

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Ensino da Química
e da Engenharia Química nas
Universidades Portuguesas



O Alquimista





BALANÇAS ELECTRÓNICAS
AND

BUCK
Scientific

ESPECTRÓMETROS
AAS / UV-VIS

SHIMADZU
ENSAIOS DE MICRO-COMPRESSÃO
ENSAIOS DE RISCO

CONTROLLO AMBIENTAL
hünd

K IKA

EQUIPAMENTOS
DE LABORATÓRIO

EQUIPAMENTO PARA
RECOLHA DE AMOSTRAS
QREC

SPECTRO
ESPECTRÓMETROS DE EMISSÃO ÓPTICA

Retsch
MOAGEM E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

ANÁLISE DE GASES E VAPORES
GASTEC

**...REPRESENTAMOS
QUALIDADE!**

Assistência técnica garantida



EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIOS, LDA.

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de:
Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870-1180
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 54 - Julho-Setembro 1994

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

Director
Mário Nuno M.S. Berberan e Santos

Director-Adjunto
Hermínio Diogo

Redactora
Helena Pais Costa

Direcção Gráfica
Luís Moreira

Secretária de Redacção
Cristina Campos

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

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

Publicidade
Hermínio Diogo (IST)
Maria da Conceição Mesquita (IST)

Tratamento de texto
Cristina Cardoso

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

Tiragem: 3800 exemplares

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

Distribuição gratuita aos sócios da SPO

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPO, nem a Direcção de «Química».
São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

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

Publicação subsidiada pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e pelo Instituto de Inovação Educacional do Ministério da Educação

Na capa:
Pormenor de "O Alquimista",
de David Téniers (séc. XVII)
e
Aspecto da Biblioteca de Química da
Universidade de Coimbra

	2	notícias
	11	notícias SPQ
	13	notícias IUPAC
A Escala Internacional de Temperatura de 1990 ITS - 90	19	artigos
<small>M. J. LOURENÇO, M. I. LAMPREIA, C. A. NIETO DE CASTRO</small>		
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear em Medicina	28	
<small>LIONELLO POGLIANI</small>		
Alguns Aspectos Essenciais sobre a Energia	38	
<small>JORGE VALADARES</small>		
Impedância Operacional	47	
<small>Aplicação a um Estudo de Cinética Rápida realizado por Impulsão Galvanostática</small>		
<small>ISABEL GAGO</small>		
Criação e descoberta	54	
<small>R. HOFFMANN</small>		
Caracterização de Óleos Alimentares pelo Perfil de Triglicéridos	58	química alimentar
<small>HIGUINALDO J. CHAVES DAS NEVES</small>		<small>(EDITOR CONVIDADO: JOSÉ EMPIF)</small>
Valorização do Pescado a Partir da Preparação de Novos Produtos	62	
<small>MARIA LEONOR NUNES</small>		
Flor do Cardo versus Quimosina no Fabrico de Queijos Artesanais	66	
<small>EUCLIDES PIRES, CARLOS FARO, ISABEL MACEDO, CRISTINA ESTEVES, JOSÉ MORGADO, PAULA VERÍSSIMO, DIAS PEREIRA, DAVID GOMES</small>		
O Alquimista	70	antologia
<small>PADRE MANUEL BERNARDES</small>		
Universidade de Coimbra	72	ensino
Universidade da Beira Interior		
Universidade do Minho		
	84	novos produtos
Espectrofluorimetria	88	técnicas experimentais
<small>FERNANDO PINA</small>		
	92	publicações

Linus Carl Pauling (1901-1994)



Vítima de um cancro, faleceu em Agosto o grande químico americano Linus Pauling. A sua actividade excepcional traduziu-se em mais de 350 artigos e vários

livros de grande repercussão, entre os quais os clássicos *Introduction to Quantum Mechanics* (1935; com E.B. Wilson; 17ª reimpressão em 1981), e *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals* (1939, 1940, 1960; com 16.000 citações entre 1955 e 1983).

O interesse de Pauling pela Química foi despertado aos 13 anos, ao encontrar em casa um livro de Química. Em consequência disto, veio a montar um pequeno laboratório na cave. Doutorou-se pelo *California Institute of Technology* em 1925, com a tese "The determination with X-rays of the Structure of Crystals". No seu

pós-doutoramento, em 1926, percorreu a Europa, contactando com Bohr, Sommerfeld, Schrödinger, Heitler e London, numa altura em que a Mecânica Quântica acabava de ser desenvolvida. Pauling foi um dos primeiros a aplicá-la à Química, sendo notáveis os seus trabalhos sobre a estrutura e propriedades moleculares, e em particular sobre a ligação química (teoria do enlace de valência, conceitos de hibridação e ressonância, ligação de hidrogénio, ligação metálica, ligação peptídica e estrutura proteica, etc.).

Veio a receber o Prémio da Química de 1954 "pelos seus trabalhos sobre a natureza da ligação química, com aplicação à

determinação da estrutura de substâncias complexas". Pauling recebeu também o Prémio Nobel da Paz em 1962, pelos seus esforços a favor da supressão de ensaios de armas nucleares (e.g. o livro *No More War*, 1958). Foi até hoje o único galardoado com dois Prémios Nobel não partilhados. Mais recentemente, tornou-se notado pela sua defesa pública da incorporação de doses maciças de vitamina C na dieta quotidiana, que praticava aliás em si próprio. Caso notável de longevidade, permaneceu cientificamente activo até ao fim. Recorde-se, por exemplo, o seu artigo aos 91 anos sobre a ligação química (L. Pauling, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 519).

Joseph Chatt

Nota biográfica

ARMANDO POMBEIRO*

Nascido em 1914 em County Durham (Inglaterra), de uma família de agricultores, o seu interesse pela Ciência cedo se manifestou, pela curiosidade evidenciada, quando ainda criança, nas visitas a uma fábrica de artigos em aço guiadas por um tio que aí trabalhava, como químico, tendo então assistido, e.g., à conversão de água em "vinho" (adição de solução alcalina à fenolftaleína) e a trabalhos de sopragem de vidro, e tendo-se entusiasmado pela electricidade ao ponto de aplicar (quando ainda frequentava a escola primária de uma pequena aldeia, em Welton, Cumberland) uma célula electroquímica, de dicromato com cátodo de zinco, na iluminação eléctrica do seu quarto, dado que a sua casa não estava ainda electrificada.

Em particular, a sua simpatia pela química inorgânica decorreu do seu interesse por minerais para o que contribuiu a proximidade da sua casa em

relação à zona mineralizada de Caldbeck Fells, além da influência do seu tio e da experiência escolar. Interessado não só em coleccionar minerais como também na sua identificação e análise, recorda ainda que o seu tio chegou a fazer-lhe a análise quantitativa completa de um mineral silicatado, enquanto que o seu professor de química o introduzia em métodos de análise qualitativa. Mais tarde chegou a montar em casa o seu próprio laboratório (o qual, no Inverno, funcionava no seu quarto) e, numa noite, no pátio desocupado observou o efeito da acção do sódio sobre água régia (!).

Curiosamente a sua admissão ao ensino secundário decorreu tardiamente, já com a idade de catorze anos, pois o seu Pai, já idoso, julgava que assim seria necessário. Frequentou então, com assinalável sucesso, a Nelson School, em Wigton (tendo recuperado consideravelmente o atraso em relação aos



Professor Joseph Chatt (1914 - 1994).

da sua idade fazendo em 2 anos os estudos de 4 anos), após o que foi admitido no Emmanuel College, em Cambridge, através dos bons ofícios de alguns dos seus professores, um dos quais conseguiu a sua admissão neste

prestigioso colégio, apesar de todas as vagas terem então sido tomadas. Aí desenvolveu também o seu trabalho de doutoramento, sob a orientação de F.G. Mann, sobre complexos fosfínicos e arsénicos de paládio

O ensino em Países Francófonos

Colóquio Internacional sobre os 10 anos do CIFEC

Dez anos passam depressa, mas é já algum tempo para mostrar a experiência do trabalho do CIFEC¹. Regozijamo-nos, assim, com este centro, criado em 1984, sob o impulso da UNESCO, com sede em Montpellier, e que desenvolve o seu trabalho em países francófonos, nomeadamente nos da África do Norte e África Central. Em vários dos trabalhos e conferências organizados pelo CIFEC estiveram presentes representantes de

Portugal, como por exemplo em 1988 no "atelier" de construção de material experimental, em Valência; em 1989 nas JIREC², em Montpellier; em 1990 na Escola de Outono, na Grande Motte, sobre Investigação em Didáctica da Química; e em 1992 no 1º ECRICE³, no âmbito das actividades da FECS⁴, em Montpellier.

Com este Colóquio pretendeu-se: fazer o balanço dos dez anos de actividade; reforçar a

rede existente e desenvolver acções de cooperação, elucidar sobre o papel da língua no ensino das ciências e discutir um plano da acção para o CIFEC para os próximos anos. Ao longo de três dias houve conferências plenárias e mesas redondas com especialistas de educação e responsáveis de organismos internacionais. A publicação das Actas será feita em breve.

(1) CIFEC - Centre

International Francophone pour l'Éducation en Chimie

(2) JIREC - Journées Internationales sur la Recherche en Éducation en Chimie

(3) ECRICE - European Conference on Research in Chemical Education

(4) FECS - Federation of European Chemical Societies

Mariana P.B.A. Pereira
Dep. Educação- Fac. Ciências - Univ. Lisboa

[tendo então também sintetizado, e.g. a *o*-fenilenobis (dimetilarsina), que se tornaria tão bem conhecida] o que viria a influenciar significativamente a sua carreira científica.

Após o seu doutoramento e durante a II Grande Guerra, trabalhou na indústria, no Woolwich Arsenal (Londres) (onde tentou descobrir um substituto para a nitroglicerina) e na Peter Spence & Sons Ltd. (tendo então procurado melhorar o rendimento da redução electrolítica do tetracloreto de titânio). Porém, a sua simpatia pela investigação pura, não circunscrita pelos interesses comerciais a curto prazo, levou-o a que, após o fim da guerra, e usufruindo de uma bolsa de investigação de pós-doutoramento da Imperial Chemical Industries, Ltd (I.C.I.), se tenha transferido para o Imperial College (Londres), onde, no entanto, sobretudo em resultado das fortes contenções de despesas e da falta de material indispensável à investigação, teve uma estadia frustrante (*ca* 9 meses). Procurou então emprego na própria I.C.I., tendo ficado responsável pelo departamento de química inorgânica nos novos

laboratórios de investigação fundamental desta empresa, conhecidos como "The Butterwick" e, mais tarde, como "The Akers", situados em "The Frythe", uma casa de campo nas proximidades de Welwyn em Hertfordshire.

Curiosamente, após *ca.* de treze anos da sua criação, o departamento de química inorgânica de J. Chatt converteu-se num grupo de investigação da Divisão de Produtos Químicos Orgânicos Pesados da mesma empresa. Esta alteração, embora determinada por razões económicas, envolvendo a transição do campo inorgânico para o orgânico, ilustra a versatilidade e a vastidão da formação científica de J. Chatt que bem reconheceu a fluidez ou o artifício da linha de separação entre estes ramos da química e a importância da sua interdisciplinaridade.

Foi nos laboratórios da I.C.I. que J. Chatt desenvolveu, durante vários anos, uma investigação pioneira do mais elevado mérito em química de compostos de metais de transição, sendo um dos maiores impulsores (considerado até, por muitos cientistas, como o principal promotor) do renascimento

da química inorgânica ou da criação da química de coordenação moderna, em particular o ramo da química organometálica de metais de transição, actualmente de grande relevância científica e interesse industrial.

Entre as contribuições básicas e mais conhecidas de J. Chatt, realizadas durante o período de estadia na I.C.I., para o desenvolvimento daqueles ramos da química, figuram as seguintes (i) a explicação, devidamente fundamentada, proposta em 1953 (com L.A. Duncanson e inspirada também em estudos de M.J.S. Dewar sobre complexos de prata), da coordenação das olefinas a metais de transição (envolvendo não só uma componente de doação electrónica, para o metal, da orbital- π da olefina, como ainda uma componente de retrodoação de uma orbital preenchida do metal para a orbital vazia π^* da olefina), conhecida como modelo de Chatt-Duncanson-Dewar, depois generalizada a uma diversidade de sistemas com ligandos insaturados, incluindo os metalocenos; (ii) a classificação (com Ahrlund e Davies) de iões metálicos em grupos (classes *a* e *b*) de acordo

com a sua afinidade relativa por tipos de átomos doadores dos ligandos, de importância na compreensão da estabilidade de complexos, e que posteriormente conduziu (R. Pearson) ao conceito (menos preciso mas de maior aplicação) de dureza ou maciez de ácidos ou bases; (iii) o alargamento do uso de fosfinas e arsinas em química de coordenação, designadamente o reconhecimento da sua capacidade de estabilização de uma diversidade de complexos em particular de tipos novos cuja síntese se julgava impossível (*e.g.*, certos complexos hidretos, alquilos ou ariolos, e, mais tarde, compostos de diazoto) (a química de complexos fosfínicos tornou-se um dos ramos mais activos da química de coordenação e organometálica); (iv) contribuições no estudo do efeito e da influência *trans* de ligandos em complexos.

O reconhecimento do mérito e da importância da investigação de J. Chatt, na I.C.I., são bem patentes na sua eleição, em 1961, como "Fellow" da Royal Society (F.R.S.), aproximadamente na mesma altura em que o seu departamento de química inorgânica transitava para (...)

1º Congresso Ibérico sobre Contaminação e Toxicologia Ambiental

O Instituto do Ambiente e Vida vai promover na Universidade de Coimbra, de 8 a 11 de Dezembro de 1994, o 1º Congresso Ibérico sobre Contaminação e Toxicologia Ambiental. A sua realização resulta de contactos havidos entre vários grupos de investigação, de Portugal e Espanha, nomeadamente após a realização do 1º Congresso Mundial da SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), efectuado no Centro de Congressos da FIL - Lisboa, em Março de 1993, em que participaram 880 congressistas, de 47 países. **Sistemas em Stress** é

o tema geral deste 1º Congresso Ibérico, sendo abordados principalmente os problemas de Contaminação e Toxicologia Ambiental das **Águas Subterrâneas, das Águas Interiores (albufeiras, lagoas, rios), do Ar (contaminação atmosférica), nos Ecossistemas Terrestres e em Estuários e Zonas Costeiras.**

Os Congressos Ibéricos sobre Contaminação e Toxicologia Ambiental, que agora se iniciam, terão uma periodicidade bienal e serão realizados alternadamente em Portugal e em Espanha. Pretende-se que constituam um fórum Luso-Espanhol para

apresentação, confronto e debate de temas, estudos e soluções para problemas relacionados com a Contaminação e Toxicologia Ambiental, promovendo a divulgação das actividades de I&D efectuadas em Portugal e Espanha e potenciando a criação de sinergias entre as diversas equipas dos dois países. Dirige-se aos grupos profissionais relacionados com a temática da **Contaminação e Toxicologia Ambiental (Biólogos, Engenheiros Agrónomos, do Ambiente, Químicos e Cívis, Geólogos, Físicos, Médicos, Químicos, Veterinários, etc)**, que desenvol-

vam a sua actividade profissional nos vários sectores aos quais interessam os temas a debater (**Autarquias, Empresas de Consultoria, Indústrias, Institutos Públicos ou Privados de I&D, Organismos Governamentais, ONG, Universidades**).

Contacto:

Prof. Dr. Amadeu M.V.M. Soares
Instituto do Ambiente e Vida
Universidade de Coimbra
Dept. Zoologia
3049 COIMBRA CODEX
PORTUGAL
Tel.: 351-(0)939-34729
Fax: 351-(0)39-26798

(...) o domínio da química orgânica.

Porém, em 1962, com a decisão da I.C.I. de vender as suas instalações "The Frythe", por motivos financeiros, e de dispersar o seu pessoal pelas várias Divisões, J. Chatt decidiu aceitar o convite do "Agriculture Research Council" (A.R.C.) para estabelecer uma unidade de investigação interdisciplinar para o estudo da fixação biológica do azoto, por químicos, bioquímicos, microbiologistas e, mais tarde, geneticistas moleculares. Foi assim criada, na recém-fundada Universidade de Sussex, a Unidade de Fixação de Azoto (Nitrogen Fixation Unit) da qual, coadjuvado pelo microbiologista J. Postgate como Vice-Director, J. Chatt foi o primeiro Director, tendo então (1964) também sido nomeado Professor daquela Universidade.

Esta Unidade de investigação, na dependência do A.R.C., embora em estreita colaboração com a School of Molecular Sciences da Universidade, cedo se afirmou, sob a liderança de J. Chatt, como um centro proeminente de investigação e o mais prestigia-

do no domínio competitivo para que fora criado. Da interacção entre a Unidade de Fixação de Azoto e aquela Escola (na qual funcionava também um laboratório de investigação dirigido pela Unidade e na qual leccionavam, a título honorário, alguns dos investigadores da mesma) resultou um franco benefício mútuo que contribuiu eficazmente para a rápida promoção da reputação internacional das duas instituições.

Embora ainda dentro do espírito de inter- e multi-disciplinaridade em que fora criada aquela Unidade, uma extensão apreciável da sua investigação efectuada no referido laboratório da Universidade (*e.g.*, por alunos de pós-graduação orientados por membros da Unidade) dirigia-se segundo temas periféricos (ou menos óbvios) ao problema central da Fixação de Azoto. No entanto, diversos progressos neste domínio só foram possíveis com base nos resultados obtidos pelo grupo da Universidade, como J. Chatt reconheceu.

Entre os desenvolvimentos atingidos pela Unidade (considerada na globalidade) figuram

(i) a extensão da química de complexos de metais de transição em baixos estados de oxidação, (ii) a activação química ou electroquímica, controlada, do diazoto (com conversão sequencial em produtos tais como amoníaco, hidrazina ou derivados organoazotados) e a sua interpretação mecanística, e (iii), no campo biológico, a investigação sistemática da cinética das reacções da nitrogenase e a transferência do gene fixador de azoto da *K. pneumoniae* para a *E. coli*, com significado importante em biologia molecular. Pela excelência do seu trabalho à frente da prestigiosa Unidade de Fixação de Azoto, J. Chatt foi nomeado, em 1978, "Commander of the Most Noble Order of the British Empire (C.B.E.)", tendo-se jubilado em 1980.

Em 1981 recebeu o prémio de Química da Fundação Wolf (Israel), o mais prestigiado após o prémio Nobel com o qual, na opinião de muitos cientistas, ele também deveria ter sido agraciado.

Entre outras distinções ou cargos profissionais que desempenhou, podem citar-se os seguintes: foi o primeiro

Presidente (1972) da "Dalton Division" (Divisão de Química Inorgânica) da Chemical Society, Presidente da Secção B (Química) da "British Association for the Advancement of Science", fundador (1950) da bem conhecida série de Conferências Internacionais de Química de Coordenação (I.C.C.C.) que dirigiu durante 9 anos, membro da Comissão de Nomenclatura de Química Inorgânica da I.U.P.A.C., Membro da "American Chemical Society" (desde 1961), da "New York Academy of Sciences", da "American Academy of Arts and Sciences" e de várias outras Academias (incluindo a Academia das Ciências de Lisboa, tendo sido eleito em 1978, com a qual colaborou na organização de um colóquio e na edição de um livro sobre "New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation", publicado em 1980 por esta Academia e pela Academic Press e depois traduzido em língua russa), recebeu a "Davy Medal" da "Royal Society" (1979), a medalha de ouro Chandler da Universidade de Columbia, Nova York, diversas medalhas da "Royal Society of

A Europa e a sociedade de informação global

O grupo de informação da Comunidade apresentou em Junho na cimeira europeia de Corfu, um importante documento sobre o papel da Europa na sociedade da informação global. Este relatório, preparado propositadamente para a cimeira, desafia os países europeus a liderar a revolução nas comunicações transformando-a em energia útil para beneficiar a ciência, a economia, as relações de trabalho e o emprego, o progresso e a qualidade de vida dos cidadãos. A sociedade da informação, já em mudança

acelerada, implica grandes mudanças sociais que exigem um aumento da eficiência das organizações sociais e económicas, reforçando deste modo a coesão.

