boletim

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

ISSN 0870-1180

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

CORPOS GERENTES

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

Conselho Fiscal

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

Mesa da Assembleia Geral

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

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

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

Direcção da Delegação Regional

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

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

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:
RAQUEL GONÇALVES (FCL)

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

Redacção e Administração
Sociedade Portuguesa de Química
Av. da República, 37 - 4.°
1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

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

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Informações, actualidade
Filomena Martins (FCL)

Educação em Química
Elisa Maia (FCL)
Isabel Pinheiro Martins (Univ. Aveiro)

Química e Indústria
António Gonçalves da Silva (SONADEL)
João Moura Bordado (HOECHST)

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

Segurança nos Laboratórios
Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Saúde
Eduarda Rosa (FFL)

Computadores em Química
Fernando Fernandes (FCL)
Filomena Freitas (FCL)

História da Química
António Amorim Costa (Univ. Coimbra)

Congressos e Conferências
Maria Regina Tavares (LNETI)

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

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

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química
N.º 35 (Série II) • Março de 1989

SUMÁRIO

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

BIBLIOTECA DE PROGRAMAS

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

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

PROGRAMAS DISPONÍVEIS:

1 — Simulação de uma Curva de Titulação
Ácido Fraco — Base Forte
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1985, **22**, 67)

2 — Determinação Computacional da Temperatura Crítica Superior de Solução de uma Mistura Líquida Binária
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1988, **34**, 19)

3 — Determinação Computacional de Funções Termodinâmicas de Activação a partir da Equação de Everett e Wynne-Jones
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1988, **34**, 19)

4 — Um Programa de Cálculo do Modelo de Hückel em Microcomputador
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1986, **33**, 26; dispomos de versões para os micros Apple IIe e Apple IIc e encontra-se já em preparação uma versão destinada a ser utilizada com MS-DOS)

Informações, actualidade *

Pensar Devagar Gasta Mais

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

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

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

Adaptado de "Science et Vie", Dez. 1988

Computadores: os Bugs, os Troianos e os Vírus

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

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

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

Dado que nem sempre se torna possível recuperar um disco recorrendo a utilitários destinados a esse fim, uma das defesas será, neste caso, a utilização de *software* cuja origem seja conhecida e de confiança, embora a melhor defesa seja, ainda, um bom sistema de cópias de segurança.

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

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

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

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

---

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

Um dos problemas dos vírus é o de os fazermos correr sem o querermos, não sendo, por isso fácil evitá-los, o que nos leva a que fiquemos à sua mercê.
Tal como o anti-vírus biológico, o anti-vírus computacional deve ser específico.
Um TROIANO ou um VÍRUS podem não actuar imediatamente — podem esperar por um data, por um certo número de ficheiros ou por qualquer outro detonador. Assim, os nossos dados podem ser corrompidos ligeira, insidiosa e progressivamente, de tal modo que quando damos conta já todas as cópias de segurança foram infectadas.
Já existem empresas que comercializam produtos destinados a detectar e combater os vírus, por vezes, diga-se, sem grande sucesso.

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

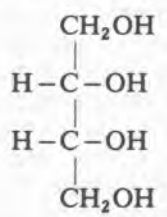
RMN: Extensível aos Sólidos

Dos métodos de análise de que dispõe o químico, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ocupa hoje um lugar privilegiado.
Até agora o método era aplicável com boa resolução a amostras líquidas e apenas em certos casos a sólidos. Tornava-se pois desejável poder aplicar a espectroscopia de RMN directamente sobre sólidos já que na sua solubilização perde-se frequentemente uma boa parte da informação sobre a organização molecular do material.
É neste contexto que se inserem os trabalhos efectuados simultaneamente em Saclay e na Universidade de Berkeley (A. Lelor e col.; A. Samoson e col.; Chem. Phys. Lett. — em public.).
Um sinal de RMN é obtido colocando a amostra sob acção dum campo magnético e está dependente da orientação das moléculas da amostra em relação à direcção do campo. Num líquido, os movimentos moleculares desordenados anulam estes efeitos ditos de anisotropia. Nos sólidos onde as orientações moleculares estão "congeladas", a sobreposição dos sinais criados traduz-se por uma perda considerável de resolução, que é neste caso cerca de dez mil vezes menor. Nos últimos 15 anos, os investigadores têm-se esforçado por "reconstituir" nos sólidos um movimento análogo ao das moléculas de um líquido, imprimindo-lhes um movimento de rotação. Como as velocidades necessárias são muito elevadas — cerca de 300 000 rotações por min — não se realizava esta rotação, a não ser sobre um eixo fixo, o que não reproduzia a agitação aleatória desejada, nem suprimia os efeitos de anisotropia excepto para uma classe de núcleos (de spin igual a 1/2 como o hidrogénio ou o carbono).
Os trabalhos agora efectuados pelas duas equipas, francesa e americana, mostraram justamente que a anisotropia de outros tipos de núcleos pode ser eliminada com a ajuda de um movimento suplementar. Desta feita, o eixo de rotação deixa de ser fixo: em Scalay o eixo oscila entre duas posições extremas enquanto que em Berkeley ele descreve um cone. A equipa de Berkeley já registou um primeiro espectro de alta resolução para um sal de sódio no estado sólido.
Não é demais referir que estes trabalhos vêm enriquecer o conhecimento do físico e do químico sobre materiais tão variados como o vidro, as cerâmicas ou os semi-condutores, cujos comportamentos e *performances* dependem da sua estrutura molecular.

Adaptado de "La Recherche", Jan. 1989

Erythritol: Baixo Valor Calórico

O erythritol (1) é um adoçante que se encontra em frutos e alimentos fermentados tais como vinho e molho de soja. Possui 75% da doçura do açúcar mas não tem calorias; é também resistente ao calor, menos higroscópico que o açúcar e não provoca cárie dentária ou diarreia. O erythritol é conhecido desde 1874 mas ainda não foi industrializado com sucesso.
Japoneses que trabalham na Companhia de Química Nikken em Tóquio encontraram, recentemente, um processo de fermentação à escala industrial que pode ser usado de modo contínuo, ou não, originando rendimentos de 43% a 52% de erythritol a partir de glucose. Aqueles investigadores recolheram microorganismos de diversas origens com vista à produção de erythritol. As melhores espécies encontradas foram as *aureobasidium*, mas estes micróbios levam, também, à formação de espuma no meio de cultura e são intolerantes à glucose. Para ultrapassarem estes inconvenientes, utilizaram radiação gama e ultravioleta juntamente com outros mutagenes de modo a produzir espécies mutantes com as propriedades adequadas. Podem ser utilizadas soluções saturadas de glucose e só se formam pequenas quantidades de produtos secundários.



