativos, primos, imaginários, irracionais, ...), do infinitamente grande e do pequeno, da radiação, da matéria e do vazio desta, de elementos e compostos, de fractais, dos fulerenos, do ozono e do seu buraco, de poluição, de genética e de clonagem, etc.... Não admira que tal inflação temática em tão curto espaço de escrita tenha como inevitável consequência alguma superficialidade da divulgação. Digo isto com perfeita consciência de não estar-



mos aqui a falar de um ensaio de divulgação científica, mas antes de um texto literário que apresenta diversas facetas, uma das quais a da divulgação científica.

5 - Mergulhando um pouco em aspectos de maior particularidade, algumas observações se impõem, ao longo do texto, relativamente a aspectos pedagógicos e ao rigor dos conceitos explanados. Esta pequena nota não pretende ser exaustiva no enunciado e análise destes pormenores e por isso limito-me a dar um exemplo para ilustrar o que me vai no espírito. A frase: “*Um vidro não é um sólido, nem é liso, nem é homogéneo*”, é para mim um espaço vazio de significado, tanto do ponto de vista científico como do ponto de vista didáctico. *Um vidro não é um sólido?* Eu pensaria que sim, amorfo mas sólido. *Será a ausência de lisura uma propriedade fundamental da superfície de um vidro?* Eu diria que não o será, nem de um vidro nem de qualquer outro material, dependendo a lisura de uma superfície da forma como for preparada ou dos tratamentos a que fôr submetida. *Será um vidro essencialmente heterogéneo?* Não me parece que assim seja, não sendo a sua eventual heterogeneidade característica distintiva relativamente a outros materiais diferentes.

6 - Ainda no capítulo das particularidades, a história de os vidros dos vitrais das catedrais da Idade Média serem mais grossos na base, mais finos no

topo, está mal contada quando se diz que tal acontece devido à fluência do vidro, induzida pelo campo gravítico, ao longo dos séculos. É certo que esta história se encontra mal contada em muitos textos, mas tal não justifica que o erro se eternize. No tempo em que se construíam catedrais, e por razões tecnológicas fáceis de compreender, o vidro que se produzia para os vitrais não tinha uma espessura constante. Os artesãos que faziam os vitrais optavam, conscientemente, por colocar a parte mais espessa dos vidros para baixo por entenderem que tal conferia aos vitrais uma maior solidez, resistência e estabilidade. A história assim contada é mais plausível do ponto de vista científico. Isto porque medidas experimentais de fluência, levadas a cabo com vidros submetidos a tensões milhares de vezes superiores aquelas geradas pelo campo gravítico, mostram ser aquela perfeitamente desprezável (ver por exemplo C. A. Angell, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 102, pgs 171-185 (1997)). Quer isto dizer que os movimentos moleculares que originam a fluência no vidro dos vitrais têm tempos característicos tão longos que muitos milénios seriam insuficientes para produzir o efeito observado.

7 - A par da componente de divulgação científica, existe no texto em consideração uma forte componente a que se poderia chamar de filosofia do conhecimento, na qual se disserta extensamente sobre o estatuto filosófico do conhecimento científico e sobre o fosso existente entre a cultura literária e artística por um lado, e a cultura científica e técnica por outro. O que sobre este assunto é dito é sobejamente conhecido, tanto no conteúdo como na forma, e não seria aliás de exigir da autora, dada a natureza da obra, qualquer intenção ou pretensão inovadora nesta matéria. Existem ao longo da obra, e em torno desta temática, momentos muito interessantes de invenção romanesca, de construção literária. Gostaria apenas, e a este respeito, de exprimir um sentimento pessoal que se formou através da minha leitura da obra. É que não é o discurso divulgador que sugere, implica ou impõe o

discurso filosófico. Trata-se pelo contrário de dois discursos disjuntos, que se desenvolvem numa relação que é mais de justaposição do que de articulação, conferindo à estrutura do texto um carácter de mistura heterogénea ou de amálgama de discursos. Creio que a obra ganharia em força cultural, em solidez intelectual, e até em comunicabilidade para o grande público, se tivesse sido possível dar uma maior materialidade à articulação entre as duas perspectivas, entre os dois discursos.