As recomendações do relatório são ambiciosas e insistem numa verdadeira democratização no acesso às modernas tecnologias da comunicação; propondo novas oportunidades para os criadores, novas oportunidades para as regiões defendem e afirmem a sua identidade cultural, maior eficácia nos serviços da administração públi-

ca, maiores mercados de equipamento de software, computadores e produtos da indústria electrónica.

Ozono em Workshop nos EUA

O grupo de trabalho, liderado por Martin Bangeman, recomenda ainda ao Conselho Europeu que lidere e fomente uma rede trans-europeia de comunicações de serviços básicos, tais como o correio electrónico, serviços vídeo, redução de tarifas das comunicações por satélite, o *teleworking*, o ensino à distância, bases de dados disponíveis para universidades e centros de pesquisa, redes de comunicação hospitalares e da administração pública, informação de tráfego aéreo e rodoviário nas cidades, entre outros serviços de acesso facilitado.

A 4ª US/FRG/EU workshop sobre o problema fotoquímico do ozono e o seu controle numa escala urbana, regional e global, decorreu entre 13 e 17 de Junho em Charleston, na Carolina do Sul, Estados Unidos. Em agenda estiveram debates sobre os efeitos da poluição fotoquímica do ar e os esforços para controlar o ozono. Discutiram-se ainda pesquisas no campo da fotoquímica atmosférica, inventários de emissões, análise instrumental de poluentes e modelos de qualidade do ar.

Chemistry", foi distinguido com várias "Lectureships" (Tilden, Nyholm, Organometallic Chemistry, Liversidge) e outras distinções por diversas instituições científicas, tais como a Academia das Ciências Soviética, o Instituto Kurnakov de Química Geral e Inorgânica (Medalha Chugaev e diploma), e recebeu graus honorários pelas Universidades de Lund, Pierre e Marie Curie (Paris), East Anglia e Sussex. Foi-lhe ainda atribuída (1978) uma "Honorary Fellowship" pelo Emmanuel College, seu antigo colégio, com o qual manteve sempre laços de grande amizade, o que o deixou particularmente sensibilizado.

O seu espólio científico inclui cerca de 400 artigos e os seus interesses compreendiam também a numismática, a arte e o gosto por viajar.

J. Chatt foi um dos maiores químicos deste século, metódico, sempre em busca da perfeição, não só com uma formação científica abrangente e multidisciplinar como ainda dotado de uma intuição química rara.

Com uma dimensão humana invulgar, uma personali-

dade digna, de educação esmerada mas sem vaidades (embora consciente do seu valor), mentalidade aberta, de trato afável com pessoas de todos os níveis intelectuais ou sociais, soube ainda levar uma vida familiar feliz, tendo tido a ventura e o mérito de encontrar na sua esposa Ethel o apoio, a tranquilidade e o equilíbrio indispensáveis à sua expressão completa em termos humanos, morais e profissionais. J. Chatt foi (e será) um exemplo de vida a seguir e a inspiração científica a não perder.

Assim foi o homem e o cientista J. Chatt, feliz por ter vivido ao longo do que considerou terem sido alguns dos melhores anos da ciência, especialmente da química inorgânica, mas crítico da política actual da "relevância" (em termos de interesses comerciais ou nacionais ou, possivelmente, das chamadas "áreas prioritárias") dos temas da investigação científica ("the legislators talk of relevance, but the most important discoveries of science were rarely planned" e "... the scientist who discovers... may never know the value or extent of what he has

found" [1]) e da morosa burocracia enganadoramente favorável à parcimónia das instituições financiadoras e fortemente restrigente da actividade nobre de investigação ("... now scientists spend almost as much, if not more, time foraging for money to support their work than they do in creative science" e "... if you want really good new science, choose a dedicated scientist and let him get on with it. Do not keep pestering him for reports and programmes"[1]).

Será que as novas gerações de governantes, gestores de ciência, empresários e cientistas conseguirão contrariar aquelas tendências, a bem da extensão do período de ouro do progresso da ciência de qualidade ("a really good new science") em favor de uma ciência de pseudo-relevância ou pseudo-prioritária, burocratizada e condicionada por parâmetros de menor qualidade científica?

BIBLIOGRAFIA

- 1 - "Interview of Joseph Chatt (A Celebration of Inorganic Lives)", G.J Leigh, *Coord. Chem. Rev.*, **108** (1991) 1-25.

- 2 - C. Eaborn, "Professor Joseph Chatt, CBE, FRS, 6 Nov. 1914 - 19 May 1994"; XVIth Internat. Conference on Organometallic Chemistry, Univ. Sussex, Brighton, 1994.

- 3 - W. A. Campbell e N.N. Greenwood, "Contemporary British Chemists", Taylor & Francis Ltd, Londres, 1971, p. 53.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. R.L. Richards e ao Prof. G. J. Leigh (Nitrogen Fixation Laboratory, Univ. Sussex) a disponibilização de alguns dados biográficos e a fotografia que se insere neste texto, bem como ao Prof J.J.R. Fraústo da Silva (I.S.T.) o estabelecimento do contacto com o Prof J. Chatt e a viabilização das condições que permitiram ao autor, em 1973, viajar para o seu laboratório e aí desenvolver o trabalho de investigação até ao doutoramento.

*Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

EuChem-Surface Forces in Science and Technology

A capital sueca, Estocolmo, é o palco escolhido para a conferência "Surface Forces in Science and Technology", organizada pelo Comité Nacional Sueco para a Química e com data marcada para os dias 15, 16 e 17 de Junho do próximo ano. A conferência cobre os mais recentes progressos no estudo das inte-

rações moleculares, nos seus aspectos experimentais e teóricos.

Toda a correspondência relativa ao encontro científico deve ser enviada para: The Swedish Committee for Chemistry, Wallingatan 24 3tr, S-111 24 Stockholm (tel. 46-8-115280; fax. 46-8-106678).

11º Congresso internacional sobre catálise

Entre 30 de Junho e 5 de Julho de 1996 decorre em Baltimore, Maryland, nos Estados Unidos, o 11º. Congresso Internacional de Catálise, organizado pela Sociedade de Catálise da América do Norte. Os organizadores do evento querem privilegiar comunicações que descrevam novas aplicações da catálise

industrial e avanços na preparação e caracterização de catalisadores.

Autores e investigadores interessados podem contactar Dr. Kathleen C. Taylor, Physical Chemistry Department, General Motors NAO R&D Center, 30500 Mound Road, Warren, MI, 4809-9055 USA (tel. 1-810-986-8697); E-mail: KTAYLOR a CMSA. GMR. COM

Tecnologia limpa em Maui e Lisboa

Peritos europeus participam entre 16 e 20 de Outubro próximo na conferência do Pacífico sobre "Controle Ambiental do Processo de Combustão". O evento decorre em Maui, Hawai. Os representantes europeus apresentarão um documento sobre o programa europeu R&D de tecnologias de carvão limpas, e prepararam-se para negociar a participação da Austrália e do Canadá no referido programa.

Os resultados finais do programa têm apresentação marcada para a conferência que decorrerá em Lisboa nos dias 28 e 29 de Novembro deste ano, e onde se procederá à análise e discussão do programa, bem como a matérias específicas no domínio do uso combinado da biomassa ou outros desperdícios

com carvão de pedra para produzir energia amiga do ambiente. Na capital portuguesa discutem-se ainda processos alternativos de abordagem a estas questões e implicações tecno-económicas.

Mais informações disponíveis sobre a conferência de Maui através de European Commission, DG XII/F3, Mr. J. M. Bemtgen, 200 rue de la Loi, B-1049 Brussels (tel. 32-2-2962071; fax. 32-2-2964288). Para contactos sobre a conferência de Lisboa, os interessados devem contactar em Bruxelas ou em Lisboa para o Instituto Superior Técnico, departamento de Engenharia Mecânica, Profª. Maria Graça Carvalho, Av. Rovisco Pais, P-1096 Lisboa Codex (tel. 351-1-8417372; fax 351-1-8475545)

Seminários Agostinho Lourenço

A partir de Novembro deste ano, realizar-se-ão com periodicidade aproximadamente mensal os Seminários Agostinho Lourenço. Estes seminários, organizados pelo Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, são dirigidos a docentes, investigadores e alunos, com o objectivo de divulgar com profundidade, mas de forma a serem entendidos por não especialistas, os trabalhos de investigação de cientis-

tas nacionais e estrangeiros da área da Química e Bioquímica. O programa para 1995 será oportunamente divulgado. Em 1994 serão realizados dois seminários: "A energia das moléculas" por José Artur Martinho Simões (FCUL), no dia 23 de Novembro, e "Introdução sistemática de assimetria e flexibilidade electrónica: contribuição para o controlo da reactividade dos metalocenos de Mo e W" por Carlos C. Romão (IST e ITBQ), no dia 14 de Dezembro.

Europa e Japão colaboram na ciência

A Europa e o Japão mantêm actualmente um importante programa de cooperação científica em diversos fóruns internacionais. Em Outubro de 93 foi criado o Fórum Euro-Japonês da Ciência e da Tecnologia, mas a cooperação tem-se desenvolvido sobretudo no campo da fusão termonuclear, da biologia, na produção de sistemas industriais, energia e ambiente.

Desde 1988, a União Europeia e o Japão, juntamente com Estados Unidos e Rússia, colaboram no reactor nuclear experimental internacional ITER e no programa de pesquisa japoneses de energia atómica JAERI.

No campo da biologia, europeus e japoneses estão empenhados no Programa Ciência Fronteira Humana (HFSP), que desenvolve trabalho no âmbito da pesquisa cerebral, dos mecanismos moleculares e das funções biológicas.

Energia e ambiente são igualmente áreas de colaboração. Cientistas dos dois continentes estudam actualmente medidas tendentes a minimizar o impacto do CO₂ e os processos de combustão. Além disso, promovem intercâmbio de investigadores entre instituições universitárias, institutos nacionais e laboratórios da indústria.

Energia para o futuro

A Comissão Europeia publicou no âmbito do JET (Joint European Torus) um relatório sobre a fusão nuclear intitulado "Fusão Nuclear: Energia para os Séculos Futuros". O documento inclui informação detalhada sobre a fusão nuclear, o balanço das realizações do JET e a sua relação com o programa europeu de fusão.

O JET é o maior experimento nuclear mundial, produto do entendimento entre os Doze, a Suécia e a Suíça. O seu principal objectivo é obter um estudo do

plasma em condições o mais aproximadas possível das necessárias num reactor termonuclear.

Os interessados em obter uma cópia do relatório devem contactar o Office for Official Publications of the European Communities, 2 Rue Mercier, L-2985 Luxembourg (tel. 352-499281; fax 352-488573). Para mais informações sobre o JET devem contactar: Public Relations Group, JET Joint Undertaking, Abingdon OX14 3EA, United Kingdom.

Pharmaceutical applications of NIR spectroscopy

A Sociedade Sueca de Química e a Academia Sueca de Ciências Farmacêuticas realizam entre 13 e 15 de Junho de 1996, em Estocolmo, a conferência NIR Spectroscopy, que decorrerá em conjunto com a conferência nacional "Analytical Days",

usualmente frequentada por cerca de 700 analistas químicos suecos. Mais informação pode ser pedida para The Swedish Chemical Society, Wallingatan 24, 3tr, S-111 24 Stockholm, Sweden (tel. 4684115260; fax. 468106678).

Euroanalysis IX Bolonha, Setembro 96

Entre 1 e 7 de Setembro de 96, realiza-se na cidade italiana de Bolonha a conferência trienal de química analítica Euroanalysis, organizada pelo grupo de trabalho em química analítica da Federação das Sociedades de Química Europeias e pela divisão de química analítica da Sociedade Italiana de Química. A Euroanalysis apresenta um programa científico variado que pretende abarcar todas as áreas da química analítica. Os organizadores sugerem tópicos no campo da educação, validação em química analítica, materiais de referência, etc..

Para assegurar a mais alta

qualidade científica, as comunicações propostas serão avaliadas por um painel internacional. O inglês é a língua oficial da conferência e não será feita tradução simultânea.

Os organizadores disponibilizaram acomodações em hotéis e ainda uma rede de quartos de baixo custo cedidos em colégios da cidade italiana medieval.

Os contactos por correio ou fax devem ser feitos para Prof. L. Sabbatini, Euroanalysis IX, Dipartimento de Chimica, Università di Bari, Via Orabona, 4, 7016 Bari (Italy) (tel. 39-80-242020/16/14; fax 39-80-242026)

Curso de Química Oceanográfica 1994-95

O curso de Química Oceanográfica, à distância, é dirigido a licenciados em faculdades experimentais e decorre entre 1 de Dezembro deste ano e 20 de Maio de 95. A avaliação curricular será feita em quatro momentos (à distância) e inclui a redacção de um trabalho monográfico, um trabalho experimental em centro contactado pelo aluno perto da

sua área de residência, e um exame final, este presencial, no mesmo centro. Quem superar as provas receberá o diploma outorgado pelo Centro da Universidade À Distância de Cádiz. Os interessados podem solicitar informação na Secretaria del Centro UNED, Plaza de San António, 2, 1102 Cádiz, Espanha (tel. 956-212303; fax. 212306).

Euro Abstracts informação disponível

A União Europeia prossegue com a sua política de informação e apoio a projectos de investigação e de desenvolvimento tecnológico nos Estados membros. Os projectos, organizados com base nos programas estruturais previamente delineados, definem as áreas onde a investigação se concentra.

Mas, para além disto, as actividades científicas e técnicas da UE incluem investigações sobre carvão e aço, doenças profissionais, segurança, ambiente, tecnologia das novas energias, bem como medidas de promoção da transferência de inovações e tecnologia e acções tendentes a reforçar o mercado comunitário da informação.

Por conseguinte, os programas de investigação proporcionam um largo número de publicações — relatórios técnicos e científicos, sumários dos resultados dos projectos, actas de conferên-

cias, directórios científicos, últimas recensões sobre determinadas áreas científicas e técnicas, bem como informações de carácter mais genérico.

Nesta área se incluem os Euro Abstracts, publicação mensal editada pela DG XIII, que fornece resumos e dados bibliográficos das publicações existentes e indicação das línguas em que estão disponíveis.

Trata-se pois de um bom auxiliar para a indústria e para todos aqueles que se dedicam ou interessam pela ciência. Pode ser adquirido nos agentes de venda de UE mediante uma assinatura de 60 ecus ou avulso (5 ecus), ou directamente pedido ao departamento de publicações Oficiais, 2 Rue de Mercier, L -2985, Luxemburgo. O Euro Abstracts está também disponível no serviço "on line" gratuito, "RTD Publications", através do CORDIS no ECHO.



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

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

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

Resíduos Industriais em Portugal

Até final do século, Portugal produzirá entre 10 e 15 milhões de toneladas de resíduos industriais.

Todos os anos a indústria produz mais cerca de 1,4 milhões de toneladas. Uma grande parte tem como destino os solos ou as lixeiras a céu aberto. Desde 1986, o quantitativo de lixos produzidos cresceu 30%, embora a tendência não tenha confirmado os esperados dois milhões de toneladas anuais previstas para 95. Muitas toneladas de resíduos que precisam de selecção, tratamento e em alguns casos destruição sanitária.

O difícil quadro, resultante de décadas de indecisão e falta de planeamento estratégico ambiental, resultou agora no impasse político para decidir onde montar o sistema destinado a tratar, armazenar e incinerar pouco mais de 10% do total dos lixos da indústria.

Actualmente, alguns resíduos são controlados, sobretudo

os provenientes da indústria extractiva-em clara regressão devido ao fecho de 30 minas desde 1986 – depositados em condições controladas, e uma parte dos resíduos da produção eléctrica, enviados para aterros já existentes e para a indústria cimenteira que os incorpora na fabricação de cimento. A indústria transformadora, com uma tradição de descarga no solo dispõe também de estações de tratamento e aterros para recepção de lamas, desperdícios de curtumes e outros resíduos sólidos.

No final deste ano, o Estado propõe-se tomar a decisão sobre os locais onde construir o sistema de tratamento centralizado, constituído por uma central com uma unidade de incineração e outra de tratamento físico-químico, uma estação de transferência e dois aterros controlados. O processo vem sendo discutido de forma alargada no seio do Fórum do Sistema Integrado, uma espé-

cie de câmara de debate em que se sentam departamentos governamentais, associações ambientais, autarquias e técnicos do ambiente.

À semelhança da Dinamarca e da Finlândia, países que preferiram sistemas centralizados, também em Portugal os técnicos consideram essa solução mais adequada para limitar o número de unidades, assegurando ao mesmo tempo um maior controle do equipamento e funcionamento a todos os níveis, incluindo o factor humano. Isto, se excluirmos o peso do critério económico, que concorreu igualmente para a opção centralizada, 25% mais barata do que uma alternativa que incluiria duas centrais de tratamento. No caso dos aterros, os cálculos estatais sustentam o contrário, ou seja, os menores custos associados ao transporte para dois aterros, um no norte e outro no sul do país, compensarão os sobrecustos do investimento e dos encargos de exploração associados ao desdobramento.

Os potenciais locais foram definidos tendo em conta a distribuição geográfica dos resíduos, filosofia racional que os próprios técnicos independentes defendem.

Depois de estabelecido o princípio, os técnicos definiram zonas de macrolocalização. Neste caso, os eixos Setúbal-Lisboa e Porto-Aveiro surgem como os mais sérios candidatos e albergar a incineradora e os aterros. Beja é o maior produtor nacional de resíduos, devido às minas de Neves Corvo. No seu conjunto, o distrito de Setúbal tem 42% da produção de lixos industriais e é o maior produtor de lixos da indústria transformadora.

Mas o mais difícil será certamente a escolha do local exacto. Os estudos de localização apontam Setúbal, Estarreja e Aveiro como locais de preferência, uma vez que têm já infraestruturas montadas, uma importante zona industrial e uma menor densidade populacional.

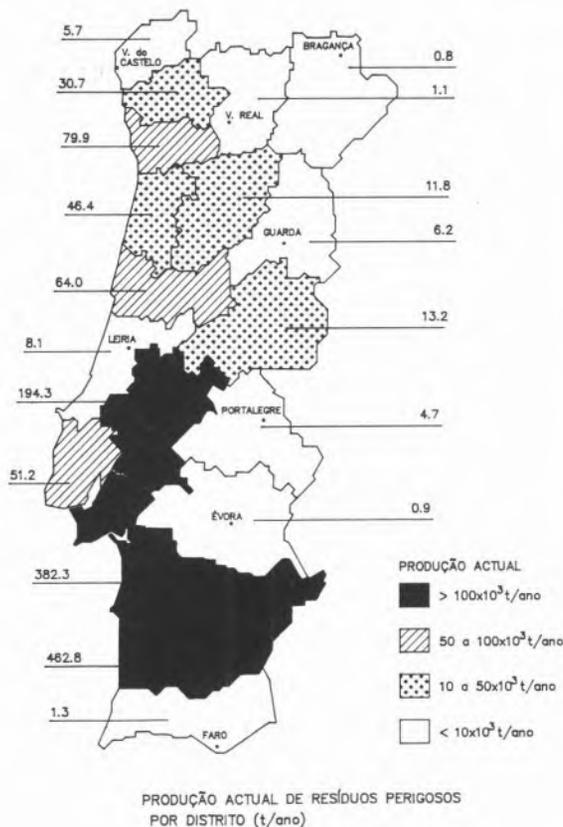
RACIONALIDADE E QUIMIOFOBIA

Porém, em todos os locais seleccionados depois dos respectivos estudos geográficos, as populações vieram para a rua manifestar o que alguns especialistas já chamam a *quimiofobia*. Paralisaram estradas, boicotaram eleições, ameaçam fazer greves colectivas e jornadas sistemáticas de desobediência civil, ignorando as razões pragmáticas dos técnicos ou sequer a urgência ecológica dos políticos.