(1)

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

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

Momentos Magnéticos

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

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

Os Quadros de Maggie

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

Adaptado de "Science", **242**, 28, Out. 1988

NeXT: Uma Nova Forma de Programação

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

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

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

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

Este tipo de situação tem o mérito de uma certa eficiência pois o trabalhador pode ser eventualmente treinado para executar a tarefa sem qualquer movimento supérfluo, mas é também extremamente doloroso dado que basta cometer um erro na descrição de um dos passos a executar — o que acontece com facilidade — e a máquina começará, obedientemente, a debitar aos seus clientes contas de 0$00 ou outra quantia igualmente disparatada.

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

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

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

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

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

Conversa entre Vegetais

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

Existiria algum tipo de comunicação?

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

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

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

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

Adaptado de "Science et Vie", Dez. 1988

Ressurgimento da Importância dos Hidratos de Carbono

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Catálise Supramolecular

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

A síntese molecular ocupa hoje um lugar dominante na ciência química, pois mais de 90% dos componentes existentes são sintéticos. Nos processos «clássicos» a síntese obtém-se normalmente misturando dois compostos capazes de reagir simultaneamente em solução homogénea, mas o produto desejado não é o único a ser produzido. Formam-se simultaneamente outros compostos indesejáveis — produtos secundários — que contaminam o produto esperado.

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

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

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

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

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

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

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

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

Adaptado de "La Recherche", Jan. 89

Instrumentação: uma Forma de Diálogo

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

bricante e os investigadores/utilizadores de material científico no campo das técnicas separativas.
Os temas abordados foram: Ultracentrifugação, Cromatografia líquida iónica e Electroforese.
As três técnicas citadas, frequentemente complementares, permitem agora optimizar a separação de substâncias, de células, isolar conjuntos de moléculas, servindo campos tão vastos como os da biologia, saúde, bioquímica e química.
Refira-se que as últimas investigações sobre o SIDA — na Universidade da Califórnia —, recorreram precisamente à ultracentrifugação. Nos primeiros dias de Fevereiro foi apresentada neste campo uma novidade: um Ultracentrifugador (RC-28S) com a originalidade de se situar entre as duas «grandes velocidades», com a vantagem de por um preço menor, o utilizador poder efectuar tanto uma ultra centrifugação como uma centrifugação a mais baixa velocidade. O novo aparelho apresenta ainda outras qualidades: não tem necessidade de programação, faz vácuo e a escolha da velocidade e da aceleração faz-se automaticamente.
A elecroforese tem sido usada recentemente no domínio da biologia e da bioquímica para separar cromossomas. Outra das recentes distribuições da PROLABO foi um gerador de corrente por campo pulsado equipado com microprocessador com inversor de polaridade integrada (GENE TIC/BIOCENT).
Quanto à cromatografia líquida, é uma técnica de importância crucial no estudo de águas e é usada particularmente nos domínios da farmacologia e da agro-alimentar.
A instrumentação é hoje alta tecnologia, mas é também razão para novos contactos entre as várias instituições de investigação científica e as jornadas referidas estão aí para o provar.

Mais uma Família de Supercondutores

Robet Cava, Bertram Batlogg e col. (Nature, 17 Nov. 1988), investigadores dos laboratórios AT & TBell, descobriram outra família de supercondutores a temperatura elevada. Trata-se de um grupo de compostos de óxido de cobre que se tornam supercondutores a temperaturas da ordem dos 68 K, cujas estruturas cristalinas são semelhantes às de supercondutores de alta temperatura já conhecidos.
Embora as temperaturas críticas destes materiais não atinjam novos recordes, os compostos em questão constituem nova evidência para quem defende que as camadas piramidais duplas de átomos de cobre e oxigénio desenham um papel crucial na supercondutividade a altas temperaturas. No caso destas substâncias aparecem duas camadas piramidais de óxido de chumbo de cada lado do plano de óxido de cobre, que aceitam electrões das camadas piramidais Cu-O criando «buracos» nas camadas mais externas. Estes «buracos» parecem necessários para criar supercondutividade nas camadas de Cu-O.
A nova família de supercondutores apresenta a fórmula química $Pb_2Sr_2A\ Cu_3O_{8+y}$, onde A pode ser uma das terrras raras, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, e Lu ou uma mistura de um destes elementos com Sr ou Ca. A temperatura mais alta atingida por estes investigadores foi obtida para a espécie $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$.

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

A Química ao Serviço da Aventura

Como sobreviver a 3000 m de altitude, com temperaturas até −70°C e velocidades do vento até 200 km/h? Os tiroleses Robert Peroni e Bartl Waldner começaram a 24 de Dezembro de 1988 a travessia da maior ilha do mundo — a Gronelância — proeza nunca até aqui tentada em pleno Inverno. Durante os cerca de dois meses que durará a expedição estes exploradores não terão qualquer contacto com o mundo.
Para enfrentarem as condições adversas do planalto glacial desenvolveram, em conjunto com a BAYER, material apropriado com destaque para: botas de esquiar de um elastómero de poliuretano que mantém a flexibilidade do material às temperaturas árcticas; uma máscara respiratória em borracha de silicone com vários tubos postos em comunicação com o lado interior do vestuário pelos quais respirarão o ar aquecido pelo corpo e enriquecido com humidade (refira-se, a propósito, que as vias respiratórias são danificadas a uma temperatura de −55°C); roupa interior de uma fibra têxtil especial que absorve rapidamente o suor desviando-o da superfície do corpo de modo a que a pele permaneça seca. A humidade assim gerada é armazenada no lado exterior da roupa e conduzida para o ar de respiração através do sistema de tubos de silicone criando-se, assim, um microclima agradável no vestuário que funciona como uma célula climática aderente ao corpo.