8 - O *Diálogo Sobre os Dois Principais Sistemas do Mundo* transforma-se a certa altura numa bandeira ou numa apologia da chamada Transdisciplinaridade. É o culminar do diálogo entre os três personagens (D. Quixote, Sancho e Simplício) que, depois de muito penarem em desencontros e desentendimentos, finalmente encontram a calma do consenso graças às virtudes miraculosas da dita transdisciplinaridade. Há muito que sociólogos, filósofos, homens de ciência pensam e escrevem sobre o estatuto da ciência no mundo contemporâneo, sobre os modos de produção do conhecimento científico, sobre a relação entre a ciência e o poder, sobre a relação entre a ciência e a filosofia, sobre a unidade (perdida?) do conhecimento. Muitos destes problemas têm conotações políticas óbvias. Parece-me ingénua afirmar, cito, que *razão não há para duvidar da excelência dos seus* (da Ciência e da Tecnologia) *objectivos em mãos sábias e honestas*. A concepção subjacente é a de que a ciência é intrinsecamente boa, havendo no entanto espíritos malévolos, mal intencionados, que lhe trazem mácula fazendo dela uma má utilização. Desta forma se transforma em problema moral um problema que é, fundamentalmente, um problema político. A ciência em si é uma abstracção. Do ponto de vista sociológico aquilo que tem realidade é um sistema no qual a ciência se produz e se aplica, conjunto de instituições financiadas pelo poder político, dotadas de uma estrutura hierárquica ela própria concebida e reproduzida pelo poder político, funcionando de acordo com regras e rituais próprios. Não me parece possível entender

o papel da ciência no mundo de hoje sem uma análise do sistema científico no seu conjunto e nos seus diversos aspectos. A Transdisciplinaridade? Diz-se não ser ela uma nova disciplina (ela pára para além das diferentes disciplinas) mas antes uma atitude nova, um novo olhar vocacionado para ressuscitar ideais e saudosas utopias que ajudarão a fazer o Mundo melhor... Não chega! De boas intenções está o Mundo cheio... Acredito no valor da Utopia, mas não na Transdisciplinaridade. Muito já foi dito e escrito sobre as clivagens e separações geradas ou acentuadas pelo acelerado desenvolvimento científico e tecnológico deste século. Houve quem encontrasse na filosofia contemporânea a vocação de uma ciência das ciências com a missão de unificar o conhecimento, articular metodologias e arbitrar os excessos da especialização. Não faltam análises, formulações e propostas. Mas não vejo que a transdisciplinaridade acrescente novidade ou riqueza ao que já existe. A Transdisciplinaridade será mais um conceito em moda, isto é uma nova mercadoria com boa cotação em certos mercados intelectuais restritos. Os transdisciplinares são os membros de uma nova pequena seita, felizmente pacífica. Mas não vejo nos transdisciplinares estofo crítico e filosófico para nos abrir novos caminhos para o futuro.

9 - Para finalizar, retomo o que dizia no início: a leitura deste livro é uma actividade lúdica agradável para leitores com formação científica muito diversificada. A obra é, pela sua natureza, exemplar raro no universo da nossa literatura e abre uma via promissora. O exercício intelectual através do qual a autora pôs de pé esta construção literária é um exercício original e fecundo. O *Diálogo Sobre os Dois Principais Sistemas do Mundo* já faz parte do nosso património literário e creio que terá aí influências frutificadoras.

Joaquim José Moura Ramos,
Departamento de Engenharia Química,
Instituto Superior Técnico

A. HANNA



A1. Medidor Portátil para Análise da Água: Mede Turvação, pH, Cloro, Bromo, Ferro, Iodo e Ácido Cianúrico

Na vasta gama de produtos Hanna Instruments, encontra-se este medidor portátil para análise da água, especialmente vocacionado para águas de abastecimento público, capaz de medir os parâmetros mais importantes de uma forma rápida e eficaz.

Efectuar medições no terreno - Turvação, pH, Cloro Livre e Total, Bromo, Iodo, Ferro e Ácido Cianúrico - com resultados equivalentes aos obtidos no laboratório e em poucos segundos, com o C102 passou a ser uma tarefa simples.

Para efectuar medições de turvação, o operador pode seleccionar o factor de calibração pré-programado calibrando assim o instrumento com as amostras e medindo a sua concentração ou absorvância relativa.

A memória do C102 permite armazenar até 25 valores de amostras medidas, juntamente com a hora e a data. A presença do "relógio" interno permite recuperar em qualquer momento os dados da última calibração, em conformidade com as normas GLP, garantindo o bom desempenho do instrumento e confiança nos resultados.