Em 12 locais seleccionados para instalar a central incineradora não houve acordo da população em nenhum. Apenas protestos e negativas rotundas. Em Sines já foi criada uma "comissão de luta contra a instalação da incineradora", com base no "perigo de destruição do turismo, da pesca e da natureza", e a cidade ameaçou uma "greve verde". Em Colmeias, Leiria, os habitantes, com o apoio da autarquia, boicotaram as eleições para o Parlamento Europeu. Em Grândola, o próprio PSD local apoiou a oposição a um eventual aterro. No Seixal, o presidente da Câmara avisou que não permitiria que lhe "estragassem o Plano Director Municipal". Na Bobadela, Loures, em Estarreja, em Oliveira do Bairro e em Setúbal, o cenário repetiu-se.

De qualquer forma, a tecnologia utilizada prevê um rigoroso controle de segurança destinado a mitigar os riscos inerentes da tecnologia e do factor humano. A incineradora e o tratamento físico-químico empregam vários sistemas de controle, comando e monitoração e os reservatórios de resíduos líquidos estão equipados com sistemas de ventilação, sistemas contra incêndio, blocagem do betão, etc. Ou seja, o conjunto dos sistemas de segurança deveria alimentar um princípio de racionalidade nas populações e responder às inquietações da *quimiofobia*.

A subdirectora geral do Ambiente, Almerinda Antas, como



de resto a maioria dos técnicos governamentais, considera estes receios "infundados e inexplicáveis". "As pessoas fazem o paralelismo entre os resíduos industriais e os resíduos radioactivos. Nós não temos energia nuclear. Em Portugal consumimos e produzimos menos matérias primas perigosas. São resíduos que contêm componentes perigosos muito diminutos em relação à matéria-prima utilizada. Com o sistema integrado vamos exigir dos industriais uma caracterização exaustiva sobre os componentes dos resíduos que produzem. Será a própria indústria a embalá-los e obrigada fornecer informações rigorosas".

No entanto, nem os spots de desenhos animados exibidos na televisão, nem o conceito da "fábrica transparente", que configura uma participação alargada à comunidade na administração da central incineradora, conseguiram convencer as populações. Nenhuma explicação técnica conseguiu ultrapassar o medo. O mesmo medo alimentado pela tradicional inadequação entre indústria e meio-ambiente e por décadas de descarga indiscriminada nos rios e nas lixeiras. Além disso, existe um problema político de fundo, isto é, nenhum presidente de câmara que apoie a instalação do aterro ou da central incineradora será reeleito. Portanto, os políti-

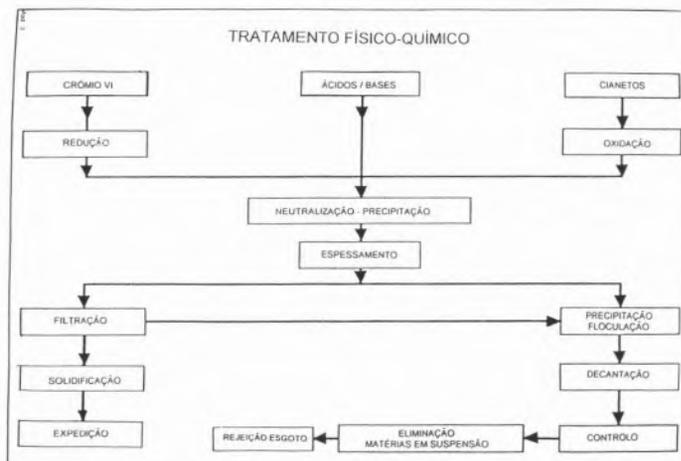
cos têm um problema, e os técnicos têm o problema dos políticos. Na pior das hipóteses, o Governo pode ver-se obrigado a construir uma central incineradora sob vigilância da GNR.

QUEIMA E TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

A unidade de incineração, a instalar no centro-sul do país, terá acoplada uma unidade para tratamento físico-químico e ocupa uma área previsível de 8 ha, incluindo área de armazenagem e infraestruturas.

A incineração é considerada a melhor solução para tratar lixo, embora alguns resíduos, sobretudo os de alto teor em água, não contemham poder calorífico suficiente e como tal sejam encaminhados para outros processos. De qualquer forma, os remanescentes dos processos de tratamento terão como destino final o aterro controlado.

Para a queima seguem apenas 37 mil toneladas anuais de resíduos líquidos sólidos ou pastosos (emulsões de óleos usados, resíduos orgânicos e soluções ácidas com metais pesados, resíduos do comércio e serviços, fibras sintéticas, óleos e gorduras, entre outros) produzidos na sua maioria nos distritos de Setúbal, Lisboa e Porto. De fora ficam resíduos radioactivos, substâncias



as explosivas, os PCB, os resíduos com riscos patogénicos e os solventes e pesticidas com alta incorporação de cloro.

A aceitação dos lixos prevê análises prévias para estabelecer o chamado "relatório prévio do perfil do resíduo", uma ficha sobre as suas propriedades físico-químicas, sobre o processo de produção, o poder calorífico, o ponto de inflamação, etc... É esta ficha que estabelece o destino, o método de tratamento e de armazenagem e o transporte adequado. Para evitar qualquer alteração entre a amostra inicial e a carga enviada, o carregamento será submetido a análise de controle.

O processo de combustão efectua-se num forno rotativo com um tempo de retenção entre

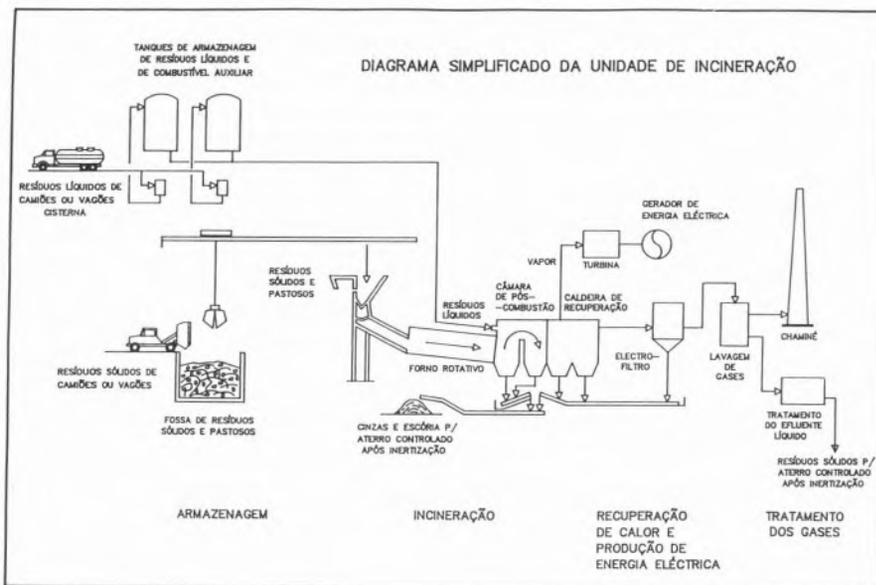
uma e quatro horas, e cuja eficiência destrutiva de compostos orgânicos atinge, segundo os técnicos, 99,99% de eficácia.

Uma câmara de pós-combustão permite arrefecer e purificar os gases, que saem a mais de 1100 graus celsius. As escórias são recolhidas e transportadas para uma fossa de betão, acondicionadas em contentores e depois transferidas para o aterro.

O complexo inclui uma unidade de tratamento físico-químico destinada a 16 mil toneladas anuais de resíduos inorgânicos, minerais, aquosos ou sólidos vindos de sectores como a indústria química e a metalomecânica. Pesados, analisados e armazenados em reservatórios para o efeito, no caso das lamas, e em tambores e fossas no caso dos sólidos, antes de serem solidificados e enviados para aterro sofrem então um tratamento que visa reduzir certos compostos, como por exemplo os cromatos, muito tóxicos e presentes nos efluentes dos banhos de cromagem.

Os efluentes gerados neste processo são eles próprios tratados e controlados antes de serem lançados no colector geral ou na rede de drenagem independente.

O modelo de incineradora escolhido pelo governo foi criticado por a tecnologia seleccionada não estar preparada para queimar resíduos de compostos clorados (os PCB e os solventes clorados ou outros compostos com cloro). Agentes tóxicos de grande



estabilidade química e baixa volatilidade, perigosos para o homem, os PCB (policlorobifenilos) são aplicados nos fluidos de aquecimento dos transformadores eléctricos e actualmente exportados para Inglaterra. A responsável governamental Almerinda Antas considera que "Portugal tem um quantitativo de PCB muito diminuto para eliminar e por isso era injustificado construir uma unidade mais cara. Se Portugal investisse numa central de tratamento desse tipo, em pouco tempo esgotaria os seus próprios resíduos, ficando aberto à importação de resíduos alheios".

Portugal exportou em 92 para aterros ingleses e para incineração em centrais francesas e britânicas quase meia tonelada de resíduos perigosos (solventes com mais de 5% de cloro, lamas e PCB), uma quantidade quatro vezes menor do que a exportada em 1990.

ATERROS

Dois aterros controlados completam o sistema. Muito provavelmente, um será construído no Norte e o outro no Centro-Sul do país. Em traços muito gerais, um aterro controlado é um local drenado de armazenagem de resíduos acondicionados em camadas que vão sendo cobertas. O estudo técnico recomenda a "deposição em extensão", ou seja, a criação de células de deposição diária, demarcadas em função da quantidade diária de resíduos. Estes sectores diários interligam-se até ocuparem a extensão de área a aterrar, formando um primeiro estrato que depois de coberto será sobreposto com o estrato seguinte.

Com uma área prevista de 8 a 10 hectares, 10 metros de profundidade e um prazo de vida útil de seis anos, o aterro é forrado com uma membrana impermeável sintética em polietileno de alta densidade, com uma espessura

variável entre 1,2 e 2,5 mm, protegida superior e inferiormente por geotêxtil não tecido, um material que protege a membrana de risco de perfuração.

Um sistema de drenagem evita que as chamadas águas de lixiviação, pluviais ou outras, se possam infiltrar nos solos.

Todos os resíduos que entrem no sistema acabam no aterro, incluindo as cinzas volantes resultantes da incineração e os resíduos submetidos a tratamento físico-químico. Prevê-se que estes aterros recebam anualmente cerca de 145 mil toneladas de resíduos. Alguns líquidos, substâncias explosivas, oxidantes ou inflamáveis, resíduos infecciosos hospitalares ou embalagens contaminadas não são admitidos.

No fim da sua vida útil, o aterro é selado e a área de superfície impermeabilizada, recoberta com geotela e material drenante, aterrada e revegetada. Os equipamentos de apoio à exploração são

desmantelados e a qualidade das águas de superfície e subterrâneas monitoradas regularmente.

A escolha do local é também o mais problemático neste caso, apesar de existirem zonas que se aproximam dos critérios geográficos ponderados (baixo coeficiente de permeabilidade dos solos, distância de linhas de água de consumo ou subterrâneas, visibilidade, isolamento de zonas habitadas e afastado de falhas sísmicas activas ou prováveis, do risco de cheias ou pluviosidade, entre outros aspectos). No entanto, o estudo de alternativas do sistema prevê já a dificuldade de encontrar o sítio ideal, e muito provavelmente os técnicos terão que contentar-se com o "mal menor". No entanto, novas normas sobre aterros, em preparação na UE, poderão vir a fazer rever os projectos existentes.

Carlos Alberto Saraiva



Desde 1967

26 Anos ao Serviço da Investigação e Indústria

Aparelhagem de Instrumentação e Controlo
Equipamento de Aquisição e Controlo
Representantes exclusivos da
EG & G / PAR

MAGNETROM – COMÉRCIO E INDÚSTRIA DE APARELHAGEM ELÉCTRICA, S.A.

Rua Fialho de Almeida, 5-2º Dt.º – 1000 LISBOA
Tel. 387 19 18 Fax. 387 47 73



European Communities Chemistry Council Annual Report

Two meetings were held during the year, in May in Brussels at the offices of the Commission of the European Communities, and in October at the University of Venice by invitation of the Italian Chemical Society.

Mr E. J. de Ryck van der Gracht (Royal Netherlands Chemical Society) continued as Chairman and Dr J. S. Gow (Royal Society of Chemistry) as Vice-Chairman. The Secretariat was administered by the Royal Society of Chemistry, with Ms E.K. McEwan as Secretary. Professor F. Alderweireldt (Flemish Chemical Society) continued as Chairman of the Council's European Chemist Registration Board, Secretariat of which was administered by the Royal Society of Chemistry, with Mrs A. Bennett as Secretary.

At the end of the year there were 23 societies from 14 countries in membership. Following the agreement between the European Community member states and EFTA countries to establish a European Economic Area, national chemical societies in EFTA countries were invited to become members of the Council and to participate in its activities.

In June, a paper *Community Support for R&TD in Chemical Sciences and Technologies* was published in collaboration with CERC3 (Chairmen of the European Research Councils Chemistry Committee), COST (European Cooperation in the field of

Scientific and Technical Research: Technical Committee on Chemistry), EFCE (European Federation of Chemical Engineering), and CEFIC (European Chemical Industry Council). The Council also published in June a report *Chemistry for a Clean World* to elaborate certain issues raised in its earlier report *Chemical Science and Technology: European Needs for the 1990s*.

Two meetings of the European Chemist Registration Board were held during the year to consider applications submitted by the National Assessment Panels of participating member societies for the award of the designation 'European Chemist'. At the end of the year there were a total of 226 European Chemists, successful candidates being members of societies in Belgium (20), Denmark (2), France (2), Ireland (13), Italy (6), The Netherlands (17), Portugal (3), Spain (46) and the United Kingdom (117). All are entitled to use the designatory letters 'EurChem'. The Council continued to update its schedules of qualifications which provide a guide to the comparability of chemistry qualifications at three different levels.

The Council was represented by Professor F. Alderweireldt at the European Science Summit in Brussels in October. Links were maintained with the Federation of European Chemical Societies, the President, Dr R. Darms, being invited to participate in the Council's meetings.

cil's meetings.

Note:

The European Communities Chemistry Council (ECCC) was founded in 1973 with its primary object being:

'To act in an advisory or representative capacity in matters relating to the science and practice of chemistry'.

It comprises national societies, both learned societies and those with a membership of industrial chemists. The member societies represent a total of some 150,000 academic, industrial and government chemists.

Member Societies

The names of participating societies are given below:

BELGIUM: Societe Royale de Chimie, Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging, Fabechim-
Vebevechem;

DENMARK: Danish Chemical Society, Dansk Ingeniorforening, Kemiingeniorgruppen;

FINLAND: Association of Finnish Chemical Societies;

FRANCE: Societé Française de Chimie, Union Nationale des Associations, Françaises d'Ingenieurs Chimistes (UNAFIC);

GERMANY: Gesellschaft Deutscher Chemiker, DECHEMA - Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparateswesen, Verband angestellter Akademiker und lei-

tender Angestellter der Chemischen Industria eV;

GREECE: Association of Greek Chemists;

IRELAND: Institute of Chemistry of Ireland;

ITALY: Societa Chimica Italiana, Consiglio Nazionale dei Chimici;

LUXEMBOURG: Association de Chimistes Luxembourgeois;

NETHERLANDS: Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging;

NORWAY: Norwegian Chemical Society;

PORTUGAL: Sociedade Portuguesa de Química;

SPAIN: Real Sociedad Española de Química, Asociacion Nacional de Quimicos de España (ANQUE). Consejo General de Colégios;

UNITED KINGDOM: Royal Society of Chemistry,

Representatives of the following bodies are invited to participate:

- Federation of European Chemical Societies (FECS),
- European Chemical Industry Council (CEFIC),
- Chairmen of the European Research Councils Chemistry Committee (CERC3).

Quimitec '94

A Quimitec '94, 1ª Feira da Química Aplicada, do Plástico e da Borracha, realizou-se de 22 a 25 de Junho de 1994, nas instalações da EXPONOR/Feira Internacional do Porto, tendo sido organizada pela Associação Industrial Portuguesa, com a colaboração da Delegação do Porto da SPQ (entre outras entidades).

Na QUIMITEC participaram 105 expositores, tendo-se contabilizado um total de 5.259 visitantes. A SPQ participou com um stand próprio, no qual se fez a apresentação do Clube de Software da SPQ (a cargo de J.P. Leal), e organizou um ciclo de palestras que decorreram nos dias 22 e 23 de Junho, nomeadamente:

- Automatização Laboratorial, J.L. Costa Lima, Fac. Farmácia da U.P.

- Validação de Métodos Analíticos, Maria Arminda Alves, Fac. Engenharia da U.P.

- Borracha — Um referencial do Desenvolvimento Industrial, M. Caetano, Polimeros do Ave, SA

- Operação de Processos Industriais Assistida por Computador, S. Fayo de Azevedo, Fac. Engenharia da U.P.

A próxima edição de QUIMITEC está prevista para 1996.

J.L. Figueiredo



Lisboa 2000 — Euroanalysis XI

Nos passados dias 11 e 12 de Junho de 1994, decorreu em Toledo-Espanha, a 25ª. reunião anual da Working Party of Analytical Chemistry da Federação Europeia das Sociedades de Química (WPAC/FECS), na qual participei como delegada da SPQ. Desta vez o meu interesse e concentração não terá sido tanto nos trabalhos dos vários sub-grupos ou "Think-tanks" em Ensino da Química Analítica, Controlo de Qualidade ou História da Química Analítica. Um ponto da ordem de trabalhos houve, que requereu o meu particular empenhamento. Tratou-se de defender a candidatura da SPQ à organização, no ano

2000, da Conferência Europeia de Química Analítica, EUROANALYSIS XI.

Pelos estatutos da WPAC/FECS compete às sociedades membro, em alternância, a organização da série EUROANALYSIS. Em 1996, Bolonha albergará a EUROANALYSIS IX e Basileia será responsável pela EUROANALYSIS X, em 1998.

O facto de, por um lado, se tratar de uma data carismática, na qual se reflectem todas as expectativas no século XXI e por outro, haver candidatura análoga de um poderoso adversário (o anfitrião Prof. Miguel Valcarcel e a comunidade de Químicos Analistas esparhóis, com a pro-

posta da Feira de Barcelona), traduziu-se num ambiente tenso que colocou aos votantes, um de cada um dos 14 países-membro presentes, o terrível dilema da escolha. Tal levou a que diversos delegados chegassem a propor aos candidatos que considerassem uma "joint-venture"!

Por princípio, por não haver mandato para tal e por se anteverem óbvias dificuldades administrativas, ambos rejeitámos a hipótese de adiar a decisão por um ano, durante o qual efectuássemos negociações conjuntas.

Conduzindo uma defesa não convencional em que resumidamente se apresentou

Portugal, não como o fim da Europa, mas antes o princípio do Mundo e realçando a convicção de que a EUROANALYSIS é uma "joint-venture" da WPAC/FECS, conseguimos convencer o eleito-rado com uma votação de 9 votos a favor de Lisboa, 4 para Barcelona e 1 nulo.