Introduzindo Organismos Novos ou Geneticamente Modificados no Meio Ambiente

A alteração genética é um fenómeno biológico fundamental e o processo básico da evolução. Desenvolvimentos metodológicos recentes tais como avanços nas aplicações das técnicas de recombinação de DNA (rDNA), têm permitido enfrentar uma grande variedade de necessidades humanas prementes incluindo problemas ambientais.
Qualquer intervenção humana no ambiente acarreta um certo factor de risco que tem que ser ponderado face aos benefícios que daí poderão advir e aos riscos que podem resultar de uma não acção.
A introdução ambiental de qualquer organismo, modificado ou não, deve ser realizada numa perspectiva ecológica de modo a slavaguardar o ambiente e a saúde humana sem desencorajar a inovação. E já há alguma experiência neste campo; basta pensar nas vacinas, nas variedades agrícolas e no controlo biológico que constituem uma base para o desenvolvimento racional de protecções.
Há todavia, vários pontos a esclarecer no que diz respeito a questões de sistemática, estrutura comunitária, factores governadores da sobrevivência, crescimento e alastramento das populações de organismos introduzidos, bem como das técnicas para seguir todos estes aspectos.
Contudo, a nossa atenção não deve recair tanto sobre os métodos e técnicas usados para modificar os organismos mas sobre os produtos destas tecnologias e os usos que lhe serão dados.
O tamanho, a escala geográfica e a frequência da introdução do organismo são alguns dos factores im-

portantes para determinar se uma introdução particular será estabelecida ou espalhada e testes em pequena escala envolvem, em princípio, riscos menores e mais facilmente controláveis que aplicações em grande escala, por sua vez também nem sempre todas problemáticas.
Aliás deve-se reter que o maior impacto na biosfera é causado pela actividade humana. Desflorestação, uso de antibióticos, vacinas, herbicidas, pesticidas, introdução de um tipo único de organismos na agricultura, todos eles levam a uma perda de diversidade genética e consequentemente a uma degradação ambiental, a uma perda de estabilidade, ao rareamento de fontes biológicas e, em última análise, ameaçam a sobrevivência humana.
Para avaliar o factor de risco é fulcral conhecer-se as propriedades do organismo introduzido e o seu ambiente alvo. É além disso importante evitar generalizações desenvolvidas para alguns grupos de organismos, uma vez que as características genéticas e demográficas, os mecanismos de dispersão e reprodução e as posições tróficas são diferentes em cada caso.
É por tudo isto fundamental que haja a maior cooperação internacional possível e que a partilha de informação seja suportada por todos os países. Qualquer desenvolvimento na capacidade humana para modificar o ambiente implica que o façamos de uma forma responsável dando particular ênfase à manutenção da diversidade biológica.

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

Um Banco de Ensaio para a Ciência e a Tecnologia

O Centro de Investigação Thomas J. Watson disporá, em breve, de três supercomputadores IBM 3090-600E, com processadores vectoriais, interligados por redes de comunicação óptica ultra-rápida, e um laboratório de visualização de imagens. A instalação de outros supercomputadores está, também, prevista para o Centro de Investigação de Almaden (Califórnia) e para o Laboratório de Pesquisas de Zurique.
Combinando a capacidade dos supercomputadores e o avançado *software* existente, o laboratório de visualização de imagens oferecerá aos cientistas técnicas de animação de gráficos extremamente evoluídas, como por exemplo, a apresentação em *écran*, em tempo real, das imagens pormenorizadas de átomos produzidos pelo microscópio de efeito de túnel.
Outras simulações de imagens, tais como as de electrões movendo-se através de semi-condutores, serão efectuadas em poucas horas em vez dos dias de cálculo anteriormente necessários com os computadores usuais. Tornar-se-á possível, pela extraordinária capacidade de cálculo, o desenvolvimento de novos programas de pesquisa em vários campos, nomeadamente, no da Química (Centro de Investigação de Almaden) e, no da Matemática (Centro Watson).

Adaptado de "Revista IBM", **12**, 1988

Sofrendo pela Arte

Milling Pederson e Henrik Permin do hospital universitário de Copenhague, realizaram um trabalho que lhes permitiu relacionar o tipo de tintas utilizadas nas pinturas dos quatro pintores Rubens, Renoir, Dufy e Klee e, de oito «brancos» — pintores contemporâneos sãos — com o aparecimento de doenças reumáticas nos primeiros.
De acordo com um artigo daqueles investigadores, em The Lancet (4 de Junho de 1988), as doenças de tipo reumático desenvolvidas pelos quatro pintores teriam sido provocadas pelos metais pesados tóxicos encontrados, especialmente, nos pigmentos de cor viva (mercúrio, cádmio, chumbo, cobalto, antimónio, etc.) usados na época, e que foram muito mais utilizados do que cores térreas que contêm compostos inofensivos de ferro e carbono. Cada um dos quatro pintores foram, também, comparados com dois «brancos» da época a que pertenceram.
Na sua profissão, hoje em dia, os artistas não estão tão expostos, dado que os tubos de tinta trazem advertências sobre o seu manejo e, espera-se, vivem em melhores condições que os seus antecessores que, em muitos casos, viviam, cozinhavam e comiam nos seus estúdios. No entanto, os pintores contemporâneos, tal como todos nós corremos esse risco, no nosso quotidiano, como sublinham Petersen e Permin ao mencionar a contaminação dos alimentos e da água.

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

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

Aproveitando a presença em Lisboa em 1988 de participantes da reunião anual do Comité do Ensino da Química da IUPAC e de participantes da reunião especial com especialistas de Ciências convocados pela UNESCO, decorreu durante dois dias nas instalações da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa um Simpósio devotado ao tema Formação de Professores de Química/Ciências — desafios para um mundo em mudança.
A inscrição foi aberta a todos os interessados no tema e no programa que foi divulgado por meio de duas circulares em todas as escolas do ensino secundário e terciário. A presença neste Simpósio de especialistas/profissionais que há vários anos se dedicam de forma entusiástica a temas de Educação em Química levou a que os participantes se manifestassem comunicando o grande interesse e utilidade do mesmo. Ao lado das lições plenárias, seminários, oficinas de trabalho e mesa redonda por estes especialistas houve ainda a apresentação de pequenas comunicações orais e em painel por alguns professores que mais recentemente se iniciaram neste campo. Tirando também benefício dos momentos de encontro informal e social houve possibilidade de discussão alargada de pontos de interesse comum.