A alta tecnologia presente no C102 tornou possível a realização de um instrumento verdadeiramente portátil, com uma relação preço/qualidade insuperável e altamente competitiva.



A2. HI 964400 Medidor de Oxigénio Dissolvido de Bancada

Actualmente, efectuar medições com alto grau de precisão e registar dados, são duas exigências

fundamentais nos laboratórios. A resposta a estas exigências é o novo instrumento da Hanna, o HI 964400: um medidor de oxigénio dissolvido, de bancada, com microprocessador, registo de dados e interface RS232C. Com o HI 964400 as medições são directas, em ppm ou em %, o mostrador é largo (o que facilita a leitura), a calibração é automática para o oxigénio dissolvido e a temperatura (demorando apenas alguns segundos) e o instrumento reconhece automaticamente o valor de calibração.

O HI 964400 tem capacidade para registar até 8000 amostras divididas em 99 lotes e ainda a possibilidade de transferir dados para um computador através do interface RS232C.

Este instrumento está em conformidade com as directivas CE, o que garante maior segurança para o utilizador e maior precisão nas leituras efectuadas. O HI 964400 é sem dúvida uma boa escolha para qualquer laboratório que necessite de controlar oxigénio dissolvido.



A3. C100 - O instrumento ideal para laboratório

O C100 da Hanna Instruments, é um dos instrumentos mais versáteis no mercado, medindo até 36 dos parâmetros mais importantes para determinação da qualidade da água. Como outros instrumentos desta série, o C100 funciona durante horas com uma pilha comum de 9V. Para além disto pode funcionar continuamente com voltagem de 12-20 VDC. Este instrumento é fácil de utilizar: no painel frontal estão indicados todos os parâmetros por ordem numérica e o mostrador indica essa numeração como referência durante o teste, o que facilita o processo. Considerando que o C100 mede várias dezenas de parâmetros e que pode ser calibrado em poucos segundos, o seu preço é bastante acessível.

A4. HI 95201/02 Termómetro de alta Resolução com Impressora e gama de -200 a +850 °C

A Hanna Instruments desenvolveu o HI 95201, termómetro com um canal ou o HI 95202 com dois canais, para satisfazer a necessidade crescente de efectuar medições de



temperatura e imprimir dados nas gamas mais altas sem comprometer a resolução.

Estes termómetros possuem uma resolução de 0.1 °C na gama de 200.0 a 850.0 °C, e ainda impressora incorporada para imprimir os dados instantaneamente ou em intervalos de tempo. Isto significa que o instrumento pode imprimir as leituras sem necessidade de supervisão por parte do utilizador.

A5. pHel - A vantagem de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional

A maior parte dos problemas dos medidores de bolso são causados pelo facto dos eléctrodos serem pequenos e limitados em termos de desempenho. Por este motivo a Hanna Instruments introduziu no mercado o pHel!

Trata-se de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional de dupla junção, o qual permite efectuar medições precisas com leituras estáveis, facilmente visualizadas no mostrador.

De salientar o modelo pHel1 com corpo em vidro, resistente a temperaturas até 80°C e pressão até 3 bar. Disponível também o modelo com corpo plástico (pHel), resistente a temperaturas até 70°C e pressão até 1.5 bar.



A6. HI 931002 Simulador, amperómetro e Calibrador versátil de 4-20mA, em um instrumento

O HI 931002 da Hanna Instruments é um simulador portátil com capacidade para controlar e ajustar 4-20 mA em qualquer medidor de processo com ou sem gerador de voltagem.

O HI 931002 pode medir a corrente que entra, fornecer alimentação e simular uma saída de 4-20mA para calibrar o seu instrumento de processo. O

mostrador largo visualiza com claridade as leituras. O utilizador pode seleccionar entre a função de medição e a função de execução através do botão situado no painel frontal, e através de dois discos pode ajustar a corrente.

B. LABOCONTROLE

B1. IKA - Catálogo 98/99

O novo catálogo IKA encontra-se disponível.

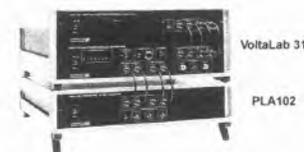
Contém informações sobre 18 grupos de produtos:

agistadores magnéticos, placas de aquecimento, agitadores mecânicos, homogenizadores, moínhos, etc.