É uma decisão que muito nos honra como cidadãos e como comunidade científica, mas é agora que tudo começa. A responsabilidade é grande, mas a capacidade de juntos concretizarmos um grande acontecimento não é menor.

Maria Filomena Camões
CECUL/Dept. Química-FCUL

1ª Reunião dos Presidentes dos Departamentos de Química, Engenharia Química e Bioquímica das Universidades Portuguesas

Como foi noticiado no número anterior de *Química*, realizou-se na Curia, em 17 e 18 de Junho, a 1ª Reunião dos Presiden-

tes dos Departamentos de Química, Engenharia Química e Bioquímica das Universidades Portuguesas. Foram tema de discussão os

planos curriculares das respectivas licenciaturas, os rácios fixados, os resíduos e a segurança e a grave situação das bibliotecas.

Inicia-se no presente número a publicação de uma série de artigos caracterizando os Departamentos mencionados.

I Encontro Nacional de Química Orgânica

Vai ter lugar, em Junho de 1995, na Universidade do Minho, o I Encontro Nacional de Química Orgânica, organizado pela divisão de Química Orgâni-

ca da Sociedade Portuguesa de Química e pelo Departamento de Química da Universidade do Minho.

O Encontro, de que se dá

notícia para início de preparação de trabalhos, contará com conferências plenárias proferidas por professores portugueses e estrangeiros, bem como com

comunicações diversas em cartaz ou orais. Para mais informações, deverão os interessados contactar o departamento da Universidade.

8º Encontro Luso-Galego de Química

O 8º Encontro Luso-Galego de Química decorrerá de 23 a 25 de Novembro de 1994, nas instalações do Instituto de Biologia Molecular e Celular da UP, R. do Campo Alegre 823, Porto, sobre o tema geral "Química e Ambiente". Estão previstas as seguintes Conferências Plenárias:

• Nitrocompuestos, especi-

es biologicamente activas, J. Casado, Univ. Salamanca

• Aplicação da análise por injeção em fluxo em determinações ambientais, A. Rangel, ESB/UB

• Tratamento anaerobio de águas residuales con compuestos toxicos, J. Lema, U. Santiago de Compostela

• Control de las emisiones a la atmósfera en centrales térmicas de carbón españolas, A. Duran, ENDESA, Madrid

• Experiencias e simulaciones com elementos combustíveis heterogéneos para modelização de fogos, J.A. Duarte, FCUP

• O tratamento de resíduos sólidos por compostagem. Apli-

cação a resíduos tóxicos e perigosos. R. Ganho, UNL

Aceitam-se comunicações até 8 de Outubro. A 2ª Circular do Encontro pode ser solicitada à SPQ/Porto, Faculdade de Engenharia, DEQ, 4099 Porto Codex.

J.L. Figueiredo



Pure and Applied Chemistry

66 (3) (1994)

373

Invited lectures presented at the International Conference on Thermodynamics of Solutions and Biological Systems, held in New Delhi, India: 3-6 January 1993.

533

Standard quantities in chemical thermodynamics. Fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC Recommendations 1994).

553

Vapour-liquid equilibria in alkan-1-ol + n-alkane mixtures (Technical Report).

565

Terminology and conventions for microelectronic ion-selective field effect transistor devices in electrochemistry (IUPAC Recommendations 1994).

571

Symbols for fine and hyperfine structure parameters (IUPAC Recommendations 1994).

577

Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC Recommendations 1994).

595

Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994).

609

Recommendations for nomenclature in laboratory robotics and automation (IUPAC Recommendations 1994).

631

Separation and preconcentration of trace elements and their physico-chemical forms in aqueous media using solid membranes (Technical Report)

641

Mercury(II) oxide and silver(I) oxide electrodes in aqueous solutions (Technical Report)

66 (4) (1994)

659

Plenary and invited lectures presented at the Second International Symposium on Bioorganic Chemistry, held in Fukuoka, Japan: 6-10 June 1993

873

Structure-based nomenclature for irregular singlestrand organic polymers (IUPAC Recommendations 1994)

891

Quantities and units for electrophoresis in the clinical laboratory (IUPAC Recommendations 1994).

897

Quantities and units for

centrifugation in the clinical laboratory (IUPAC Recommendations 1994).

909

Applications of IUPAC-IFCC recommendations on quantities and units to WHO biological reference materials for diagnostic use.

915

Standardized method for the estimation of β_2 -microglobulin, retinol-binding protein and albumin in urine (Technical Report).

66 (5) (1994)

931

Main lectures presented at the Tenth International Symposium on Carotenoids held in Trondheim, Norway: 20-25 June 1993

1077

Glossary for chemists of terms used in Physical Organic Chemistry

Glossário de Termos em Fotoquímica

Tradução do Glossário de Fotoquímica Recomendado pela IUPAC

HUGH D. BURROWS* e MIGUEL G. NEUMANN**

A existência de uma grande comunidade de fotoquímicos e fotofísicos de língua portuguesa em Portugal e no Brasil (>100) levou à necessidade de estabelecer termos comuns para as propriedades e processos utilizados nesta área.

A Comissão de Fotoquímica da Divisão de Química Orgânica de IUPAC preparou um documento, em que foram definidos estes termos ("Glossary of Terms used in Photochemistry", preparado por S.E. Braslavsky e K.N. Houk, *Pure & Appl. Chem.*, **60** (1988) 1055-1106). Aproveitamos este documento para realizar a presente tradução, tendo como objectivo não a redefinição dos termos, mas a sua tradução em português. As definições de cada termo encontram-se na versão original em inglês.

Para elaborar esta tradução, os autores fizeram durante mais de 5 anos um inquérito e ampla consulta de praticamente todos os grupos de Fotoquímica

e Fotofísica de Portugal e do Brasil, os quais colaboraram activamente fornecendo elementos importantes para este trabalho. Também foram consultados linguistas, e recorremos a dicionários (técnicos) e outras publicações pertinentes. Nesta fase, não é possível, e também não seria saudável, ter o acordo para todos os termos traduzidos, mas os termos apresentados são os que obtiveram o consenso da maioria dos participantes. Nos casos em que há mais do que uma tradução aceite, ou em Fotoquímica ou em áreas relacionadas, apresentamos as duas traduções.

Na listagem apresentada não foram incluídos alguns termos para os quais não foi encontrada uma tradução apropriada (por exemplo *hole burning*, *cavity dumping*). Também, não foram incluídos termos com traduções óbvias (por exemplo *Kasha's Rule*, *Jablonski diagram*).

Considerando as diferenças ortográficas entre Portugal e

Brasil tentámos utilizar traduções comuns, mas com as grafias dos dois países. A versão Brasileira deste Glossário foi publicada em *Química Nova* **16** (1993) 71-76.

Finalmente, reconhecendo as suas limitações, os autores consideram que este trabalho é

uma primeira tentativa de propor termos comuns em Fotoquímica para os investigadores de língua portuguesa. Isto implica um processo dinâmico, que deve contemplar revisões periódicas, de acordo com as sugestões e necessidades dos utentes.

ABSORBANCE (A)	Absorvância, Absorvência
ABSORPTION	Absorção
ABSORPTION COEFFICIENT (decadic or Napierian)	Coefficiente de absorção (decimal ou natural)
ABSORPTION CROSS SECTION (s)	Secção eficaz de absorção
ABSORPTIVITY	Absortividade
ACTINOMETER	Actinómetro
ACTION SPECTRUM	Espectro de acção
ADIABATIC PHOTOREACTION	Fotorreação adiabática
ALPHA-CLEAVAGE	Clivagem alfa
ALPHA-EXPULSION	Expulsão alfa
AM(0) SUNLIGHT	Irradiação solar a AM(0)
AM(1) SUNLIGHT	Irradiação solar a AM(1)
ANNIHILATION	Aniquilação
ANTI-STOKES SHIFT	Deslocamento anti-Stokes, desvio anti-Stokes
APPARENT LIFETIME	Tempo de vida aparente
ATTENUANCE (D)	Atenuação
ATTENUANCE FILTER	Filtro de atenuação, filtro neutro, filtro de densidade neutra
AUXOCHROME	Auxocromo
AVOIDED CROSSING	Cruzamento evitado
BANDGAP ENERGY (E _g)	Hiato energético
BANDPASS FILTER	Filtro de banda
	(...)



(...)

BATHOCHROMIC SHIFT	Deslocamento batocromático	EXCIMER LASER	Laser de excímero
BIOLUMINESCENCE	Bioluminescência	EXCIPLEX	Excíplexo
BIPHOTONIC EXCITATION	Excitação bifotônica	EXCITATION SPECTRUM	Espectro de excitação
BIPHOTONIC PROCESS	Processo bifotônico	EXCITON	Excitão
BIRADICAL	Birradical, dirradical	EXCITANCE	Excitância
BIRADICALOID	Birradicalóide	EXTERNAL HEAVY ATOM EFFECT	Efeito de átomo pesado externo
BLEACHING	Descoloração	EXTINCTION	Extinção
BLUE SHIFT	Deslocamento para o azul	EXTINCTION COEFFICIENT	Coefficiente de extinção
CHARGE TRANSFER (CT) STATE	Estado de transferência de carga (CT)	FILTER (Optical)	Filtro óptico
CHEMIEXCITATION	Quimiexcitação, quimioexcitação	FLASH PHOTOLYSIS	Fotólise por relâmpago (clarão)
CHEMILUMINESCENCE	Quimiluminescência, quimioluminescência	(LASER FLASH PHOTOLYSIS)	(Fotólise por pulso de laser)
CHROMOPHORE	Cromóforo	FLUENCE (H_0)	Fluência
CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence)	CIEEL (Luminescência iniciada quimicamente por permuta (troca) de electrões)	FLUENCE RATE	Velocidade de fluência
COHERENT RADIATION	Radiação coerente	FLUORESCENCE	Fluorescência
CONDUCTION BAND	Banda de condução	FLUX (ϕ)	Fluxo
CONFIGURATION	Configuração	f NUMBER	Factor f (ver Oscillator Strength)
CONFIGURATION INTERACTION	Interação de configurações	FORSTER EXCITATION TRANSFER (Dipole-dipole excitation transfer)	Transferência de excitação tipo Förster (por transferência dipolo-dipolo)
CONVERSION SPECTRUM	Espectro de conversão	FOURIER TRANSFORM SPECTROMETER	Espectrômetro de transformadas de Fourier
CORRELATION DIAGRAM	Diagrama de correlação	FRANCK-CONDON PRINCIPLE	Princípio de Franck-Condon
CORRELATION ENERGY	Energia de correlação	FREQUENCY (ν, ω)	Frequência
CRITICAL QUENCHING RADIUS (r_0)	Raio crítico de supressão (extinção)	FREQUENCY DOUBLING	Duplicação de frequência
CRYSTAL FIELD SPLITTING	Desdobramento de campo cristalino	FWHM (Full width at half maximum)	Largura a meia altura
CURRENT YIELD	Rendimento corrente	GAUSSIAN BAND SHAPE	Banda gaussiana
CUT-OFF FILTER	Filtro de corte	HALF-WIDTH (of a band)	Largura a meia altura (de banda)
CW (Continuous Wave)	Modo em onda contínua (CW)	HARMONIC FREQUENCY GENERATION	Geração de harmônicos
DARK PHOTOCHEMISTRY (Photo-chemistry without light)	Fotoquímica no escuro (fotoquímica sem luz)	HEAVY ATOM EFFECT	Efeito do átomo pesado
DEACTIVATION	Desactivação	HIGH PRESSURE MERCURY LAMP (arc)	Lâmpada de mercúrio de alta pressão (arco)
DELAYED FLUORESCENCE	Fluorescência retardada	HOT GROUND STATE REACTION	Reacção do estado fundamental quente
DELAYED LUMINESCENCE	Luminescência retardada	HOT STATE REACTION	Reacção de estado quente
DEPTH OF PENETRATION (of light)	Profundidade de penetração (de luz)	HYPERCHROMIC EFFECT	Efeito hiper Cromático
DEXTER EXCITATION TRANSFER (Electron exchange excitation transfer)	Transferência de excitação tipo Dexter (por troca (permuta) de electrões)	HYPERFINE	Hiperfino
DIABATIC PHOTOREACTION	Fotorreação diabática	HYPOCHROMIC EFFECT	Efeito hipocromático
DIPOLAR MECHANISM (of energy transfer)	Mecanismo dipolar de transferência de energia	HYPSOCHROMATIC SHIFT	Deslocamento hipsocromático
DIPOLE-DIPOLE EXCITATION	Transferência de excitação dipolo-dipolo	IMAGING	Formação de imagem
TRANSFER	Dirradical, birradical	INCOHERENT RADIATION	Radiação incoerente
DIRADICAL	Dose	INNER FILTER EFFECT	Efeito de filtro interno
DOSE	Estado duplete	INTEGRATING SPHERE	Esfera integradora
DOUBLET STATE	Laser de corantes	INTENDED CROSSING (of Potential Energy Surfaces)	Cruzamento pretendido (entre superfícies de energia potencial)
DYE LASER	Supressão (extinção) dinâmica	INTENSITY (of a light source; I)	Intensidade (de uma fonte luminosa)
DYNAMIC QUENCHING	Efectividade	INTENSITY (of a spectral feature)	Intensidade (de uma propriedade espectral)
EFFECTIVENESS	Eficiência (de um passo)	INTERFERENCE FILTER	Filtro de interferência
EFFICIENCY (of a step, η)	Espectro de eficiência	INTERFEROMETER	Interferômetro
EFFICIENCY SPECTRUM	Electroquimiluminescência (Electroquimioluminescência)	INTERNAL CONVERSION	Conversão interna
ELECTROCHEMILUMINESCENCE	Quimiluminescência (quimio-luminescência) electrogerada (ECL)	INTERNAL TRANSMITTANCE	Transmitância interna
ELECTROGENERATED	Electroluminescência	INTERSYSTEM CROSSING	Cruzamento intersistemas
CHEMILUMINESCENCE (ECL)	Correlação electrónica	IRRADIANCE (E)	Irradiância
ELECTROLUMINESCENCE	Transferência de excitação por troca (permuta) electrónica	ISOABSORPTION POINT	Ponto de isoabsorção
ELECTRON CORRELATION	Configuração electrónica	ISOCLINIC POINT	Ponto isoclinico
ELECTRON EXCHANGE EXCITATION TRANSFER	Migração de energia electrónica	ISOEMISSIVE POINT	Ponto isoemissivo
ELECTRONIC CONFIGURATION	Estado electronicamente excitado	ISOOPTACOUSTIC POINT	Ponto isooptoacústico
ELECTRONIC ENERGY MIGRATION	Electrofotografia	ISOBESTIC POINT	Ponto isobestico
ELECTRONICALLY EXCITED STATE	Emissão	ISOSTILBIC POINT	Ponto isostilbico
ELECTROPHOTOGRAPHY	Espectro de emissão	LAMP	Lâmpada
EMISSION	Emitância	LASER	Laser
EMISSION SPECTRUM	Migração de energia	LATENT IMAGE	Imagem latente
EMITTANCE	eficiência de armazenamento de energia	LIFETIME (τ)	Tempo de vida
ENERGY MIGRATION	Transferência de energia	LIGAND FIELD SPLITTING	Desdobramento pelo campo dos ligandos
ENERGY STORAGE EFFICIENCY	Gráfico de transferência de energia	LIGHT POLARIZATION	Polarização da luz
ENERGY TRANSFER	Intensificador	LIGHT SOURCE	Fonte luminosa
ENERGY TRANSFER PLOT	Excímero	LORENTZIAN BAND SHAPE	Banda Lorentziana
ENHANCER		LOW-PRESSURE MERCURY LAMP (arc)	Lâmpada de mercúrio de baixa pressão (arco)
EXCIMER		LUMINESCENCE	Luminescência
		LUMIPHORE (Luminophore)	Luminóforo
		MEDIUM-PRESSURE MERCURY LAMP (arc)	Lâmpada de mercúrio de média pressão (arco)
		MERRY-GO-ROUND REACTOR (Turntable reactor)	Reactor tipo carrossel
		MLCT (Metal-to-ligand charge-transfer)	MLCT (Transferência de carga metal-ligando)
		MODE-LOCKED LASER	Laser em sincronização de modo
		MOLAR ABSORPTION COEFFICIENT	Coefficiente de absorção molar