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

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

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

1. INTRODUÇÃO

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

(i) Os professores de Física e Química (bem como os das outras disciplinas), vêem-se confrontados com a *necessidade* de tomar decisões sobre o M.E. a adoptar. O processo de escolha dos manuais escolares tem sido objecto de alguns diplomas legislativos recentes sendo um dos mais polémicos, o Decreto-Lei n.º 108/86, de 31 de Maio, cuja ratificação foi recusada pela Resolução da Assembleia da República n.º 21/86, de 31 de Julho.
A Lei de Bases do Sistema Educativo (Lei n.º 46/86, de 14 de Outubro), no seu Artigo 41.º, n.º 2, define os manuais escolares como «recursos educativos privilegiados, a exigirem especial atenção» e no Artigo 44.º, alínea e) diz ser da responsabilidade da administração central, a «garantia da qualidade pedagógica e técnica dos vários meios didácticos, incluindo os manuais escolares».
O Decreto-Lei n.º 57/87, de 31 de Janeiro, fixa o prazo de vigência dos programas curriculares e as normas respeitantes ao processo de apreciação dos manuais escolares. Sobre o último aspecto estabelece este Decreto-Lei que «serão constituídas, no âmbito do Ministério da Educação e Cultura, comissões de apreciação dos manuais escolares, de âmbito nacional, para cada disciplina e para cada nível dos ensinos básico e secundário», as quais escolherão «até três manuais que, pelas suas qualidades científicas e pedagógicas, mereçam tal opção» (Artigo 3.º, n.º 1 e Artigo 4.º, n.º 1). «A aprovação dos manuais escolares para o ano lectivo de 1988-1989 far-se-á em regime experimental, apenas em casos expressamente estabelecidos por despacho ministerial» (Despacho Normativo n.º 23/87, de 31 de Janeiro).
No ano lectivo de 1987-1988, o processo de escolha dos manuais escolares processou-se de acordo com o Despacho 16/EBS/87, de 19 de Fevereiro, o qual estabelece no n.º 1 que, «a adopção dos manuais escolares será efectuada de acordo com critérios de natureza pedagógica-didáctica e científica, tendo em conta os conteúdos, comunicação e métodos».

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

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

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

b) Os estudos de índole essencialmente pragmática, dirigindo-se a questões educacionais mais de ordem prática relacionadas com a utilização que do M.E. podem fazer os professores e/ou os alunos, e onde se situam a elaboração de grelhas de análise (ver, por exemplo, Richaudeau, 1979).
Esta última é a problemática que nos preocupa no presente estudo.

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

[a] Departamento de Didáctica e Tecnologia Educativa, Universidade de Aveiro

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

2. FUNDAMENTAÇÃO DO INSTRUMENTO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

---

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

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

3. APRESENTAÇÃO DO INSTRUMENTO

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

3.1. Metodologia da construção

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

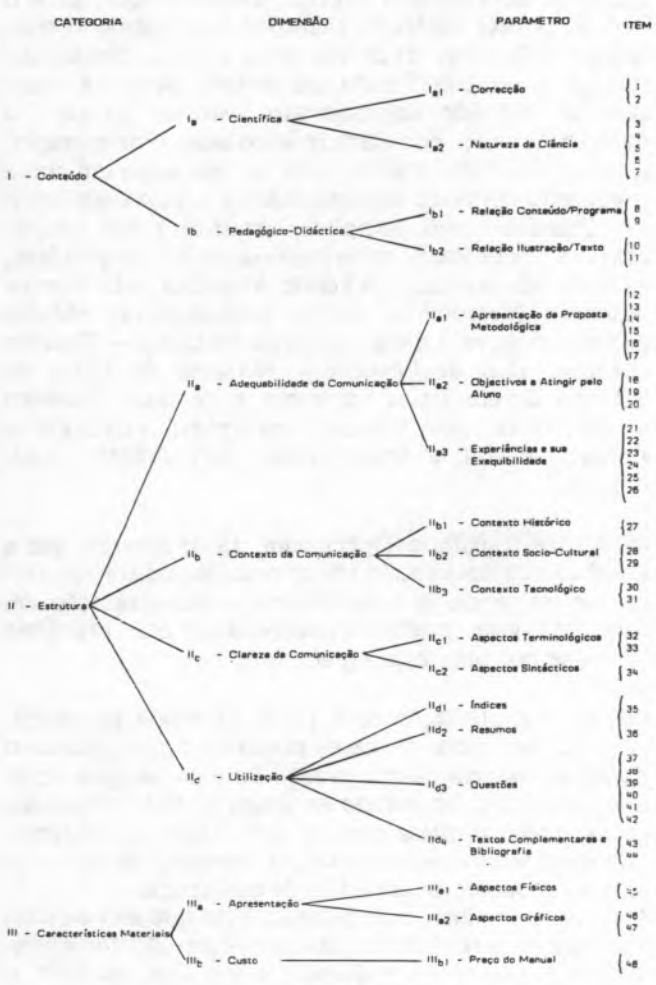


FIGURA 1
Níveis de análise

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

CATEGORIAS DE ANÁLISE

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

II — ESTRUTURA: os aspectos metodológicos da transmissão do conteúdo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III_b — *Custo*: o preço de capa

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Científica*

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

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Pedagógico-Didáctica*

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

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Adequabilidade da Comunicação*

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

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

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Contexto da Comunicação*

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

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

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Clareza da Comunicação*

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

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Utilização*

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

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

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

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Apresentação*

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

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

Parâmetros de análise para a dimensão *Custo*

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

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

3.2. Escala de avaliação

A escala de avaliação utilizada no instrumento de análise é uma escala de frequência de 6 graus.
Os critérios em que se baseou a sua escolha foram os seguintes.

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

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

(iii) Com a utilização de 6 graus na escala pretendeu-se abranger todos os casos possíveis contemplando o *nunca* a ausência da observação do item; *sempre* desde que o item seja observado ao longo de todo o manual; *quase nunca* e *quase sempre* significando a existência de excepções correspondentes. Os restantes graus representam situações intermédias de consecução.
Nos casos dos itens cuja resposta é do tipo sim ou não, usar-se-á o grau *nunca* quando o item não for observado e o grau *sempre* quando o for. Por exemplo, o item 18 — «O M.E. explicita *objectivos gerais* que o aluno deverá atingir ao longo do processo ensino-aprendizagem da disciplina».