Inclui fotocópias, texto, especificações e preços.

Peça-nos o catálogo.

C. LABORTEQUE



C1. Novo sistema para estudos Electroquímicos, RADIOMETER

A Radiometer Analytical acrescentou a sua gama Voltalab com o novo sistema Voltalab 31. Concebido para análise Electroquímica, combina a capacidade de um potenciostato 100 V / 1 A com a flexibilidade do software em ambiente Windows'.

As técnicas disponíveis incluem Pausa, Potencial de circuito aberto, Cronoamperometria, Cronopotenciometria, Voltamétricas, Técnicas de Impulsos, F.A.S.T. e Técnicas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica. Para total flexibilidade estas técnicas podem ser acopladas em blocos, formando unidades de repetição.

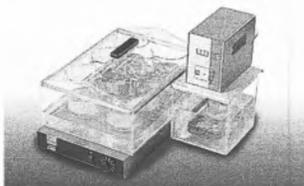
O sistema permite ainda a compensação da queda Óhmica por feed-back positivo, com determinação automática ou manual.



C2. Novas Centrífugas Centurion

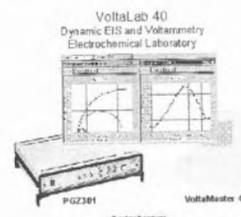
A Centurion Scientific, introduziu nas suas centrífugas a nova tecnologia dos motores de indução, caracterizados por necessitarem de reduzida assistência. Deste

modo, é possível reduzir custos de manutenção, mantendo uma elevada qualidade. A gama é agora composta por centrífugas desde 6 000 a 14 000 rpm, com rotores angulares e basculantes com capacidade para tubos desde 0,4 ml a 100 ml. Estão também disponíveis modelos com refrigeração desde -4 a 40° C



C3. Sistema para digestões enzimáticas, Velp Scientifica

O sistema é composto por agitador magnético Multistirrer, tanque para água em acrílico transparente e termostato de precisão. Permite a digestão simultânea de 6 frascos de 400 ml, sendo a velocidade de agitação regulável de 50 a 850 rpm. A temperatura pode ser controlada desde a ambiente até 60° C.



C4. A Radiometer apresenta o novo sistema Voltalab 40. ...a imaginação é o limite...

Sistema integrado, que permite, sem necessidades de abertura do circuito ou mudança de software, a combinação das técnicas de Impedância Electroquímica com as de Voltametria, tornando-se um equipamento fundamental para estudos de corrosão, cinéticos, estados transientes, superfícies, etc. Oferece a possibilidade de realizar experiências em Impedância desde 100 kHz a 1 mHz, em conjunto com as técnicas DC convencionais, permitindo varrimentos até 10 V/s, com uma resolução temporal de 1 ms. Um input A/D sincronizado com a aquisição de corrente e potencial, permite correlacionar valores externos com os dados electroquímicos (p. ex., fotoelectroquímica). O software multifunções, em ambiente Windows foi concebido de forma a facilitar a sua utilização e inclui técnicas fundamentais, tais como Pausa, OCP, Cronopotenciometria e Cronoamperometria, Voltametria Linear e Cíclica e Espectroscopia de Impedância Potenciostática. Nas

técnicas avançadas tem-se, Resistência de Polarização, Corrosão Galvânica e Voltametria Estacionária.

É ainda de referir, como inovação, que este é o primeiro sistema a permitir a compensação da Queda Ohmica através da Impedância Electroquímica.

D. SOQUÍMICA

D1. Soquilab

Soquilab - Laboratório Metrológico e de Ensaios, dedicado ao apoio a laboratórios de análises químicas, é acreditado pelo IPQ de acordo com a norma NP EN 45001 desde Setembro de 1993.

O seu âmbito, na área de **calibração**, abrange os seguintes grupos de equipamentos:

- Equipamento de pesagem.
- Espectrofotómetros (UV-VIS e de Absorção Atómica).

- Titulares, Buretas Automáticas, Medidores de pH e de Conductividade.

O seu âmbito, na área de **ensaio**s de características, abrange os seguintes grupos de equipamento:

- Espectrofotómetros (UV-VIS, Absorção atómica e Infravermelhos).

- Cromatógrafos gasosos.

D2. Heidolph Elektro ISO 9001

Agitadores de Movimento Orbital.

Agitadores de Movimento circular e de vai-vem.