MULTIPHOTON PROCESS	Processo multifotônico	PUMP-PROBE TECHNIQUE	Técnica de excitação e análise
MULTIPLICITY (Spin Multiplicity)	Multiplicidade de spin	Q-SWITCHED LASER	Laser de comutação Q
n, π^* STATE	Estado n, π^* (ene-pi asterisco)	QUANTUM (of radiation)	Quantum/quanta (de radiação)
n, σ^* STATE	Estado n, σ^* (ene-sigma asterisco)	QUANTUM COUNTER	Contador de quanta
$n \rightarrow \pi^*$ TRANSITION	Transição $n \rightarrow \pi^*$ (ene-pi asterisco)	QUANTUM EFFICIENCY	Eficiência quântica
$n \rightarrow \sigma^*$ TRANSITION	Transição $n \rightarrow \sigma^*$ (ene-sigma asterisco)	QUANTUM YIELD (ϕ, γ)	Rendimento quântico
NATURAL LIFETIME	Tempo de vida radiativo (intrínseco)	QUARTET STATE	Estado quadruplo
NEUTRAL-DENSITY FILTER	Filtro neutro	QUENCHER	Supressor (extintor)
NON-ADIABATIC PHOTOREACTION	Fotorreação não-adiabática	QUENCHING	Supressão (extinção)
NON-LINEAR OPTICAL EFFECT	Efeito óptico não-linear	QUENCHING CONSTANT	Constante de supressão (extinção)
NON-RADIATIVE DECAY	Decaimento não radiativo	RADIANCE (L)	Radiância
NON-VERTICAL ENERGY TRANSFER	Transferência não-vertical de energia	RADIANT EMISSION	Emitância radiante
OPTICAL DENSITY	Densidade óptica	RADIANT ENERGY (D)	Energia radiante
OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY	Espectroscopia optoacústica	RADIANT (ENERGY) FLUX (ϕ)	Fluxo (de energia) radiante
ORBITAL (Atomic or Molecular)	Orbital (atômica ou molecular)	RADIANT EXCITANCE (W)	Excitância radiante
OSCILLATOR STRENGTH	Força de oscilador	RADIANT EXPOSURE (H)	Exposição radiante
PENETRATION DEPTH	Profundidade de penetração	RADIANT INTENSITY	Intensidade radiante
PHONON	Fonão	RADIANT POWER (P)	Potência radiante
PHOSPHORESCENCE	Fosforescência	RADIATIONLESS DEACTIVATION (Decay)	Desactivação não radiativa (Decaimento ou declínio)
PHOTOACOUSTIC EFFECT	Efeito fotoacústico	RADIATIONLESS TRANSITION	Transição não radiativa
PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY	Espectroscopia fotoacústica	RADIATIVE ENERGY TRANSFER	Transferência radiativa de energia
PHOTOAFFINITY LABELLING	Marcação por fotoafinidade	RADIATIVE LIFETIME (τ_0)	Tempo de vida radiativo
PHOTO-ASSISTED CATALYSIS	Catálise fotopromovida	RADIATIVE TRANSITION	Transição radiativa
PHOTOCATALYSIS	Fotocatálise	RADIOLUMINESCENCE	Radioluminescência
PHOTOCHEMICAL REACTION	Reação fotoquímica	RADIOLYSIS	Radiólise
PHOTOCHEMICAL SMOG	Smog fotoquímico	RED SHIFT	Deslocamento para o vermelho
PHOTOCHEMISTRY	Fotoquímica	RELATIVE SPECTRAL RESPONSIVITY (i, λ)	Resposta espectral relativa
PHOTOCHROMISM	Fotocromismo	RELAXATION	Relaxação
PHOTOCONDUCTIVITY	Fotocondutividade	RESONANCE ABSORPTION TECHNIQUE	Método de absorção ressonante
PHOTOCROSSLINKING	Reticulação fotoquímica	RESONANCE FLUORESCENCE	Fluorescência ressonante
PHOTOCURING	Fotocura	RESONANCE FLUORESCENCE TECHNIQUE	Técnica de fluorescência ressonante
PHOTOCURRENT YIELD	Rendimento de fotocorrente	RESONANCE LAMP	Lâmpada de ressonância
PHOTODETACHMENT (of electrons)	Fotoejeção de electrões	RESONANCE LINE	Linha de ressonância
PHOTOELECTROCHEMISTRY	Fotoelectroquímica	RESONANCE RADIATION	Radiação de ressonância
PHOTOELECTROCHEMICAL CELL	Célula fotoelectroquímica	ROVIBRONIC STATE	Estado rotovibrônico
PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY	Espectroscopia fotoelectrónica	SCINTILLATORS	Cintiladores
PHOTOEXCITATION	Fotoexcitação	SELECTION RULE	Regra de selecção
PHOTO GALVANIC CELL	Célula fotogalvânica	SELF-ABSORPTION	Auto-absorção
PHOTOIMAGING	Fotoformação de imagem	SELF-QUENCHING	Auto-supressão (auto-extinção)
PHOTOINDUCED POLYMERIZATION	Poimerização fotoinduzida	SENSITIZER	Sensibilizador
PHOTOINITIATION	Fotoiniciação	SENSITIZATION	Sensibilização
PHOTOIONIZATION	Fotoionização	σ, σ^* STATE	Estado σ, σ^* (sigma-sigma asterisco)
PHOTOLUMINESCENCE	Fotoluminescência	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ TRANSITION	Transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (sigma-sigma asterisco)
PHOTOLYSIS	Fotólise	SIMULTANEOUS PAIR TRANSITION	Transição dupla simultânea
PHOTON	Fotão	SINGLE PHOTON COUNTING	Contagem de monofóton
PHOTON FLOW (ϕ_p)	Fluxo de fótons (dN/dt)	SINGLE PHOTON TIMING	Cronometragem de monofóton
PHOTON FLUENCE (H_p)	Fluência de fótons ($N/\text{área}$)	SINGLET MOLECULAR OXYGEN	Oxigénio molecular singuleto
PHOTON COUNTING	Contagem de fótons	SINGLET-SINGLET ANNIHILATION	Aniquilação singuleto-singuleto
PHOTOOXIDATION	Fotooxidação	SINGLET-SINGLET ENERGY TRANSFER	Transferência de energia singuleto-singuleto
PHOTOXYGENATION	Fotooxigenação	SINGLET STATE	Estado singuleto
PHOTOPHYSICAL PROCESSES	Processos fotofísicos	SINGLET-TRIPLET ENERGY TRANSFER	Transferência de energia singuleto-triplete
PHOTOPOLYMERIZATION	Fotopolimerização	SOLAR CONVERSION EFFICIENCY	Eficiência de conversão solar
PHOTOREACTION	Fotorreação	SOLVENT SHIFT	Deslocamento solvatocromático
PHOTOREDUCTION	Fotorredução	SONOLUMINESCENCE	Sonoluminescência
PHOTORESIST	Fotofixador	SPECIFIC PHOTON EMISSION	Emissão específica de fótons
PHOTOSENSITIZATION	Fotossensibilização	SPECTRAL (PHOTON) EFFECTIVENESS	Efectividade espectral (de fótons)
PHOTOSENSITIZER	Fotossensibilizador	SPECTRAL OVERLAP	Sobreposição espectral
PHOTOSTATIONARY STATE	Estado fotoestacionário	SPECTRAL RESPONSIVITY	Resposta espectral
PHOTOTHERMAL EFFECT	Efeito fototérmico	SPECTRAL SENSITIVITY	Sensitividade espectral
PHOTOTHERMOGRAPHY	Fototermografia	SPECTRAL SENSITIZATION	Sensibilização espectral
PHOTOVOLTAIC CELL	Célula fotovoltaica	SPHERICAL RADIANCE	Radiância esférica
PIEZOLUMINESCENCE	Piezoluminescência	SPHERICAL RADIANT EXPOSURE	Exposição radiante esférica
POLARIZATION	Polarização	SPIN-ALLOWED ELECTRONIC TRANSITION	Transição electrónica permitida por spin
POPULATION INVERSION	Inversão de população	SPIN CONSERVATION RULE	Regra de conservação de spin
PREDISSOCIATION	Prédisociação	SPIN FLIP	Inversão de spin
PRIMARY (PHOTO) PROCESS	(Foto) processo primário	SPIN-ORBIT COUPLING	Acoplamento spin-órbita
PRIMARY PHOTOCHEMICAL PROCESS (Primary photoreaction)	Processo fotoquímico primário (Fotorreação primária)	SPIN-ORBIT SPLITTING	Desdobramento spin-órbita
PRIMARY (PHOTO) PRODUCT	(Foto) produto primário	SPIN-SPIN COUPLING	Acoplamento spin-spin
π, π^* STATE	Estado π, π^* (pi-pi asterisco)	SPONTANEOUS EMISSION	Emissão espontânea
π, σ^* STATE	Estado π, σ^* (pi-sigma asterisco)	STATE CROSSING	Cruzamento de estados
$\pi \rightarrow \pi^*$ TRANSITION	Transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (pi-pi asterisco)		
$\pi \rightarrow \sigma^*$ TRANSITION	Transição $\pi \rightarrow \sigma^*$ (pi-sigma asterisco)		



STATIC QUENCHING Supressão (extinção) estática
 STIMULATED EMISSION Emissão induzida
 SUPERRADIANCE Super-radiância
 SURFACE CROSSING Cruzamento de superfícies
 THERMAL LENSING Efeito de lente térmica
 THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE Fluorescência retardada por activação térmica (tipo E)
 THERMOCROMISM Termocromismo
 THERMOLUMINESCENCE Termoluminescência
 TICT STATE (Twisted internal Charge Transfer State) Estado não-planar de transferência intramolecular de carga
 TIME-CORRELATED SINGLE PHOTON COUNTING Contagem de monofóton correlacionada temporalmente
 TIME-RESOLVED SPECTROSCOPY Espectroscopia resolvida no tempo
 TRANSIENT SPECTROSCOPY Espectroscopia de transientes
 TRANSITION (DIPOLE) MOMENT (M_{nm}) Momento (dípolo) de transição
 TRANSITION POLARIZATION Polarização da transição
 TRANSMITTANCE (T) Transmitância
 TRIBOLUMINESCENCE Triboluminescência
 TRIPLET STATE Estado tripleto
 TRIPLET-TRIPLET ANNIHILATION Aniquilação tripleto-tripeto
 TRIPLET-TRIPLET ENERGY TRANSFER Transferência de energia tripleto-tripeto
 TRIPLET-TRIPLET TRANSITIONS Transições tripleto-tripeto
 TRIVIAL ENERGY TRANSFER Transferência de energia trivial
 TUNGSTEN-HALOGEN LAMP Lâmpada de tungsténio-halogénio
 TUNNELLING Tunelamento, efeito túnel
 TWO-PHOTON EXCITATION Excitação bifotónica
 UPCONVERSION Conversão ascendente
 UV DOSE Dose de radiação UV
 UV STABILIZER Estabilizador para ultravioleta
 VALENCE BAND Banda de valência
 VERTICAL TRANSITION Transição vertical
 VIBRATIONAL REDISTRIBUTION Redistribuição vibracional

VIBRATIONAL RELAXATION Relaxação vibracional
 VIBRONIC COUPLING Acoplamento vibrónico
 VIBRONIC TRANSITIONS Transições vibrónicas
 WAVELENGTH (λ) Comprimento de onda
 WAVENUMBER (σ , $\bar{\nu}$) Número de onda
 ZERO FIELD SPLITTING Desdobramento de campo nulo
 0-0 (ZERO-ZERO) ABSORPTION OR EMISSION absorção ou emissão 0-0 (zero-zero)

Relaxação vibracional
 Acoplamento vibrónico
 Transições vibrónicas
 Comprimento de onda
 Número de onda
 Desdobramento de campo nulo
 absorção ou emissão 0-0 (zero-zero)

* Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra
 ** Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560 São Carlos, Brasil

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as contribuições e sugestões de vários especialistas em Fotoquímica e áreas relacionadas, especialmente

PORTUGAL
 L.G. Arnaut (Univ.Coimbra)
 M.N. Berberan e Santos (Inst.Sup.Técnico)
 S.M.B. Costa (Inst.Sup.Técnico)
 J.A. Ferreira (Univ.Minho)
 M.I.C. Ferreira (Univ.Minho)
 S.J. Formosinho (Univ.Coimbra)
 A.L. Maçanita (Inst.Sup.Técnico)
 J.M.G. Martinho (Inst.Sup.Técnico)
 E.C. Melo (Inst.Sup.Técnico)
 M.G.M. Miguel (Univ.Coimbra)
 F. Pina (Univ.Nova Lisboa)
 M.J.E. Prieto (Inst.Sup.Técnico)
 A.M. da Silva (Univ.Algarve)
 L.F. Vieira Ferreira (Inst.Sup.Técnico)

BRASIL
 P. Berci Fo (USP)
 R. Bicca de Alencastro (UFRJ)
 A.B. Buarque Ferreira (UFRJ)
 L.H. Catalani (USP)
 G. Cilento (USP)
 T.D. Zambon Atvars (UNICAMP)
 Y. Kawano (USP)
 J.C. Netto-Ferreira (UFRJ)
 D. Nicodem (UFRJ)
 F.H. Quina (USP)
 M. Zeni Andrade (Univ.Caxias do Sul)

EQUIPAMENTO PARA CONTROLO DE QUALIDADE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA



NO ACTO DE DECIDIR PENSE NA QUALIDADE



SOQUÍMICA
 Sociedade de Representações de Química, Lda.

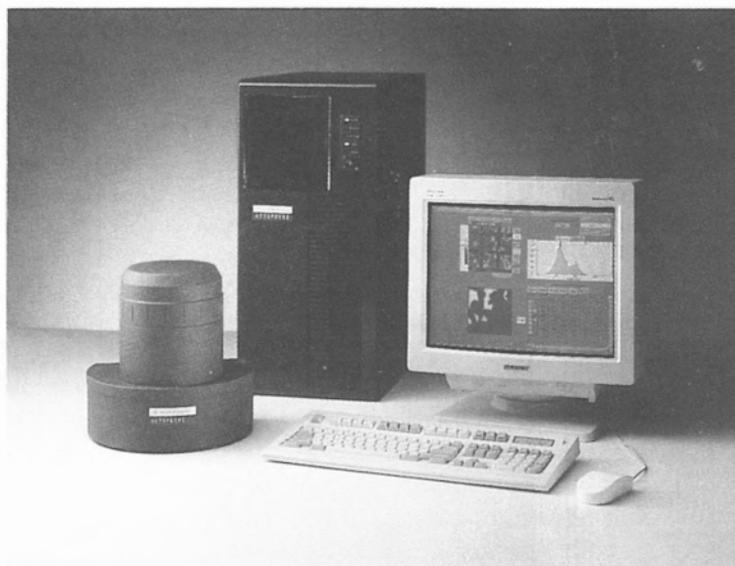
Rua Coronel Santos Pedroso 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
 Sede Social: Av. da Liberdade, 220, 2º • 1298 LISBOA CODEX
 Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO
 Tels.: 609 30 69/606 86 82/600 30 48 • Fax: 600 08 34

SCANNING PROBE MICROSCOPES

STM

AFM

CONTACTO
NÃO-CONTACTO
"TAPPING"

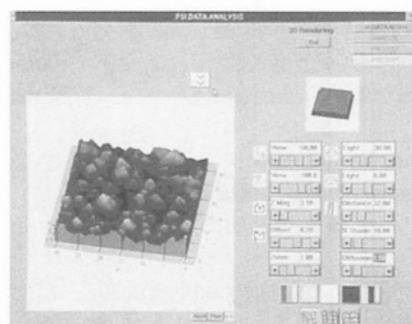


CÉLULA LÍQUIDA CÉLULA ELECTROQUÍMICA

Os microscópios AUTO-PROBE da PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS distinguem-se por algumas características únicas:

- Controlado em ambiente WINDOWS
- "Probes" pré-montados e pré-alinhados
- STM e AFM sem mudança da amostra
- Acesso a todos os sinais eléctricos

Em breve estará disponível em combinação com microscópio invertido para aplicações biológicas



3D

CAIOLAB

Apartado 3199
LEÇA DA PALMEIRA
4450 MATOSINHOS (PORTUGAL)
Telef. 351 (0) 2 996 48 45/6
Fax 351 (0)2 996 48 47



Novo Cromatógrafo Iónico Dionex, DX-100 agora com auto-supressão

J.M.R. Dias de Sousa*

SIMPLICIDADE

FIABILIDADE

PERFORMANCE

VALOR

A cromatografia iónica para os peritos

A cromatografia iónica é o método de 1ª escolha quando se deseja determinar uma multitude de componentes solúveis em água, presentes em matrizes complexas.

Combina a eficiência da separação cromatográfica com a detecção por condutividade, para se obterem análises altamente selectivas e com excelentes limites de detecção.

A DIONEX é a pioneira em cromatografia iónica. Com quase 20 anos de especialização no desenvolvimento, fabricação e suporte de sistemas de cromatografia iónica e suas aplicações, ela é incontestavelmente o líder mundial neste domínio.

Esta liderança tornou corpo no DX-100, todas as capacidades e o suporte da cromatografia iónica DIONEX, num aparelho robusto, fiável e de fácil utilização e manutenção.

Dedicado ao utilizador:

Performance fiável, baixa manutenção e facilidade de utilização.

O DX-100 é um cromatógrafo integrado, mono-canal, que efectua todos os tipos de separações por cromatografia iónica isocrática utilizando a detecção por condutividade.

O sistema vem completamente pré-instalado (salvo colunas e supressores) e pré-configurado.

Não são necessárias quaisquer bombas ou válvulas adicionais para que o sistema esteja operativo. A fiabilidade está assegurada pela alta qualidade dos componentes do sistema inseridos num corpo cujo design é simples, preciso, robusto e que tem a parte electrónica completamente isolada de toda a parte de fluidos. Esta configuração permite ao operador

tirar vantagem da alta performance das aplicações em cromatografia iónica que espera da DIONEX.

O DX-100 é o sistema de cromatografia iónica de mais fácil utilização, existente no mercado. Só tem que indicar a gama de fundo de escala e primir o "offset" automático, e está pronto para introduzir uma amostra e fazer uma análise. O sistema pode ser operado manualmente ou de maneira completamente automática com o software para cromatografia AI-450 Workstation. O AI-450 oferece uma real alta performance do tipo multi-uso, compatibilidade universal e software baseado no sistema Microsoft Windows.

A maior gama existente de aplicações práticas em cromatografia iónica

As áreas de aplicação da cromatografia iónica estão constantemente a aumentar e a DIONEX desenvolveu a maior colecção existente de aplicações reais, comprovadas, desta técnica. A nossa experiência em aplicações e em suporte analítico permitir-lhe-á adaptar a melhor solução à sua necessidade analítica.

Optimize os seus resultados com a AutoSupressão

O DX-100, em conjunto com o supressor de auto-regeneração SRS, permite-lhe tirar partido da "AutoSupressão", um marco revolucionário na tecnologia de supressão química.

A AutoSupressão melhora extraordinariamente a sensibilidade porque:

- diminui a condutividade de fundo do eluente
- aumenta a condutividade do ião do eluente
- elimina os iões de sinal contrário da amostra a analisar.

A AutoSupressão provoca assim limites de detecção muito melhores e uma gama dinâmica de medidas, muito larga, com uma facilidade de manipulação incomparável.

Simplesmente ligue o SRS e fique pronto para obter resultados impressionantes e fiáveis.

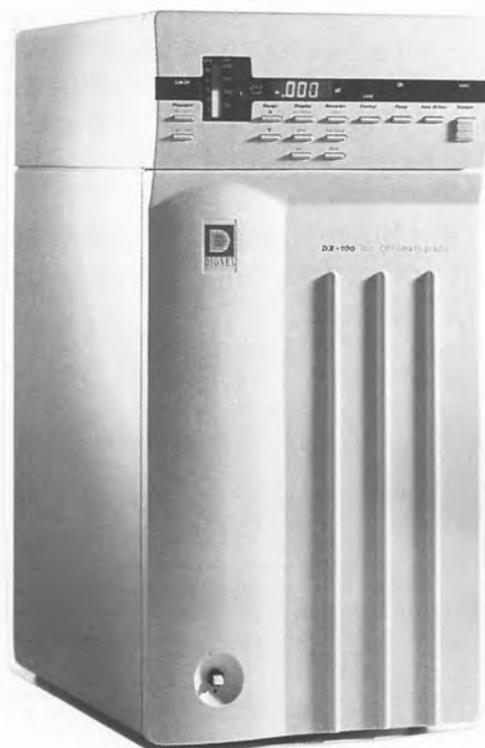
Escolha entre métodos analíticos com supressão química e sem supressão

Somente o DX-100 lhe permite a escolha de entre os métodos de cromatografia iónica existentes. Para aquelas poucas aplicações que não necessitam da alta sensibilidade e especificidade da supressão química, técnicas sem supressão podem igualmente ser utilizadas. Nestes casos, o detector "elimina" electronicamente ("suprime electronicamente") o ruído de fundo da condutividade dos eluentes não tratados por supressão química. O sistema DX-100 é comparável com todas e qualquer colunas de cromatografia iónica e muitas colunas analíticas HPLC.

Escolha a técnica que melhor convém à sua necessidade analítica.

Com o DX-100 tem sempre a escolha!

*DIAS DE SOUSA LDA
Póvoa de Sta. Iria



A Escala Internacional de Temperatura de 1990 ITS-90^a

M. J. LOURENÇO, M. I. LAMPREIA, C.A. NIETO DE CASTRO*

"To fix on a unit or degree for the numerical measurement of temperature, we may... call some definite temperature, such as that of melting ice, unit, or any other number we please."

William Thomson, Lord Kelvin (1854)

1. INTRODUÇÃO

A definição de temperatura resultou da lei empírica conhecida pelo princípio zero da termodinâmica, a partir da qual logo se inferiu da existência de uma propriedade Termodinâmica que apresentaria o mesmo valor em vários sistemas que se encontrassem em equilíbrio térmico.

A explicação científica do facto acima referido, baseou-se na constatação de que aquela propriedade poderia ser representada por qualquer função da pressão e do volume molar de uma fase homogênea de referência (termómetro), função esta que deveria permanecer constante ao longo de uma sucessão de estados de equilíbrio. O valor numérico da temperatura assim definida estaria então dependente da função adoptada (escala de temperatura) tendo portanto uma base convencional.

A temperatura absoluta é definida em termos das propriedades de um gás ideal, obtendo-se assim uma escala bastante conveniente, pois que além de não depender das propriedades de qualquer substância, apresenta valores sempre positivos que variam no mesmo sentido da noção fisiológica de calor "grau de aquecimento de um corpo".

A temperatura termodinâmica de um material, em qualquer estado termodinâmico de equilíbrio, é independente de qualquer escala prática de temperatura. No entanto, quanto melhor for a escala mais perto estão os valores da temperatura, que esta fornece, dos valores da temperatura termodinâmica.