3.3. Descrição do instrumento

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

GRELHA DE ANÁLISE DE MANUAIS ESCOLARES DE FÍSICA E DE QUÍMICA

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

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

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

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

4. METODOLOGIA DA UTILIZAÇÃO DO INSTRUMENTO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. REFERÊNCIAS

ASE, 1980. *Language in Science*, ASE Study Series n.° 1, Hatfield

ASE, 1985. *Planning for Science in the Curriculum*, ASE Occasionel papers, Hatfield

Ausubel, D.P., 1968. *Educational Psychology: A cognitive view*, New York, Hotl, Rinehart and Winston

Bishop, G.D., 1961. *Physics Teaching in England from early times up to 1850*, PRM Publications, 105

Bybee, R.W., 1987. «Science Education and the Science-Techonolgy--Society (S-T-S) Theme», *Science Education*, **71**, 667-683

Campos, C.A.C., 1985. «A escolha de um manual escolar», *Boletim*, Sociedade Portuguesa de Química, **19**, 24-26

Gilbert, J.K., Osborne, R.J., Fensham, P.J., 1982. «Children's Science and ist Consequences for Teaching», *Science Education*, **66**, 623-633

Clement, J., 1982. «Students' Preconceptions in Introductory Mechanics», *American Journal of Physics*, **50**, 66-71

Dent, K. (ed.), 1976. *Victoria Education*, London, History of Education Society, 34

Ehrlich, S., Passerault, J.M., Personnier, G., 1982. Levels of functionning in semantic memory and levels of comprehension of texts. In A. Flammer e W. Kintsch (eds.), *Tutorials on text processing*, Amsterdan, North-Holland Publishing Company

Fensham, P.J., 1980. «A Research base for new objectives of sciences teaching», *Research in Science Education*, **10**, 23-33

Herron, J.D., 1984. «Using Research in Chemical Education to Improve my Teaching», *J. Chem, Educ.*, **61**, 850-854

Johnson, R.K., 1979, «Readability», *S.S.R.*, **60**, 562-568

Kelly, G.A., 1955. *The Psychology of Personal Construct*, New York, Norton

Kneller, G.F., 1980. *A Ciência como actividade humana*, Rio de Janeiro, Zahar Editions, S. Paulo, Editora da Universidade de S. Paulo

Newton, D.P., 1983. «The sixth-form physics textbook 1070-1980», *Physics Education*, **18**, 192-198

Newton, D.P., 1984. «Science textbooks and readability measures — a caveat», *S.S.R.*, **66**, 368-371

Orpwood, G.W.F., and Souque, J.P., 1984. *Science Education in Canadian Schools, Volume I, Introduction and Curriculum Analyses*, Science Council of Canada, Background Study, 52

Oppenheim, A.N., 1979. *Questionnaire Design and Attitude Measurement*, London, Heinemann

Richaudeau, F., 1979. *Conception et production des manuels scolaires/guide pratique*, Paris, Unesco

Shakhashiri, B.Z., 1977. «The influence and Impact of Textbooks on Chemical Education», *J. Chem. Educ.*, **54**, 266-272

Yager, R.E., 1982. «Factors involved with qualitative syntheses: a new focus for research in science education», *Journal of Research in Science Teaching*, **19**, 337-350

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

— alguns comentários

M.F. Camões [a]
L.M. Abrantes [a]

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

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

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

$$\mu_S = \mu_S^{\ominus} + RT \ln a_S = \mu_S^{\ominus} + RT \ln f_S x_S \quad (1)$$

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

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

$$\mu - \mu^{o} = RT \ln f, \quad (3)$$

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

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

ou

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

onde $\mu_{m,s}^{\ominus}$ e $\mu_{c,s}^{\ominus}$ são os potenciais dos estados padrão, γ_s e y_s os coeficientes de actividade do soluto nas respectivas escalas.
No caso dum electrólito $M_{\vartheta^+} X_{\vartheta^-}$ em solução, o potencial químico do soluto, μ_s, advém da aditividade dos potenciais relativos às espécies iónicas i, j,

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

conduzindo à relação

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

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

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

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

obtidas através da introdução das grandezas médias

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

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

e de

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

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

$$x_S \, d\mu_S + x_s \, d\mu_s = 0 \quad (13)$$

Naturalmente, em casos concretos, a opção experimental recai sobre o método que propicie a maior simplicidade e rigor, condicionada pela solubilidade do electrólito, gama de concentração, natureza do solvente, temperatura e pressão do sistema.
Pela sua importância, como forma independente de avaliar a actividade do soluto e como complemento da informação obtida através de medidas isopiésticas do solvente, dentro das determinações directas destaca-se a Potenciometria — implicando a existência de eléctrodo reversível adequado.
O sistema mais rigoroso é

$$Pt, H_2 \mid H^{+}_{(m)} Cl^- \mid Ag\,Cl, Ag \quad (14)$$

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

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

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

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

[a] CECUL, Faculdade de Ciências de Lisboa

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

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

$$\phi = -\frac{55{,}51 \ \ln a_S}{\Sigma_i \vartheta_i m_i} \qquad (16)$$

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

TABELA 1

Actividade e Coeficiente Osmótico da Água
Solução aquosa 1 mol kg^{-1} Na Cl, a 25°C

Solução	a_S	ϕ
Real	0,9668	0,936
Ideal ($a_S = x_S$)	0,9652	0,982

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

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

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

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

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

Atendendo a (3),

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

que por dedução matemática [1] conduz a

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

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

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

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

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

$$\log f_{\pm} = -Z_+ \mid Z_- \mid A \ I^{1/2} \qquad (21)$$

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

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

TABELA 2

Cálculo de A e B nas escalas práticas de concentração

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

TABELA 3

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

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

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

$m \triangleq \gamma_{\pm}$

$c \triangleq y_{\pm}$

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

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

Exemplificando para a escala molal

$$\mu = \mu_m^{\ominus} + \vartheta RT \ln \vartheta_+ \gamma_{\pm} \frac{m}{m_o} \qquad (22)$$

onde $m_o = 1$ mol kg^{-1}.