Agitadores Magnéticos com e sem aquecimento.

Placas de Aquecimento.

Evaporadores rotativos.

Bombas peristálticas.

D3. Thermo Environmental Instrumentos

Equipamentos para monitorização, em tempo real, da qualidade do ar:

- Analisadores para Ar Ambiente e Gases de Emissão

- Óxido de Azoto (NO_x)

- Dióxido de Enxofre (SO₂)

- Monóxido de Carbono (CO)

- Dióxido de Carbono (CO₂)

- Ozono (O₃)

- Gás Sulfídrico (H₂S)

- Amónia

- Sistemas combinados.

D4. Grant - ISO 9002

Fabricante de equipamento de temperatura controlada para laboratório, data loggers, registadores e monitorização ambiental para aplicações industriais e investigação.

Banhos de água universais; banhos de ebulição; banhos com agitação, banhos de alta precisão com bomba de circulação, sistemas de arrefecimento, termostatos de imersão, circulado-

PARA INFORMAÇÕES MAIS DETALHADAS SOBRE OS NOVOS PRODUTOS RECORTE AS FICHAS QUE LHE INTERESSAREM E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA

HANNA INSTRUMENTS

Árvore Industrial, lote 10, Lugar de Varziela, 4480 VILA DO CONDE
Tels. (02) 637184 – Fax (02) 637185

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

A.1

A.2

A.3

A.4

A.5

A.6

LABOCONTROLE

Equipamentos Científicos e de Laboratório, Lda.

Largo Prof. Fernando Fonseca, 5 B - 2795 LINDA-A-VELHA

Tel: 01 4143148-4151429-4197945 - Fax: 01 4151430

E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

B.1

LABORTEQUE

Comércio de Equipamentos Laboratoriais, Lda.

Rua das Chagas 20 1º E, 1200 Lisboa

Tel: 01 3421758, Fax: 01 3423185

E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

C.1

C.2

C.3

C.4

SOQUÍMICA

Soc. de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 - 1500 LISBOA

Tel. (01) 716 51 60 – Fax (01) 7716 51 69

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

D.1

D.2

D.3

D.4

D.5

STV

Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda.

Casal da Serra, lote 103 – loja Esq. - 2625 PÓVOA STA. IRIA

Tel. (01) 956 30 07 – Fax (01) 956 29 97

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

E.1

E.2

E.3

E.4

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

res, blocos de aquecimento, banhos de ultrasons e banhos para calibração.

D5. Brookfield ISO 9002
 VISCOSÍMETROS
 E REÓMETROS

Viscosímetros analógicos e digitais para baixas, média e alta viscosidades.
 VISCOSÍMETROS CONE/PLATE CAP1000 - Cone plate com velocidade fixa 750 RPM 50 HZ.

E. STV

E1. Liofilizadores

A **E-C Apparatus** apresenta a linha "Modulyo" com três unidades básicas e capacidades desde alguns microlitros até 20 litros. Cada uma destas unidades pode ser usada com uma vasta gama de acessórios e manifolds de acordo com as diferentes aplicações de liofilização. Como vantagem destas unidades importa referir a sua construção robusta e de elevada qualidade. Todas as partes em contacto com os vapores são em aço inoxidável, com uma elevada eficiência de condensação, devido à grande superfície de condensação relativamente à capacidade de gelo.



E2. Micromodulyo™

Unidade compacta de baixo custo e pequenas dimensões mas, podendo efectuar os métodos comuns de liofilização com grande "performance" até -50°C. Possui válvula de dreno. Pode ser usado com uma trapa fria.



E3. Modulyo™

Ideal para trabalho médio de bancada. Apresenta capacidade de gelo até 5 litros e potência de

refrigeração 1/3 hp atingindo os -55°C. Vem equipado com medidor de vácuo, indicador de temperatura e válvula de dreno. Pode funcionar como condensador ou como uma trapa de solventes.

A unidade MODULYO está concebida para liofilização de preparações biológicas e farmacêuticas mas pode ser usada em outras aplicações de vácuo tais como evaporação (sublimação) e destilação.



E4. Supermodulyo™

Unidade compacta de alta capacidade de condensação, com capacidade de gelo até 20 litros. A potência de refrigeração do sistema é de 3/4 hp e a temperatura atinge os -55°C. Limpeza e acesso do condensador na horizontal, sendo visível a formação de gelo. Está equipado com manípulo de remoção de gelo. Possui sistema de descongelação automática através de gás quente. É fornecido com bomba de alto vácuo integrada no equipamento, e cuja capacidade é de 12m³ h⁻¹. Também pode ser usado como condensador ou como uma trapa fria de elevada capacidade.