Da necessidade de comparação dos valores de propriedades termodinâmicas, sensíveis à temperatura, e medidos em diferentes laboratórios, surgiu a ideia da adopção de uma escala de temperaturas aceite a nível internacional.

Desde 1927 que novas escalas internacionais têm sido adoptadas, sempre com o objectivo de aumentar os limites de aplicabilidade, de aproximar os seus valores numéricos aos valores correspondentes à temperatura termodinâmica e de melhorar a sua continuidade e reprodutibilidade em toda a zona de aplicação.

É de salientar que qualquer mudança de escala afecta não só os valores da temperatura em certos estados de referência relativos à própria termometria, como também os valores de outras propriedades, sensíveis à temperatura, em padrões de referência. Como exemplo temos o caso dos valores de resistências padrão que devem ser medidos a temperatura constante sendo o valor numérico desta temperatura dependente da escala utilizada¹. Além dos efeitos nos padrões de referência é de referir ainda que a mudança de escala também afecta todas as propriedades que dependem da temperatura. Assim, as tabelas de propriedades termodinâmicas que foram apresentadas com base em escalas de temperatura anteriores à escala que se apresenta (ITS-90) têm de ser recalculadas. Recomenda-se pois que na apresentação de valores de propriedades, que são sensíveis à temperatura, seja sempre indicada qual a escala de temperaturas a que essas medidas se referem.

Neste artigo pretende-se fazer uma apresentação útil da escala mais recente de temperaturas adoptada internacionalmente (ITS-90), onde se mostra como é que esta escala é operacionalmente definida para temperaturas maiores do que 0,65 K em termos da termometria de pressão de vapor, da termometria gasosa, da termometria de resistência de platina e da pirometria óptica. Apresentam-se também comparações numéricas e

gráficas entre esta escala e a sua predecessora (ITS-68) bem como alguns exemplos do efeito da mudança da IPTS-68 para a ITS-90 em certas propriedades termodinâmicas. Baseou-se este trabalho nas referências principais da publicação da ITS-90 [1-3]. Os autores esperam que este trabalho, o primeiro em língua portuguesa, possa contribuir para esclarecer algumas confusões actualmente existentes sobre o assunto.

2. DEFINIÇÕES

A Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90 - The International Temperature Scale of 1990) foi aceite pela Comissão Internacional de Pesos e Medidas em 1989, de acordo com o pedido incluído na Resolução 7 da 18^a Conferência Geral de Pesos e Medidas de 1987. A ITS-90 substitui a Escala Prática Internacional de Temperatura de 1968 (IPTS-68: International Practical Temperature Scale of 1968) e a Escala Provisória de Temperatura (de 5,0 K a 30,0 K) de 1976 (EPT-76: Provisional Temperature Scale of 1976) e está em vigor desde 1 de Janeiro de 1990.

O símbolo T designa a quantidade física fundamental chamada **temperatura termodinâmica**. A unidade fundamental da temperatura termodinâmica no Sistema Internacional é o **kelvin**, símbolo **K** definido como a fracção 1/273,16 da temperatura termodinâmica do ponto triplo da água.

A escala termodinâmica de temperatura, baseada na 2^a lei da termodinâmica, abrange a escala kelvin (absoluta) e a escala Celsius, sendo a temperatura t nesta última definida pela equação²:

$$t(\text{Celsius}) = T(\text{kelvin}) - 273,15$$

O símbolo T_{90} , definido pela ITS-90, designa a quantidade física chamada **Temperatura kelvin (K)**.

O símbolo t_{90} , definido pela ITS-90, designa a quantidade física chamada **Temperatura Celsius (°C)**.

3. ESCALAS INTERNACIONAIS DE TEMPERATURA ANTERIORES À ITS-90

Se bem que a ideia originária do estabelecimento duma escala internacional de temperaturas, que permitisse a comparação imediata dos valores das grandezas físico-químicas obtidos experimentalmente, tenha aproximadamente 100 anos, a 1ª Escala Internacional de Temperatura formal só foi aceite, a nível internacional, em 1927. Esta escala veio substituir as diferentes escalas nacionais de temperatura então existentes e estendia-se desde - 190 °C (ponto de ebulição do oxigénio) até e para além do ponto de solidificação do ouro (1063,0 °C). Era baseada em pontos fixos cujos valores eram determinados por termometria gasosa.

Entre o ponto de ebulição do oxigénio e o ponto de fusão do ouro esta escala baseia-se num certo número de pontos fixos, aos quais foram atribuídos valores numéricos de temperatura, e em dois instrumentos utilizados para a interpolação de dados. Cada um dos instrumentos era calibrado num conjunto de pontos fixos que forneciam as constantes da fórmula interpoladora, em intervalos de temperatura apropriados. Na parte inferior da escala era utilizado o termómetro de resistência de platina e para $t > 600^\circ\text{C}$ era utilizado o termopar Pt-Rh/Pt. Para a região acima do ponto de fusão do ouro, as temperaturas eram definidas em termos da lei da radiação de Wien, tendo na prática como instrumento de realização da escala o pirómetro óptico.

A evolução da tecnologia da medição experimental, bem como o aumento de rigor das medições fez com que a ITS-27 fosse revista em 1948 e depois modificada em 1960. A IPTS-68 foi introduzida em 1968 e corrigida em 1975. As alterações que foram sendo introduzidas tiveram sempre como objectivo estender a zona de aplicabilidade, fornecer valores mais concordantes com a temperatura termodinâmica, e aumentar a reprodutibilidade e a exactidão da determinação experimental da temperatura em pontos fixos e em temperaturas intermédias, obtidas por métodos adequados de interpolação. Algumas das alterações mais importantes foram:

— extensão da escala no seu limite inferior até ao ponto triplo do hidrogénio (13,81 K);

— introdução do ponto de solidificação do estanho (505,11 K) como

ponto fixo alternativo ao ponto de ebulição da água;

— substituição (em 1960) do ponto de ebulição do enxofre pelo ponto de solidificação do zinco.

Em 1976 a Escala Provisória de Temperatura (EPT-76: 0,5 K a 30,0 K) tentou corrigir as irregularidades que tinham sido encontradas na IPTS-68, no seu limite inferior, ao mesmo tempo que promovia a união com as escalas de pressão de vapor do hélio usadas abaixo de 5,2 K. A EPT-76 foi recomendada para uso provisório até que fosse revista a IPTS-68.

4. RAZÕES DO APARECIMENTO DA ITS-90

A considerável actividade em termometria que se seguiu à introdução da IPTS-68, nomeadamente a actividade de laboratórios nacionais de calibração como o NPL (National Physical Laboratory of England), NIST (National Institute for Standards and Technology, EUA), o PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Alemanha) e o BIPM (Bureau Internationale des Poids et des Mesures, França), entre outros, levou à importante conclusão que a IPTS-68 se desviava significativamente da temperatura termodinâmica e que os valores da temperatura desta escala dependiam apreciavelmente do instrumento usado na interpolação, principalmente na zona das altas temperaturas. A firmeza desta conclusão associada ao facto de se irem verificando avanços significativos quer na instrumentação, quer nas técnicas de medida da temperatura, sugeriram novas orientações para a definição de uma nova escala. O principal objectivo desta nova escala seria o fornecimento de valores mais exactos da temperatura e a reunião de um conjunto de pontos fixos mais bem definidos que pudessem ser utilizados na calibração de instrumentos científicos e industriais.

5. A NOVA ESCALA

5.1. Bases

A ITS-90 baseia-se nos mesmos princípios das escalas anteriores. Assim são especificados processos de calibração dos instrumentos de interpolação, tão precisos, reprodutíveis e rigorosos, quanto os

conhecimentos científicos e as técnicas actuais o permitem. As maiores mudanças podem ser sumariadas como se segue:

1. A escala estende-se de 0,65 K à temperatura mais alta mensurável em termos da lei da radiação de Planck, usando uma radiação monocromática.

2. A designação de pontos fixos foi revista e estendida. Os pontos de ebulição normal, excepto a muito baixas temperaturas, foram substituídos por pontos de fusão, pontos de solidificação ou pontos tripos.

3. Utiliza-se o termómetro de resistência de platina para a definição da escala entre 13,8033 K a 1234,93 K que substitui, na zona das altas temperaturas, o termopar Pt-Rh/Pt.

4. A formulação matemática da escala foi revista para reduzir as diferenças de interpolação entre um termómetro e outro.

5. A razão das resistências dos termómetros de resistência de platina definida como: $W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273,16)$ refere-se ao ponto triplo da água em substituição do ponto de fusão do gelo.

Os critérios de aceitação para os termómetros de resistência de platina são: $W(T_{90})$ não pode ser menor do que 1,11807 no ponto de fusão normal do gálio ou maior que 0,844235 no ponto de fusão normal do mercúrio. Se a utilização do termómetro de resistência de platina se estender até ao ponto de fusão normal da prata também deve ser satisfeito o seguinte requisito: $W(1234,93 \text{ K}) \geq 4,2844$. A primeira destas condições é aproximadamente igual ao requisito da IPTS-68 em que o coeficiente

$$\alpha = \frac{1}{R(273,16)} \frac{dR}{dT}$$

tem que ser maior que $0,003925 \text{ K}^{-1}$.

6. São permitidas interpolações alternativas para facilitar a utilização da escala acima de certos intervalos restritos.

7. Utilização da radiação pirométrica baseada na lei de Planck, usando radiação monocromática, para definição da escala acima de 1234,93 K (ponto de solidificação normal da prata). São utilizados como pontos de referência alternativos acima desta temperatura o próprio ponto de solidificação normal da prata (1234,93 K), o do ouro (1337,33 K) e o do cobre (1357,77 K).

8. Introduzem-se variações numéricas significativas nos valores de T_{90} em relação a T_{68} (ver fig.1 e Tabela 6). Por exemplo, a temperatura do ponto de solidificação normal do zinco (692,677 K) foi reduzida em cerca de 0,05 °C e a do ouro (1337,33 K) foi reduzida em cerca de 0,25 °C. Acima do ponto de fusão normal do ouro as diferenças aumentam de acordo com o quadrado da temperatura Kelvin atingindo cerca de - 0,7 °C a 2000 °C.

9. Introduz-se um número de zonas e subzonas ao longo das quais T_{90} é definido. Muitas destas zonas e subzonas sobrepõem-se existindo neste caso diferentes definições de T_{90} . Estas definições têm igual estatuto.

10. Os novos pontos fixos introduzidos na ITS-90 são o ponto triplo do néon (24,5561 K) em substituição do seu ponto de ebulição normal (27,102 K), o ponto triplo do mercúrio (234,3156 K), o ponto de fusão normal do gálio (302,9146 K) e os pontos de solidificação normal do índio (429,7485 K) e do alumínio (933,473 K). Os pontos de ebulição normal do oxigénio (90,188 K) e da água (373,15 K) foram finalmente removidos da lista de pontos fixos primários de referência.

11. Possivelmente a mudança mais significativa é a retirada dos termopares de Pt-Rh/Pt como instrumentos realizadores da escala dando lugar à extensão de utilização do termómetro de resistência de platina até 1234,93 K, acima da qual a temperatura é medida em termos da lei de Planck usando radiação monocromática. Este procedimento corrigirá ambos os erros de interpolação que vêm da IPTS-68 acima de 630 °C e a descontinuidade na 1ª derivada a esta temperatura, que é bem visível na fig.1.

5.2. Perfil da ITS-90

5.2.1. Definição da Escala Internacional de Temperatura de 1990

Entre 0,65 K e 5,0 K a T_{90} é definida através das relações pressão de vapor- temperatura do ^3He e ^4He .

Entre 3,0 K e o ponto triplo do néon (24,5561 K) T_{90} é definida através de um termómetro de gás de hélio calibrado a três temperaturas realizáveis experimentalmente, definindo pontos fixos, e usando procedimentos específicos de interpolação.

Entre a temperatura do ponto triplo

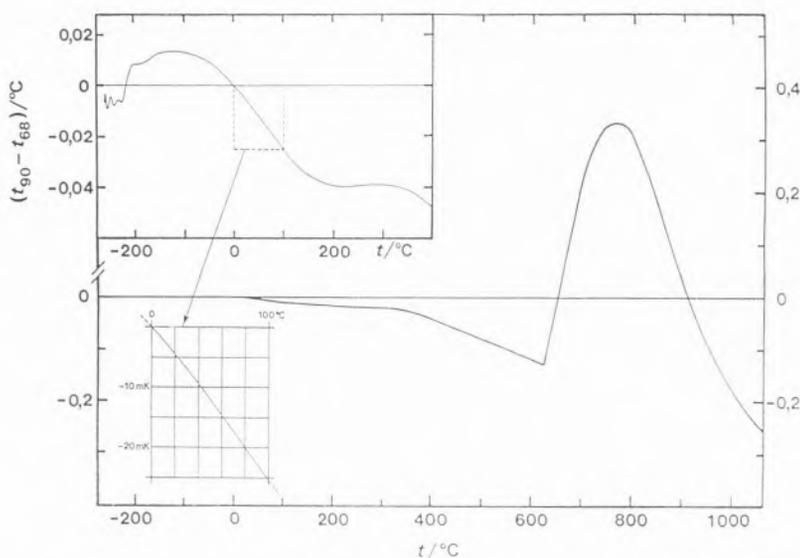


Fig. 1 — Diferenças $(t_{90}-t_{68})$ entre as temperaturas na ITS-90 e a IPTS-68 em função de t_{90} .

do hidrogénio (13,8033 K) e a temperatura de solidificação normal da prata (1234,93 K) T_{90} é definida através de termómetros de resistência de platina calibrados em conjuntos especificados de pontos fixos definidos e usando procedimentos específicos de interpolação. Acima da temperatura de solidificação normal da prata (1234,93 K) T_{90} é definida por um ponto fixo e pela lei da radiação de Planck.

Os pontos fixos definidos pela ITS-90 apresentam-se na Tabela 1.

Os efeitos de pressão na temperatura da maioria dos pontos fixos, motivados por diferenças significativas da profundidade de imersão do sensor ou por outras causas, apresentam-se na Tabela 2³.

• Zona 1 - 0,65 K a 5,0 K

Neste intervalo T_{90} é definida em termos da pressão de vapor, p , do ^3He e ^4He usando equações da forma:

$$T_{90}/K = A_0 + \sum_{i=1}^g A_i [(\ln(p/Pa) - B/C)^i] \quad (1)$$

$$T_{90}/K = A_0 + \sum_{i=1}^g A_i [(\ln(p/Pa) - B/C)^i]$$

Tabela 1. As temperaturas fixas definidas para a ITS-90

Número dos pontos	T_{90}/K	Substância ⁶	Estado ⁷	$W_r(T_{90})$
1	3 a 5	He	V	
2	13,8033	e - H ₂	T	0,00119007
3	≈ 17	e - H ₂ (ou He)	V (ou G)	
4	≈ 20,3	e - H ₂ (ou He)	V (ou G)	
5	24,5561	Ne	T	0,008 449 74
6	54,3584	O ₂	T	0,091 718 04
7	83,8058	Ar	T	0,215 859 75
8	234,3156	Hg	T	0,844 142 11
9	273,16	H ₂ O	T	1,000 000 00
10	302,9146	Ga	F	1,118 138 89
11	429,7485	In	S	1,609 801 85
12	505,078	Sn	S	1,892 797 68
13	692,677	Zn	S	2,568 917 30
14	933,473	Al	S	3,376 008 60
15	1234,93	Ag	S	4,286 420 53
16	1337,33	Au	S	
17	1357,77	Cu	S	

⁶ Todas as substâncias à exceção do ^3He se referem a substâncias com composição isotópica natural; e-H₂ é o hidrogénio na proporção de equilíbrio das suas formas *orto* (o-H₂) e *para* (p-H₂).

⁷ Os símbolos têm o seguinte significado:

V: ponto de pressão de vapor;

T: temperatura do ponto triplo (temperatura à qual coexistem, em equilíbrio as três fases de uma substância pura - sólida, líquida e vapor);

G: ponto de termometria gasosa;

F, S: temperatura de fusão, temperatura de solidificação (temperatura à pressão de 101325 Pa e à qual as fases sólida e líquida estão em equilíbrio).

Tabela 2. Efeito da pressão p em algumas temperaturas fixas definidas em T_{90} . A pressão de referência para as temperaturas de fusão e solidificação é 101325 Pa. Para as temperaturas do ponto triplo (T) o efeito da pressão é apenas consequência da pressão hidrostática representada pela altura h_1 do líquido na célula.

Substância	T_{90}/K	Efeito da pressão	
		$\frac{dT_{90}/dp}{10^{-3} KPa^{-1}}$	$\frac{dT_{90}/dh_1}{mK m^{-1}}$
e - Hidrogénio (T)	13,8033	34	0,25
Néon (T)	24,5561	16	1,9
Oxigénio (T)	54,3584	12	1,5
Argon (T)	83,8058	25	3,3
Mercúrio (T)	234,3156	5,4	7,1
Água (T)	273,16	-7,5	-0,73
Gálio	302,9146	-2,0	-1,2
Índio	429,7485	4,9	3,3
Estanho	505,078	3,3	2,2
Zinco	692,677	4,3	2,7
Alumínio	933,473	7,0	1,6
Prata	1234,93	6,0	5,4
Ouro	1337,33	6,1	10
Cobre	1357,77	3,3	2,6

Tabela 3. Valores das constantes para a pressão de vapor do hélio, eq.(1), e intervalos de temperatura para os quais cada equação, identificada pelo seu conjunto de constantes, é válida.

	³ He	⁴ He	⁴ He
	0,65 K a 3,2 K	1,25 K a 2,1768 K	2,1768 K a 5,0 K
A_0	1,053 447	1,392 408	3,146 631
A_1	0,980 106	0,527 153	1,357 655
A_2	0,676 380	0,166 756	0,413 923
A_3	0,372 692	0,050 988	0,091 159
A_4	0,151 656	0,026 514	0,016 349
A_5	-0,002 263	0,001 975	0,001 826
A_6	0,006 596	-0,017 976	-0,004 325
A_7	0,088 966	0,005 409	-0,004 973
A_8	-0,004 770	0,013 259	0
A_9	-0,054 943	0	0
B	7,3	5,6	10,3
C	4,3	2,9	1,9

Os valores das constantes A_0 , A_1 , B e C apresentam-se na Tabela 3 para o ³He no intervalo 0,65 K a 3,2 K e para o ⁴He nos intervalos 1,25 K a 2,1768 K (a temperatura da transição λ) e de 2,1768 K a 5,0 K.

• Zona 2 - 3,0 K a 24,5561 K

Neste intervalo T_{90} é definida em termos do **termómetro de gás** de ³He ou ⁴He do tipo volume constante, calibrado a três temperaturas. Estas são:

- a temperatura do ponto triplo do néon (24,5561 K).
- a temperatura do ponto triplo do hidrogénio (13,8033 K).
- uma temperatura entre 3,0 K a 5,0 K.

Esta última temperatura é determinada usando um termómetro de pressão de vapor de ³He ou ⁴He como especificado anteriormente.

• Zona 2.1 - 4,2 K a 24,5561 K

No intervalo de 4,2 K à temperatura do ponto triplo do néon (24,5561 K) a temperatura T_{90} é definida com o termómetro de gás de ⁴He pela relação:

$$T_{90} = a + bp + cp^2 \quad (2)$$

onde p é a pressão no termómetro de gás e a , b e c são coeficientes de valor numérico obtidos a partir de medidas feitas nos três pontos fixos definidos no intervalo 3,0 K a 24,5561 K mas, com a restrição de que o mais baixo dos três pontos se situa entre 4,2 K e 5,0 K.