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

$$\mu = \mu_m^{\ominus} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} f_{\pm} x_S \frac{m}{m_o} \qquad (23)$$

sendo

$$\mu^{o} = \mu_{m}^{\ominus} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} x_S \frac{m}{m_o} \quad (24)$$

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

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

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

ou

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

em vez da expressão correcta, relação (24) ou equivalente para o caso da escala molar.
Embora, na aplicação a soluções muito diluídas
— o limite de validade da teoria seja 10^{-2} mol kg^{-1}
— e em solvente aquoso, se obtenha

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

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

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

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

Determinação correcta do coeficiente de actividade quando se utilizam leis estendidas

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

aplicáveis a soluções mais concentradas

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

Soluções em solventes orgânicos de elevada massa molecular

Ex.: $CH_3CONHCH_3$, 0,03 m, $\gamma_{\pm} = 0{,}9959\ f_{\pm}$

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

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

Referências

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

SOPOEQUIP
PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE
SERVIÇO
ESCOLHA - EFICIÊNCIA

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

Estamos à distância do seu telefone...

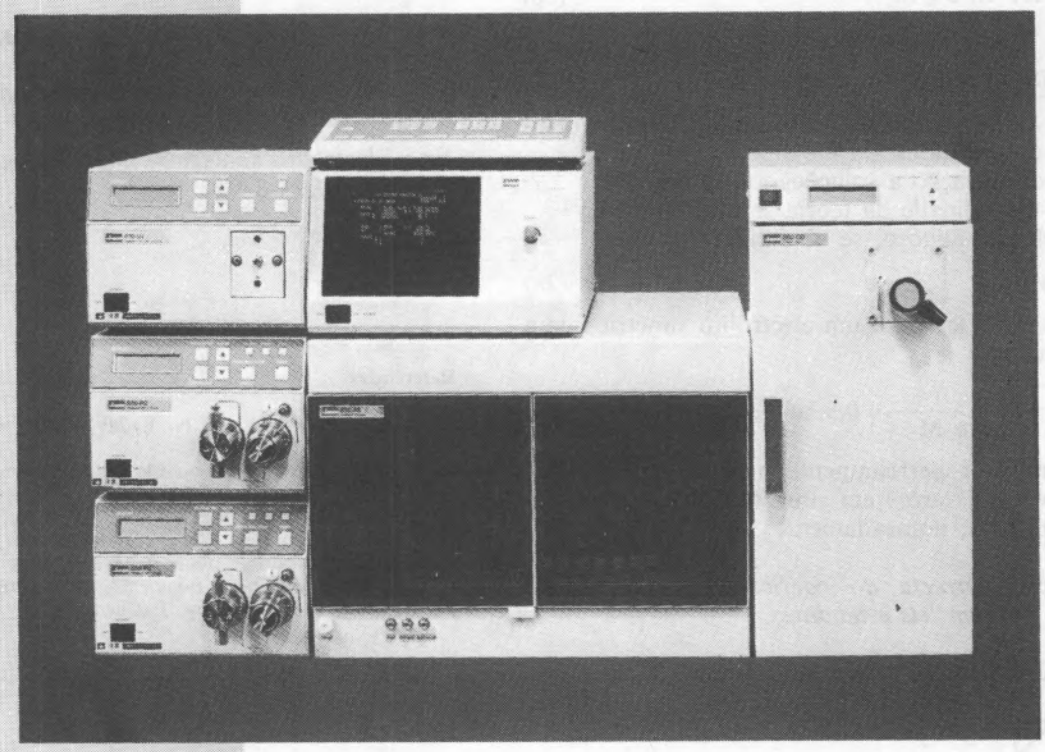
QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.°
TEL. (01) 259 44 62 - 259 46 15

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

PIRÂMIDE

JASCO®

O HPLC INTELIGENTE



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

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

O SISTEMA QUE CRESCE COM AS SUAS NECESSIDADES!

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

R. Camões, 835 • 4000 PORTO
☎ 40 25 05 • Telex 22177 ELNOR P

R. Sarmento de Beires, 38-B • 1000 LISBOA
☎ 80 54 45 • Fax 80 59 48

ELNOR
EQUIPAMENTOS TÉCNICOS E DE LABORATÓRIO S.A.

A Electrocatálise: um domínio científico-tecnológico

Inês Fonseca [a]

Introdução

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

O que é a Electro(catálise)?

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

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

em que $\Delta^{\neq}G^{\circ}$ representa a energia livre de activação, T a temperatura absoluta, k_B a constante de Boltzman, h a constante de Planck e c a concentração da espécie reactiva.
Porém, para os processos electroquímicos a velocidade, além de ser função da energia livre de activação é também, função do potencial, pois que:

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

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

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

então, um bom catalisador é o que conduz a um valor de i_o elevado e/ou a um valor de α pequeno.
Em *Electrocatálise*, a actividade de dois catalisadores, para um determinado processo, deve ser comparada para o mesmo valor de sobrepotencial, que pode ser o sobrepotencial $\eta = 0$ ($\Delta\Phi = \Delta\Phi_e$), o que significa comparar valores das densidades das correntes de troca, i_o.

A *Electrocatálise* por tratar, em geral, dos processos que ocorrem na interface eléctrodo/solução, processos heterogéneos de transferência de carga, apresenta certas analogias com a catálise enzimática e também com a catálise heterogénea sólido/gás.
Há, contudo, diferenças importantes entre a *Electrocatálise* e a catálise química heterogénea. Assim, em *Electrocatálise* trabalha-se com temperaturas relativamente baixas ($t<150°C$), em comparação com temperaturas utilizadas em catálise química (150-500°C). Também as energias de activação associadas aos processos de *Electrocatálise* são muito menores do que as associadas aos processos de catálise química (5-35 kcal mol^{-1} em comparação com os valores de 10-100 kcal mol^{-1}).
Em *Electrocatálise* o calor de activação $\Delta^{\neq}H$ para um dado processo pode ser diminuído, usando para o efeito o sobrepotencial η, pois que,

$$\Delta^{\neq}H_{\eta} = \Delta^{\neq}H_o - \alpha nF \quad (4)$$

sendo $\Delta^{\neq}H_o$ o calor de activação na ausência de sobrepotencial aplicado ao sistema.
O termo *Electrocatálise* é, em geral, aplicado no seu significado mais restrito, ou seja, processos de eléctrodo que envolvem ligações ou pelo menos interacções fortes dos reagentes, produtos ou intermediários com a superfície do eléctrodo. O catalisador é assim, o próprio eléctrodo ou o eléctrodo modificado.