O Supermodulyo cobre uma vasta gama de aplicações. Desde unidades multi-usos num laboratório central, até pequenas instalações industriais piloto. Para aumento da sua capacidade pode ser montada uma cabine na unidade base. A bomba de vácuo inclui o filtro de vapores de óleo e o Kit de retorno de óleo. A porta frontal permite fácil acesso tanto aos drenos, como à bomba e à válvula de admissão de ar, permitindo facilmente ver o nível de óleo e actuar no lastro da bomba de vácuo. A indicação do vácuo é feita através de uma Pirani. A indicação da temperatura é feita através de um termopar.



PROGRAMAS DE COMPUTADOR PARA O ENSINO DAS CIÊNCIAS



Alguns programas estão ainda disponíveis em disquete com o respectivo manual:

- | | |
|---|--|
| 6. FQ - FOLHA DE CÁLCULO
Programas em "Excel" | 15. ZERO 2.0
Concepção e correcção de testes (multidisciplinar) |
| 8. FRACTAIS
Um mundo de imagens matemáticas | 16. TESTA FQ 8/9
800 perguntas de Físico-Químicas
(8º e 9º anos) para testes |
| 9. ELECTRÃO
Meça a carga do electrão | 17. ÂNGULOS
Trigonometria no computador |
| 11. TABELA PERIÓDICA
Tudo sobre elementos | 18. RLC
Circuitos de corrente alternada |
| 13. JOGO DAS COISAS
Jogos de fazer pensar (multidisciplinar) | 19. Testa FQ 10/11
600 perguntas de Físico-Químicas (10º e 11º anos) |
| 14. EUROCHEM
Elementos químicos na Europa | 20. TESTA Q 12
450 perguntas de Químicas (12º ano) |

Próximos lançamentos:

TESTA F 12;
ROTSOFT (Roteiros para software educativo)
TABELA PERIÓDICA 3.0 (edição Português - Inglês)

Novidades:

- 21. LECHAT 2.1
- 22. JOGO DAS COISAS 2.0

Para solicitar o CD-ROM ou algum destes programas preencha o destacável e envie para:
Sociedade Portuguesa de Física, Softciências, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, 3000 COIMBRA

Colocar uma cruz nos programas pretendidos

Nome do Programa	Preço	Preço*
<input type="radio"/> OMNICIÊNCIA 98	3500	3000
<input type="radio"/> OMNICIÊNCIA 97	1500	1000
<input type="radio"/> 6. FQ - Folha de cálculo	1500	1000
<input type="radio"/> 8. Fractais	1500	1000
<input type="radio"/> 9. Milikan	1500	1000
<input type="radio"/> 11. Tabela Periódica	1500	1000
<input type="radio"/> 13. Jogo das coisas	1500	1000

Nome do Programa	Preço	Preço*
<input type="radio"/> 14. Eurochem	1500	1000
<input type="radio"/> 15. Zero 2.0	1500	1000
<input type="radio"/> 16. Testa FQ / 8-9**	2000	1500
<input type="radio"/> 17. Ângulos	1500	1000
<input type="radio"/> 18. RLC	1500	1000
<input type="radio"/> 19. Testa FQ / 10-11 **	2000	1500
<input type="radio"/> 20. Testa Q 12**	2000	1500
<input type="radio"/> 21. LeChat 2.1	1500	1000
<input type="radio"/> 22. Jogo das Coisas 2.0	1500	1000

* Sócios SPF, SPQ e SPM.

** Inclui testes que podem ser policopiados.

Envio cheque / vale de correio / requisição n.º _____, relativo ao pagamento de _____ programas e _____ CD-ROM, conforme o quadro.

Remeter para SOFTCIÊNCIAS, SPF, Departamento de Física da Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra.

Sodium and Potassium Hydroxide High Purity Pellets

EKA PELLETS

EKA CHEMICALS


AKZO NOBEL

Agentes exclusivos:

SOCIEDADE IMBRASEX LDA, Calçada do Carmo, N° 6 – 4° Dto., 1200 LISBOA

Telefone: 342.06.58/342.48.61 • Telefax: 346.48.50