• Zona 2.2 - 3,0 K a 24,5561 K

No intervalo de 3,0 K ao ponto triplo do néon (24,5561 K) T_{90} define-se

com o termómetro de gás de ³He ou de ⁴He. No entanto para termómetros de gás de ³He e de ⁴He usados abaixo de 4,2 K, a não idealidade do gás tem que ser tomada em linha de conta explicitamente, usando o segundo coeficiente de virial apropriado $B_3(T_{90})$ ou $B_4(T_{90})$. Neste intervalo, T_{90} é definida pela relação:

$$T_{90} = \frac{a' + b'p + c'p^2}{\{1 + B_x(T_{90})/V_m\}} \quad (3)$$

onde p é a pressão no termómetro de gás, a' , b' e c' são coeficientes de valores numéricos obtidos a partir das medidas às três temperaturas definidas anteriormente, V_m é o volume molar do gás do termómetro, e x é 3 ou 4 de acordo com o isótopo usado. Os valores para o segundo coeficiente do virial são dados pelas relações:

$${}^3\text{He}: \quad (4a)$$

$$B_3(T_{90}) / (m^3 \cdot mol^{-1}) = 116,69 - 336,98 (T_{90} / K)^{-1} + 91,04 (T_{90} / K)^{-2} - 13,82 (T_{90} / K)^{-3} \times 10^{-6}$$

$${}^4\text{He}: \quad (4b)$$

$$B_4(T_{90}) / (m^3 \cdot mol^{-1}) = 116,708 - 374,05 (T_{90} / K)^{-1} - 383,53 (T_{90} / K)^{-2} + 1799,2 (T_{90} / K)^{-3} - 4033,2 (T_{90} / K)^{-4} + 3252,8 (T_{90} / K)^{-5} \times 10^{-6}$$

A exactidão com que T_{90} pode ser obtida usando as equações (2) e (3) depende do desenho do termómetro de gás e do volume molar usado para o gás. O critério do desenho escolhido para atingir uma determinada exactidão pode ser consultado na ref.[1].

• Zona 3 - 13,8033 K a 1234,93 K

Esta zona cobre o intervalo de temperaturas compreendido entre a temperatura do ponto triplo do hidrogénio (13,8033 K) e a temperatura do ponto de solidificação normal da prata (1234,93 K).

Neste intervalo T_{90} é definida por intermédio de um **termómetro de resistência de platina** calibrado num conjunto específico de pontos fixos e usando funções específicas de referência e de desvio para interpolação a temperaturas intermédias.

Um termómetro de resistência de platina único não pode originar uma exactidão elevada em todo o intervalo de temperatura considerado (13,8033 K a 1234,93 K). Os detalhes relativos a tipos

de termômetros de resistência de platina existentes, zonas de aceitabilidade de operação, rigor, etc, podem ser consultados na ref. [4]. É particularmente importante tomar em linha de conta os tratamentos térmicos a que se devem submeter os termômetros cada vez que estes trabalham a $t > 420$ °C.

As temperaturas são determinadas em termos da razão $W(T_{90})$ da resistência $R(T_{90})$ à temperatura T_{90} e a resistência $R(273,16\text{ K})$ à temperatura do ponto triplo da água:

$$W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273,16\text{ K}) \quad (5)$$

Um termómetro de resistência de platina aceitável tem que ser feito de platina pura livre de tensões e tem que satisfazer pelo menos uma das seguintes relações:

$$W(302,9146\text{ K}) \geq 1,11807 \quad (6a)$$

$$W(234,3156\text{ K}) \leq 0,844235 \quad (6b)$$

Um termómetro de resistência de platina aceitável para ser usado até à temperatura de solidificação da prata deve também obedecer à seguinte relação:

$$W(1234,93\text{ K}) \geq 4,2844 \quad (6c)$$

Em cada um dos intervalos T_{90} é obtido a partir de $W_r(T_{90})$ (razão de resistências de referência) através das funções de referência apropriadas (equações (7b) ou (8b) e pelo desvio $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$. Nos pontos fixos definidos este desvio é obtido directamente da calibração do termómetro; a temperaturas intermédias este desvio é obtido através das funções de desvio apropriadas (equações (10), (11) e (12)).

• Zona 3.1 - 13,8033 K a 273,16 K

Para o intervalo de 13,8033 K a 273,16 K define-se a seguinte função de referência:

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \{[\ln(T_{90}/273,16\text{ K}) + 1,5] / 1,5\}^i \quad (7a)$$

Uma função inversa equivalente à equação (7a) com uma incerteza inferior a $\pm 0,1$ mK é:

$$T_{90} / 273,16\text{ K} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \{ [W_r(T_{90})^{1/6} - 0,65] / 0,35\}^i \quad (7b)$$

Tabela 4. Constantes $A_0, A_i, B_0, B_i, C_0, C_i, D_0$ e D_i nas funções de referência das equações (7a), (7b), (8a) e (8b) respectivamente.

i	A_i	B_i	C_i	D_i
0	-2,135 347 29	0,183 324 722	2,781 572 54	439,932 854
1	3,183 247 20	0,240 975 303	1,646 509 16	472,418 020
2	-1,801 435 97	0,209 108 771	-0,137 143 90	37,684 494
3	0,717 272 04	0,190 439 972	-0,006 497 67	7,472 018
4	0,503 440 27	0,142 648 498	-0,002 344 44	2,920 828
5	-0,618 993 95	0,077 993 465	0,005 118 68	0,005 184
6	-0,053 323 22	0,012 475 611	0,001 879 82	-0,963 864
7	0,280 213 62	-0,032 267 127	-0,002 044 72	-0,188 732
8	0,107 152 24	-0,075 291 522	-0,000 461 22	0,191 203
9	-0,293 028 65	-0,056 470 670	0,000457 24	0,049 025
10	0,044 598 72	0,076 201 285		
11	0,118 686 32	0,123 893 204		
12	-0,052 481 34	-0,029 201 193		
13		-0,091 173 542		
14		0,001 317 696		
15		0,026 025 526		

Os valores das constantes A_0, B_0, A_i e B_i apresentam-se na tabela 4.

Um termómetro pode ser calibrado para ser usado neste intervalo ou em intervalos mais estreitos usando progressivamente menos pontos de calibração, para intervalos com limites inferiores de temperatura de 24,5561 K, 54,3584 K e 83,8058 K, mas todos os intervalos com um limite superior de 273,16 K.

• Zona 3.2 - 273,15 K a 1234,93 K

Para o intervalo de 273,15 K a 1234,93 K define-se a seguinte função de referência:

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \{ (T_{90} - 754,15\text{ K}) / 481\}^i \quad (8a)$$

Uma função inversa, equivalente à equação (8a) com uma incerteza inferior a $\pm 0,13$ mK é:

$$(T_{90} / \text{K}) - 273,15\text{ K} = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \{ [W_r(T_{90}) - 2,64] / 1,64\}^i \quad (8b)$$

Os valores das constantes C_0, D_0, C_i e D_i apresentam-se na Tabela 4.

Um termómetro pode ser calibrado para ser usado neste intervalo ou em intervalos mais estreitos de temperatura usando progressivamente menos pontos de calibração, para intervalos com limites superiores de temperatura de 933,47 K, 692,677 K, 505,078 K, 429,7485 K ou 302,9146 K, todos com um limite inferior de 273,15 K.

• Zona 3.3 - 234,3156 K a 302,9146 K

Para ser usado no intervalo de 234,3156 K (temperatura do ponto triplo

do mercúrio) a 302,9146 K (temperatura do ponto de fusão normal do gálio) um termómetro pode ser calibrado a estas temperaturas e à temperatura do ponto triplo da água; ambas as funções de referência {equações (7) e (8)} são requeridas para cobrir este intervalo.

As temperaturas fixas e as funções de desvio definidas para os vários intervalos apresentam-se resumidamente na Tabela 5.

5.2.2. - As calibrações de termómetros de resistência de platina.

Vejamos agora alguns comentários mais detalhados sobre o uso de cada uma destas zonas 3.1 a 3.3

• Zona 3.1 - 13,8033 K a 273,16 K

Para o intervalo de 13,8033 K a 273,16 K o termómetro é calibrado às temperaturas do ponto triplo do hidrogénio, e-H₂⁴ (13,8033 K), néon (24,35561 K), oxigénio (54,3584 K), árgon (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K) e a duas temperaturas adicionais próximas de 17,0 K e de 20,3 K.

Estas duas últimas temperaturas podem ser determinadas tanto pelo uso de um termómetro de gás como descrito anteriormente (neste caso as duas temperaturas têm que se localizar dentro dos intervalos 16,9 K a 17,1 K e 20,2 K a 20,4 K respectivamente) ou usando a relação da pressão de vapor-temperatura para o hidrogénio, e-H₂ (neste caso as duas temperaturas têm que se situar dentro dos intervalos 17,025 K a 17,045 K e 20,26 K a 20,28 K, respectivamente) com os valores precisos determinados a partir

Tabela 5. Funções de desvio e pontos de calibração para termómetros de resistência de platina nos vários intervalos que definem T_{90} .

Intervalo com limite superior de 273,16 K			
Secção	Limite inferior de temperatura T/K	Funções de desvio	Nº dos pontos de calibração (ver tabela 1)
3.1	13,8033	$a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln W(T_{90})]^{i+n}$, $n=2$	2-9
3.1.1	24,5561	como para 3.1 com $c_4=c_5=n=0$	2,5-9
3.1.2	54,3584	como para 3.1 com $c_2=c_3=c_4=c_5=0$, $n=1$	6-9
3.1.3	83,8058	$a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1] \ln W(T_{90})$	7-9
Intervalo com limite inferior de 273,15 K			
Secção	Limite superior de temperatura T/ K	Funções de desvio	Pontos de calibração (ver tabela 1)
3.2*	1234,93	$a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1]^2 + c[W(T_{90})-1]^3 + d[W(T_{90})-W(933,473 K)]^2$	9, 12-15
3.2.1	933,473	como para 3.2 com $d=0$	9,12-14
3.2.2	692,677	como para 3.2 com $c=d=0$	9,12,13
3.2.3	505,078	como para 3.2 com $c=d=0$	9,11,12
3.2.4	429,7485	como para 3.2 com $b=c=d=0$	9,11
3.2.5	302,9146	como para 3.2 com $b=c=d=0$	9,10
Intervalo desde 234,3156 K a 302,9146 K			
3.3		como para 3.2 com $c=d=0$	8-10

* Os pontos de calibração 9,12-4 são usados com $d=0$ para $T_{90} \leq 933,473 K$; os valores de a , b e c então obtidos mantêm-se para $T_{90} > 933,473 K$ com d determinado por calibração no ponto 15.

da eq. (9a) e (9b), respectivamente:

$$(T_{90}/K) - 17,035 = [(p/kPa) - 33,3213] / 13,32 \tag{9a}$$

$$(T_{90}/K) - 20,27 = [(p/kPa) - 101,292] / 30 \tag{9b}$$

A função de desvio é⁵:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a \{W(T_{90}) - 1\} + b \{W(T_{90}) - 1\}^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln \{W(T_{90})\}]^{i+n}, \tag{10}$$

com os valores para os coeficientes a , b e c obtidos a partir de medidas às temperaturas fixas definidas e com $n=2$. Para este intervalo, e para os três sub-intervalos 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3, os valores de $W_r(T_{90})$ são obtidos a partir da equação (7b) ou a partir da Tabela 1.

3.1.1 Para o sub-intervalo de 24,5561 K (ponto triplo do néon) a 273,16 K (ponto triplo da água) o

termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo do hidrogénio, e- H_2 (13,8033 K), néon (24,5561 K), oxigénio (54,3584 K), árgon (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K). A função de desvio é dada pela eq. (10) com os valores dos coeficientes a , b , c_1 , c_2 e c_3 obtidos das medidas realizadas às temperaturas fixas definidas e com $c_4 = c_5 = n = 0$.

3.1.2 Para o sub-intervalo de 54,3584 K (ponto triplo do oxigénio) a 273,16 K (ponto triplo da água) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo do oxigénio (54,3584 K), argon (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K). A função de desvio é dada pela eq. (10) com os valores dos coeficientes a , b e c_1 obtidos das medidas realizadas às temperaturas fixas definidas e com $c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = 0$ e com $n = 1$.

3.1.3 Para o sub-intervalo de 83,8058 K (ponto triplo do árgon) a 273,16 K (ponto triplo da água) o termó-

metro é calibrado à temperatura do ponto triplo do árgon (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K). A função de desvio é dada pela eq. (11):

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a \{W(T_{90}) - 1\} + b \{W(T_{90}) - 1\} \ln \{W(T_{90})\} \tag{11}$$

com os valores para os coeficientes a e b obtidos a partir de medidas às temperaturas fixas definidas.

• Zona 3.2 - 273,15 K a 1234,93 K

Para o intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 1234,93 K (ponto de solidificação da prata) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação do estanho (505,078 K), zinco (692,677 K), alumínio (933,473 K) e prata (1234,93 K). A função de desvio é:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a \{W(T_{90}) - 1\} + b \{W(T_{90}) - 1\}^2 + c \{W(T_{90}) - 1\}^3 + d \{W(T_{90}) - W(933,473 K)\}^2 \tag{12}$$

Para temperaturas abaixo da temperatura de solidificação do alumínio $d = 0$, com os valores de a , b e c determinados pelas medidas da função desvio $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ às temperaturas de solidificação do estanho, zinco e alumínio. Desde a temperatura de solidificação do alumínio (933,473 K) à temperatura de solidificação da prata (1234,93 K) os valores de a , b e c são mantidos e o valor de d é determinado pela função desvio $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ à temperatura de solidificação da prata. Para este intervalo, e para os cinco sub-intervalos 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 e 3.2.5 os valores de $W_r(T_{90})$ são obtidos a partir da equação (8b) ou a partir da Tabela 1.

3.2.1 Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 933,473 K (ponto de solidificação normal do alumínio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação normal do estanho (505,078 K), do zinco (692,677 K) e do alumínio (933,473 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes a , b e c obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com $d=0$.

3.2.2 Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 692,677 K (ponto de solidificação nor-

mal do zinco) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação normal do estanho (505,078 K) e do zinco (692,677 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes a e b obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com $c = d = 0$.

3.2.3 Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 505,078 K (ponto de solidificação normal do estanho) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação normal do índio (429,7485 K) e do estanho (505,078 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes a e b obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com $c = d = 0$.

3.2.4 Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 429,7485 K (ponto de solidificação do índio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e à temperatura de solidificação normal do índio (429,7485 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com o valor do coeficiente a obtido a partir das

medidas às temperaturas fixas definidas e com $b = c = d = 0$.

3.2.5 Para o sub intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 302,9146 K (ponto de fusão do gálio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e à temperatura de fusão normal do gálio (302,9146 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com o valor do coeficiente a obtido a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com $b = c = d = 0$.

• Zona 3.3 - 234,3156 K a 302,9146 K

Para o intervalo de 234,3156 K (ponto triplo da água) a 302,9146 K (ponto de fusão do gálio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo do mercúrio (234,3156 K) e da água (273,16 K) e à temperatura de fusão do gálio (302,9146 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes a e b obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com $c = d = 0$. Os valores de $W_f(T_{90})$ são obtidos a partir das equações(7b) e (8b) para

medidas abaixo e acima de 273,16 K respectivamente ou a partir da Tabela 1.

• Zona 4 - $T_{90} > 1234,93$ K

Para temperaturas superiores à temperatura de solidificação normal da prata (1234,93 K) a temperatura T_{90} é definida pela equação da radiação de Planck:

$$L_{\lambda}(T_{90}) / L_{\lambda}(T_{90,x}) = \{ \exp(c_2 / \lambda T_{90,x}) - 1 \} / \{ \exp(c_2 / \lambda T_{90}) - 1 \} \quad (13)$$

onde $T_{90,x}$ se refer a qualquer uma das temperaturas de solidificação da prata ($T_{90,Ag} = 1234,93$ K), ouro ($T_{90,Au} = 1337,33$ K), ou cobre ($T_{90,Cu} = 1357,77$ K) e na qual $L_{\lambda}(T_{90})$ e $L_{\lambda}(T_{90,x})$ são as intensidades espectrais da radiação de um corpo negro de comprimento de onda (em vácuo) λ a T_{90} e $T_{90,x}$, respectivamente, e $c_2 = 0,014388$ mK.

Na figura 2a e 2b apresenta-se um esquema prático de utilização da ITS-90.

ESQUEMA DE UTILIZAÇÃO DA ITS-90

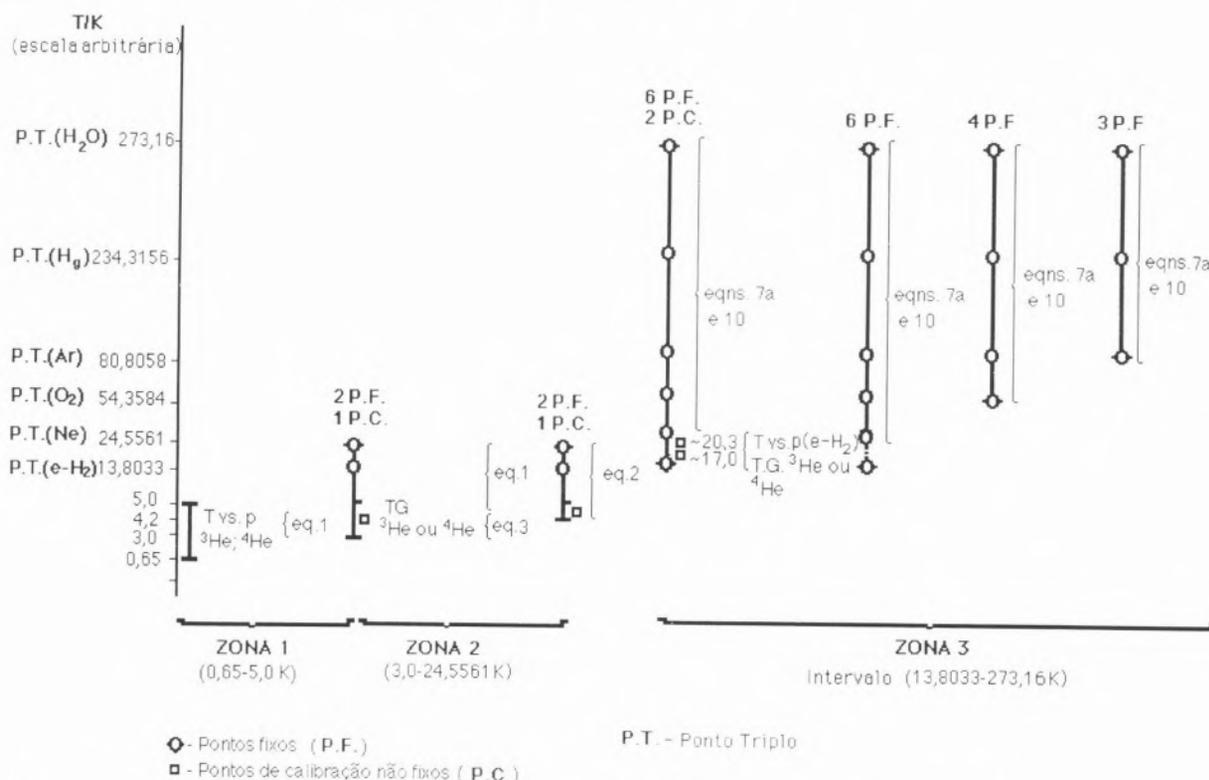


Figura 2a — Esquema prático de utilização da ITS-90. Identificam-se as diferentes zonas referidas no texto para as zonas 1, 2 ou 3 (parcial)