As Origens da Electrocatálise

A *Electrocatálise* nasceu para dar resposta a um certo número de problemas de índole tecnológica, em particular, problemas associados ao desenvolvimento das células de combustível, à produção do O_2 e do H_2 por electrólise da água, à extracção do Al e à produção do Cl_2, de entre outros.
Em qualquer processo de electrólise a energia consumida é proporcional à diferença do potencial V, apresentada pelos terminais da célula electrolítica e relacionado com os sobrepotenciais dos processos anódico e catódico pela igualdade,

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

em que, ΔE_e representa a diferença entre os potenciais de equilíbrio dos dois processos, η_a e η_c os sobrepotenciais associados respectivamente aos processos anódico e catódico e IR a queda óhmica.
Tornar a célula mais eficiente implica reduzir η_a, η_c bem como IR.

[a] Departamento de Química da Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa

Para as células de combustível os alcoois (sob-produtos da biomassa) são combustíveis anódicos de grande interesse, assim como o são os hidrocarbonetos. Como combustíveis catódicos tem-se o O_2 que pode ser reduzido e o ião H^+, que por redução dá H_2.
Cada um dos processos de eléctrodo mencionado, justifica per si um estudo exaustivo, com o objectivo de para eles serem encontrados bons catalisadores. Contudo, mesmo quando um bom catalisador já foi encontrado para um dos processos, o funcionamento da célula de combustível pode ainda ser pouco eficiente, em particular, quando para o mesmo valor de sobrepotencial os dois processos têm velocidades muito diferentes. Este é um dos problemas que está associado à baixa eficiência das células de O_2/H_2 em meio ácido, com eléctrodos de platina e a temperaturas não muito elevadas. A velocidade é limitada pela velocidade específica da reacção de redução do O_2. Assim, para o mesmo sobrepotencial há uma grande diferença na velocidade dos dois processos, a oxidação do H_2 é muito mais rápida que a redução do O_2, pelo que há perda de energia no processo global.
A oxidação do HCOOH e do CH_3OH tem sido também objecto de numerosos estudos, no domínio da *Electrocatálise*. Compreender o mecanismo da oxidação catalítica do HCOOH e do CH_3OH é fundamental para a concepção de novos catalisadores mais económicos e estáveis.

Objectivos da Electrocatálise

A *Electrocatálise* pretende encontrar respostas para questões como:

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

— *Como controlar essa actividade?*

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

Que respostas têm sido encontradas?

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

$$HCOOH \xrightarrow[\text{lento}]{} Pt-H + Pt-COOH \quad (6)$$

$$Pt-H \xrightarrow[\text{rápido}]{} H^+ + e \quad (7)$$

$$\begin{matrix} & Pt-COOH & \\ & (a)\quad (b) & \\ Pt & \searrow\quad\swarrow & \\ Pt & = CHO & + CO_2 + H^+ + e \\ Pt & (Pl) & \end{matrix} \quad (8)$$

A etapa (6), que controla a cinética do processo, é um processo dissociativo que envolve ligações ao eléctrodo de Pt. Também a espécie (Pl) envolve a formação de ligações ao eléctrodo, só que esta é uma espécie não desejável para o bom rendimento do processo.
Para os processos referidos e em particular, para a oxidação do HCOOH tem-se verificado que:

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

TABELA 1
Densidade das correntes de pico para a oxidação do HCOOH nos metais nobres [6]

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

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

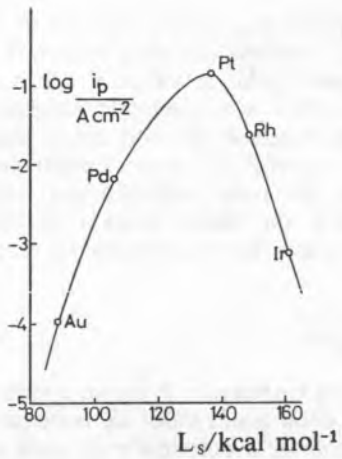


FIGURA 1
Densidade da corrente de pico para a oxidação do HCOOH (0.265 M) em função do calor latente de sublimação do metal [7]

A actividade catalítica depende da estrutura cristalográfica do metal

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

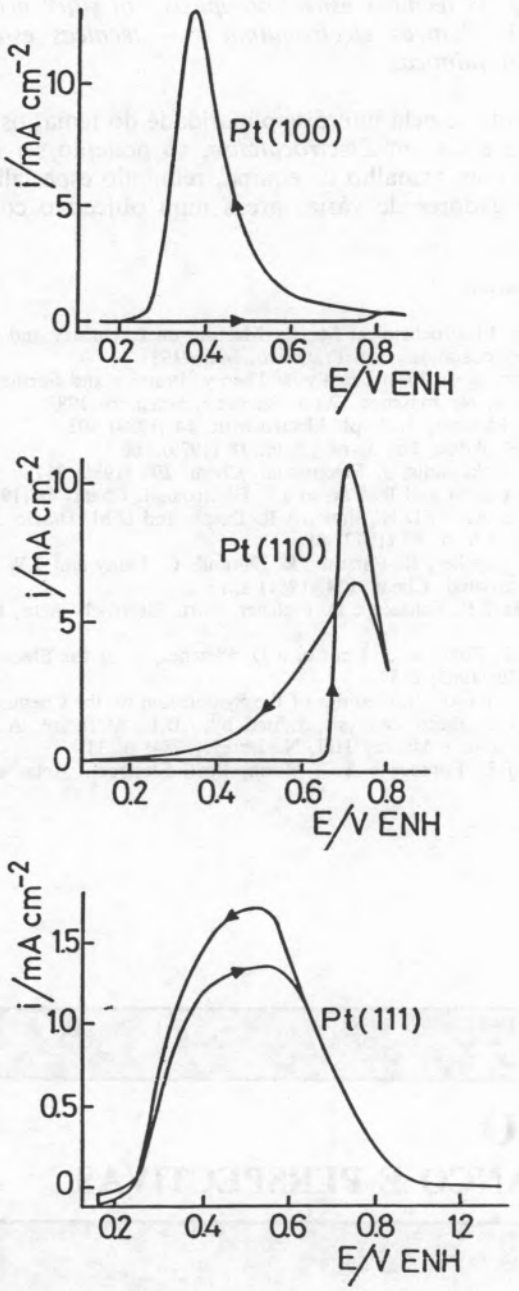


FIGURA 2
Voltamogramas cíclicos da oxidação do HCOOH (0.1 mol dm^{-3}) em Pt/0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4, nas faces cristalinas indicadas (Resultados de Clavilier et al. [8])

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

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

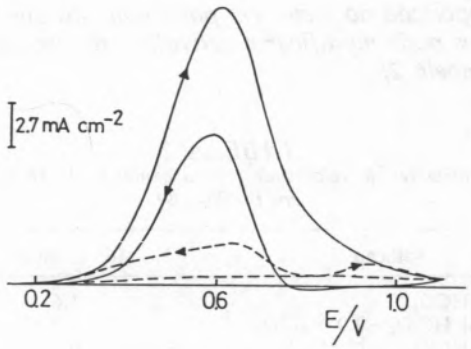


FIGURA 3
Voltamogramas cíclicos da oxidação do HCOOC (0.1M) em Pt, na ausência (---) e na presença (——) de Pb. $v = 0.1V\ s^{-1}$ [9]

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

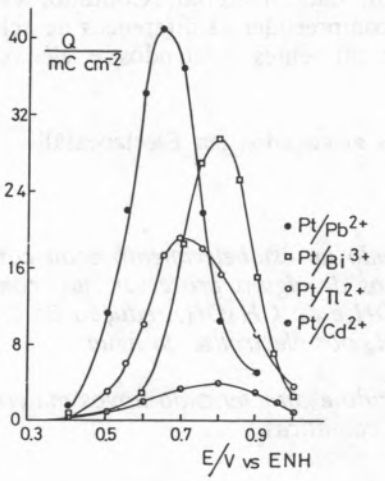


FIGURA 4
Curvas da carga (1s) para a oxidação do HCOOH em função do potencial para vários metais — adatomos — ([10])

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

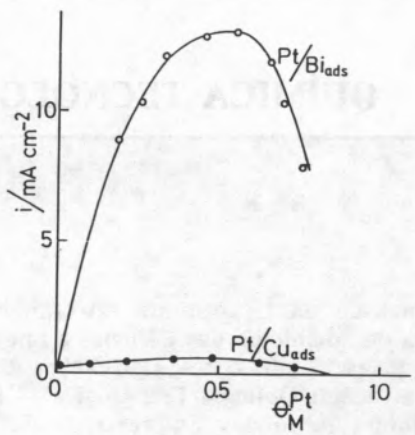


FIGURA 5
Densidade de corrente para a oxidação do HCOOH 1M em H_2SO_4 0.5M, para E = 0.25V e t = 40°C em função do grau de recobrimento da Pt por adatmos (Resultados de Motoo et al [11])

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

TABELA 2
Constantes de velocidade para a oxidação do HCOOH em Pt/Pb_{ads}[9]

Solução	10^2 k/cm s^{-1}
1M $HClO_4$	1.6
0.1M $HClO_4$ + 0.9 $NaClO_4$	3.2
1M $HClO_4$ + 10^{-5} M Cl^-	0.7

Verifica-se, da análise da Tabela 2, que o ião Cl^- diminui significativamente a velocidade de oxidação do HCOOH. O efeito foi atribuído à adsorção do ião Cl^- pela Pt [9,12].
De um modo geral, pode dizer-se que os estudos exaustivos que vêm sendo realizados no domínio da *Electrocatálise*, têm permitido chegar a algumas conclusões sobre os factores que determinam a actividade catalítica de um dado material. Contudo, estamos ainda longe de compreender as diferenças de actividade reveladas por diferentes eléctrodos e eléctrodos modificados.

Objectivos alcançados em Electrocatálise

Tem-se:

— Avançado no estabelecimento e/ou confirmação de mecanismos de alguns processos, tais como, oxidação do HCOOH e do CH_3OH, redução do O_2 e produção de O_2 e H_2 por electrólise da água

— Produzido e caracterizado novos materiais com propriedades catalíticas

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

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

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

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

Referências

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

COLÓQUIO
QUÍMICA TECNOLÓGICA — BALANÇO E PERSPECTIVAS

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

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

Júlio Lopes Rodrigues [a]
M. Teresa Vilhena [a]
Eva Jacobsohn Raposo [a]

INTRODUÇÃO

Diversos produtos de interesse industrial são constituídos por misturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e podem ser utilizados quer como solventes, diluentes ou com outras funções. As indústrias de tintas, vernizes e produtos afins bem como de detergentes, têxteis, etc., aplicam estes produtos.
Em estudos anteriores [1,2] utilizou-se, para a separação de hidrocarbonetos aromáticos em "hexano", respectivamente colunas com os enchimentos de Porapak Q e de OV-275 a 10% sobre Chromosorb P AW.
No presente trabalho, estudou-se a separação de um maior número de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (n-alcanos) por cromatografia em fase gasosa (C.F.G.), utilizando uma coluna com a fase líquida OV-275 a 20% sobre Chromosorb P AW-DMCS e a influência da temperatura na separação destes compostos.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

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

Reagentes

— n-alcanos, de metano (C_1) a n-hexadecano (n-C_{16})
— hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, cumeno, pseudocumeno, mesitileno

Coluna cromatográfica

Fase líquida OV-275 a 20% sobre Chromosorb P AW-DMCS, 80-100 "mesh", em tubo de aço inox de 2 m × 1/8" (3,17 mm).
O enchimento da coluna foi preparado por diluição da fase líquida em acetona, adição do suporte seguida de evaporação do solvente a pressão reduzida em evaporador rotativo. O enchimento preparado foi colocado no tubo de aço, previamente lavado, com auxílio de funil e vibração.

Condições operacionais

Caudais dos gases: Azoto: 10 $cm^3\ min^{-1}$; Ar: 400 $cm^3\ min^{-1}$; Hidrogénio: 30 $cm^3 min^{-1}$

Temperatura do injector: 170°C
Temperatura do detector: 170°C
Temperaturas do forno: 100°C, 125°C, 150°C, 170°C

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variação do índice de retenção função da temperatura

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

TABELA 1
Índices de retenção função da temperatura

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

Pela análise desta tabela pode-se verificar que o benzeno apresenta um índice de retenção igual ao do n-dodecano (n-C_{12}) enquanto que a 150°C este valor é ligeiramente superior ao do n-tridecano (n-C_{13}) e a 170°C ligeiramente inferior ao do n-tetradecano (n-C_{14}). Aumentos semelhantes dos índices de retenção se verificam para os restantes hidrocarbonetos aromáticos.
O aumento do índice de retenção, com o aumento da temperatura, nos compostos aromáticos é muito marcado nesta coluna. Facto idêntico encontra-se descrito por diferentes autores [3,4], especialmente com fases polares.

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