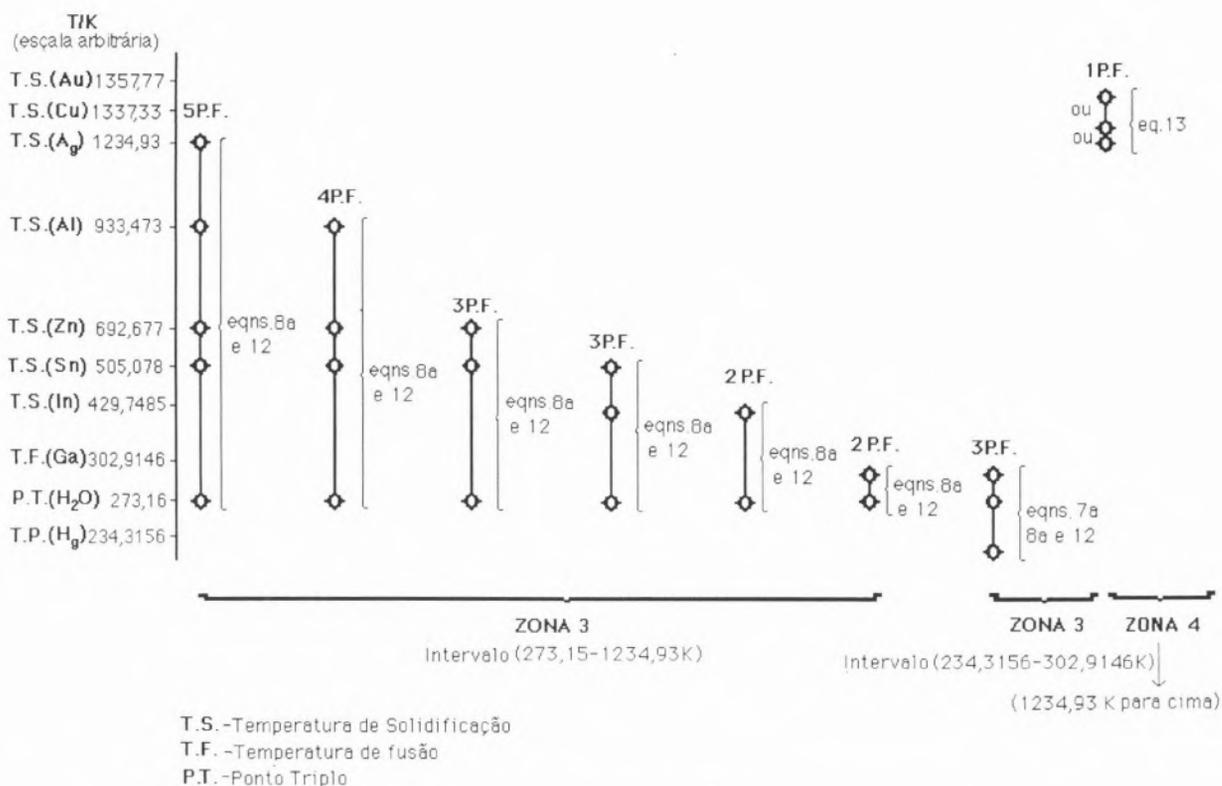


Figura 2b — Esquema prático de utilização da ITS-90. Identificam-se as diferentes zonas referidas no texto para as zonas 3 (parcial) e 4.

6. DIFERENÇAS ENTRE A IPTS-68 E A ITS-90

As diferenças numéricas entre as sucessivas escalas de temperatura, incluindo as funções matemáticas que traduzem as diferenças (T₉₀-T₆₈) encontram-se numa publicação denominada "Supplemental Information for the ITS-90" [4].

Os valores numéricos de (T₉₀-T₆₈) estão representados na fig.1 e reproduzidos na Tabela 6. O número de algarismos significativos dos dados da Tabela 6 permite fazer interpolações convenientes, no entanto a reprodutibilidade da IPTS-68, em muitas zonas, é substancialmente pior do que a traduzida por aqueles dados. Esta tabela serve para corrigir as temperaturas da IPTS-68 para a ITS-90 quando desejamos comparar dados sobre propriedades referidos a escalas diferentes.

No entanto, e como já foi referido, este não é o único efeito nas comparações das propriedades termodinâmicas, pois estas dependem da temperatura e, portanto, os seus valores serão afectados pela mudança de escala. Assim a entalpia H, a entropia S e a capacidade calorífica C_p têm que ser

corrigidas. Dado que as diferenças entre T₆₈ e T₉₀ são bastante pequenas podemos desenvolver H, C_p e S em série de Taylor e aproveitar só o primeiro termo. As equações simplificadas são [5]:

$$\begin{aligned} \partial H &= -(T_{90} - T_{68}) C_p \\ \partial C_p &= -(T_{90} - T_{68}) \frac{dC_p}{dT} - C_p \frac{d(T_{90} - T_{68})}{dT} \\ \partial S &= - \int_0^T [(T_{90} - T_{68}) \frac{C_p}{T^2}] dT - (T_{90} - T_{68}) \frac{C_p}{T} \end{aligned} \tag{14}$$

Os erros nas propriedades termodinâmicas (p. ex., C_p(90) - C_p(68) podem também provir de erros no cálculo dos vários termos, particularmente das derivadas. As equações (14) foram utilizadas por Goldberg e Weir [5] para diferentes materiais. Com a intenção de ilustrar as variações entre os valores das propriedades nas duas escalas mais recentes (excluindo a EPT-76), apresenta-se na Tabela 7 os respectivos valores para C_p, H e S da alumina, α-Al₂O₃, e para o molibdénio sólido. Torna-se evidente que estas correcções são pequenas e só são necessárias se o rigor das medidas experimentais é maior do que os valores apresentados.

Como comentário final gostaria-mos de dizer que as propriedades calculadas a partir da termodinâmica estatística são calculadas implicitamente em termos da temperatura termodinâmica e não necessitam de correcções.

* Departamento de Química e Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa Campo Grande, 1700 Lisboa, Portugal

REFERÊNCIAS

1. H. Preston-Thomas "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia* **27** (1990) 10.
2. Procés-verbeaux du Comité International des Poids et Mesures, Pavillon de Breteuil, F-92312 Sèvres, France (1990).
3. M. L. McGlashan, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *J. Chem. Thermodynamics* **22** (1990) 653.
4. H. Preston-Thomas, P. Bloembergen, T. J. Quinn, "Supplementary Information for the ITS-90". Bureau International des Poids et

Tabela 6. Diferenças entre ITS-90 e a EPT-76, e entre a ITS-90 para valores específicos de T_{90} e t_{90} .

		$(T_{90}-T_{76})/mK$									
T_{90}/K	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0											
10	-0,6	-0,7	-0,8	-1,0	-1,1	-1,3	-1,4	-1,6	-1,8	-2,0	
20	-2,2	-2,5	-2,7	-3,0	-3,2	-3,5	-3,8	-4,1			

		$(T_{90}-T_{68})/K$									
T_{90}/K	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
10					-0,006	-0,003	-0,004	-0,006	-0,008	-0,009	
20	-0,009	-0,008	-0,007	-0,007	-0,006	-0,005	-0,004	-0,004	-0,005	-0,006	
30	-0,006	-0,007	-0,008	-0,008	-0,008	-0,007	-0,007	-0,007	-0,006	-0,006	
40	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006	-0,007	-0,007	-0,007	-0,006	-0,006	
50	-0,006	-0,005	-0,005	-0,004	-0,003	-0,002	-0,001	0,000	0,001	0,002	
60	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,006	0,006	0,007	0,007	
70	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	
80	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	
90	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	
T_{90}/K	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
100	0,009	0,011	0,013	0,014	0,014	0,014	0,014	0,013	0,012	0,012	
200	0,011	0,010	0,009	0,008	0,007	0,005	0,003	0,001			

		$(t_{90}-t_{68})/^{\circ}C$									
$t_{90}/^{\circ}C$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90	
-100	0,013	0,013	0,014	0,014	0,014	0,013	0,012	0,010	0,008	0,008	
0	0,000	0,002	0,004	0,006	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,012	
$t_{90}/^{\circ}C$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
0	0,000	-0,002	-0,005	-0,007	-0,010	-0,013	-0,016	-0,018	-0,021	-0,024	
100	-0,026	-0,028	-0,030	-0,032	-0,034	-0,036	-0,037	-0,038	-0,039	-0,039	
200	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,039	-0,039	-0,039	
300	-0,039	-0,039	-0,039	-0,040	-0,040	-0,041	-0,042	-0,043	-0,045	-0,046	
400	-0,048	-0,051	-0,053	-0,056	-0,059	-0,062	-0,065	-0,068	-0,072	-0,075	
500	-0,079	-0,083	-0,087	-0,090	-0,094	-0,098	-0,101	-0,105	-0,108	-0,112	
600	-0,115	-0,118	-0,122	-0,125 ⁹	-0,128	-0,133	-0,137	-0,141	-0,145	-0,149	
700	0,20	0,24	0,28	0,31	0,33	0,35	0,36	0,36	0,36	0,35	
800	0,34	0,32	0,29	0,25	0,22	0,18	0,14	0,10	0,06	0,03	
900	-0,01	-0,03	-0,06	-0,08	-0,10	-0,12	-0,14	-0,16	-0,17	-0,18	
1000	-0,19	-0,20	-0,21	-0,22	-0,23	-0,24	-0,25	-0,25	-0,26	-0,26	
$t_{90}/^{\circ}C$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	
1000		0,26	-0,30	-0,35	-0,39	-0,44	-0,49	-0,54	-0,60	-0,66	
2000	-0,72	-0,79	-0,85	-0,93	-1,00	-1,07	-1,15	-1,24	-1,32	-1,41	
3000	-1,50	-1,59	-1,69	-1,78	-1,89	-1,99	-2,10	-2,21	-2,32	-2,43	

⁹ A descontinuidade na 1ª derivada de $(t_{90}-t_{68})$ ocorre à temperatura de $t_{90} = 630,6^{\circ}C$ à qual $(t_{90}-t_{68})' = -0,125^{\circ}C$.

Tabela 7. Valores aproximados dos efeitos nas propriedades termodinâmicas (capacidade calorífica, entalpia e entropia) para duas substâncias, devido à mudança da escala de temperaturas da IPTS-68 para a ITS-90.

T/K	$10^2 [C_p(90) - C_p(68)]/C_p(90)$		$10^2 [H(90) - H(68)]/H(90)$		$10^2 [S(90) - S(68)]/S(90)$	
	$\alpha-Al_2O_3$	Mo(s)	$\alpha-Al_2O_3$	Mo(s)	$\alpha-Al_2O_3$	Mo(s)
16	0,23	0,23	0,10	0,08	0,09	0,05
40	0,05	0,05	0,07	0,06	0,05	0,05
100	-0,02	-0,01	-0,04	-0,03	-0,02	0,00
200	0,00	0,01	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01
300	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
400	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
500	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
650	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
800	0,04	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01
850	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01
900	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01
920	-0,44	-0,44	0,01	0,01	0,01	0,01
950	-0,44	-0,47	-0,02	-0,01	0,00	0,00
980	-0,40	-0,40	-0,03	-0,03	-0,01	-0,01
1000	-0,25	-0,25	-0,04	-0,04	-0,02	-0,01
1020	-0,21	-0,21	-0,05	-0,04	-0,02	-0,01
1050	-0,01	-0,01	-0,05	-0,04	-0,02	-0,01
1080	0,15	0,14	-0,04	-0,04	-0,02	-0,01
1100	0,34	0,34	-0,03	-0,03	-0,01	-0,01
1150	0,34	0,34	-0,01	-0,01	0,00	0,00
1200	0,20	0,20	0,01	0,01	0,01	0,01
1300	0,10	0,11	0,02	0,02	0,01	0,01
1600	0,05	0,05	0,03	0,03	0,02	0,01
2000	0,06	0,08	0,04	0,04	0,02	0,02
2150	0,06	0,08	0,04	0,04	0,02	0,02

Mésures, Pavillon de Breteuil. F-92312 Sèvres, France, (1990).

5. R. N. Goldberg, R. D. Weir, *Pure & Appl. Chem.* **64** (1992) 1545.

^a Publicação Nº 1 do Laboratório de Metrologia e Ensaios do ICAT.

NOTAS

¹ Note-se que embora os valores da temperatura expressos em várias escalas sejam diferentes, a mudança é apenas no valor que a exprime e não na temperatura propriamente dita.

² Encontra-se em muitos livros a designação θ .

³ Torna-se particularmente importante tomar em linha de conta o efeito da pressão na temperatura determinada em pontos fixos não invariantes, como por exemplo nas temperaturas de solidificação em que a pressão de referência considerada é de 101325 Pa.

⁴ Hidrogénio na proporção de equilíbrio das suas formas *orto* ($o-H_2$) e *para* ($p-H_2$)

⁵ Esta função de desvio e as correspondentes às equações (11) e (12) podem ser expressas em termos de W_p em vez de W (ver ref. 1).

⁶ Todas as substâncias à excepção do ³He se referem a substâncias com composição isotópica natural; $e-H_2$ é o hidrogénio na proporção de equilíbrio das suas formas *orto* ($o-H_2$) e *para* ($p-H_2$).

⁷ Os símbolos têm o seguinte significado:

V: ponto de pressão de vapor ;
 T: temperatura do ponto triplo (temperatura à qual coexistem, em equilíbrio as três fases de uma substância pura - sólida, líquida e vapor);
 G: ponto de termometria gasosa;
 F, S: temperatura de fusão, temperatura de solidificação (temperatura à pressão de 101325 Pa e à qual as fases sólida e líquida estão em equilíbrio).

⁸ Os pontos de calibração 9,12-14 são usados com $d=0$ para T_{90} 933,473 K ; os valores de a, b e c então obtidos mantêm-se para $T_{90} > 933,473$ K com d determinado por calibração no ponto 15.

⁹ A descontinuidade na 1ª derivada de $(t_{90}-t_{68})$ ocorre à temperatura de $t_{90} = 630,6^{\circ}C$ à qual $(t_{90}-t_{68})' = -0,125^{\circ}C$.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear em Medicina

LIONELLO POGLIANI*

Na primeira parte deste artigo trata-se da ressonância magnética nuclear (NMR) *in vivo*, e na segunda da NMR *Imaging*. Na primeira parte, para além dos conceitos de base da NMR, resumem-se alguns conceitos e estudos da espectroscopia de ressonância magnética nuclear *in vivo*, mais conhecida na literatura médica como espectroscopia de ressonância magnética, MR ou MR *in vivo*. Embora menos conhecida do que a NMR este tipo de espectroscopia permitiu demonstrar que alguns importantes processos moleculares bioquímicos podem ser evidenciados *in vivo*, seja em situação normal seja em situação patológica. Na segunda parte referem-se alguns estudos NMR *in vitro*, estudos que foram fundamentais para o desenvolvimento das técnicas *in vivo*, e especialmente da NMR *imaging* também conhecida na literatura como zeugmatografia, *spin imaging*, Tomografia NMR e FONAR (*field focused nuclear magnetic resonance*). A NMR *Imaging* permite hoje produzir imagens do interior do corpo humano ou de qualquer material biológico, e em alguns casos mesmo de materiais não biológicos, sendo a qualidade das imagens obtidas comparável com a das imagens obtidas pela Tomografia de raios X.

MR *in vivo* ELEMENTOS DE RMN

Para a espectroscopia NMR são necessários campos magnéticos de cerca 1,5 T (1T = 1 tesla = 10^4 gauss), e uma homogeneidade de campo magnético de cerca de 0,5 ppm (partes por milhão) sobre o volume total de substância analisada. Para compreender a NMR *in vivo* ou MR, necessita-se de alguns elementos de NMR [1-4]: um núcleo atómico com momento magnético colocado num campo magnético B, pode entrar em ressonância absorvendo energia electromagnética, $E = h\nu$ (no domínio das radiofrequências), sendo a condição de ressonância:

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma B_{\text{eff}} \quad (1)$$

onde ω é a frequência de Larmor, γ é a constante magnetogirica, que é uma propriedade nuclear (cada tipo de núcleo tem um valor de γ diferente) e B_{eff} é o campo magnético efectivo a nível nuclear, geralmente diferente de B de algumas partes por milhão ($B_{\text{eff}} = B_e + B_{\text{loc}}$: B_e = campo magnético externo devido ao magneto e B_{loc} = campo magnético local devido ao núcleo). Essa diferença é devida à influência da estrutura molecular em volta do núcleo observado, funcionando essa estrutura como uma espécie de filtro do campo magnético B na vizinhança do núcleo e por conseguinte cada núcleo, numa molécula, que possui uma estrutura molecular diferente em volta de si, experimenta um B_{eff} diferente. As energias usadas em ressonância magnética são muito pequenas, cerca de 10^{-10} das energias usadas nos raios X, o que, do ponto de vista médico, implica que a técnica MR ou NMR *Imaging* seja muito menos perigosa para um organismo vivo, que uma técnica médica baseada nos raios X, como a TAC (tomografia axial computadorizada).

Da eq. 1 é evidente que cada núcleo de fósforo do ATP entrará em ressonância a uma frequência diferente (diferenças da ordem de 20 μ T num campo magnético de 2 T) devido ao facto de sentir um B_{eff} diferente. Essa diferença pode ser medida numa escala de frequências, chamada a escala em deslocamento químico (chemical shifts), construída escolhendo uma ν' padrão de um núcleo de uma molécula padrão (exemplo: núcleo do fósforo de um composto fosfórico para analisar um espectro de diferentes compostos fosfóricos) e fazendo a diferença entre o sinal a medir e o sinal padrão.

Uma escala em frequências, isto é em Hz (hertz), apresenta porém, a desvantagem de ser dependente da frequência do instrumento, isto é, do seu campo magnético aplicado: um núcleo medido em espectrómetros com campos magnéticos diferentes entra em ressonância a frequências diferentes o que põe a necessidade de uma escala em desloca-

mento químico absoluta, independente da frequência ν'' do instrumento, para se poder analisar espectros NMR obtidos a campos diferentes (nem todos os centros de pesquisa possuem a mesma aparelhagem NMR, pelo contrário, a variedade de espectrómetros é muito ampla: de 60 a 600 MHz em termos de ressonância do núcleo do hidrogénio, correspondentes a campos de 1,5 a 15 T aproximadamente). Essa escala absoluta de deslocamento químicos é medida em partes por milhão (ppm) e é assim definida:

$$\delta(\text{ppm}) = [(\nu - \nu') / \nu''] 10^6 \quad (2)$$

Num espectro NMR $\nu > \nu'$ se o pico do núcleo a analisar estiver à esquerda do pico do núcleo padrão.

Na apresenta-se a estrutura de base de um espectro NMR de três diferentes núcleos A, B e C (em alta resolução, geralmente sinónimo de núcleos analisados em fase líquida a baixa viscosidade, e com campos magnéticos muito homogéneos)

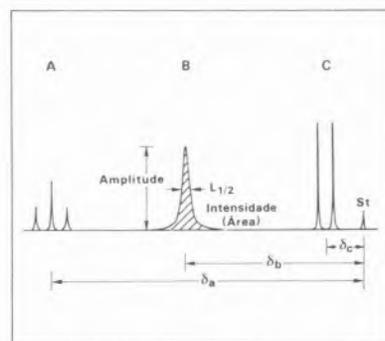


Figura 1: parâmetros fundamentais de um espectro NMR de alta resolução

O deslocamento químico δ_a , δ_b e δ_c , dos três picos A, B e C é dado pelo baricentro de cada pico (ou conjunto de picos, como em A e C). A estrutura dos picos dos núcleos A (três picos) e C (2 picos), é devida a interacção destes dois núcleos com outros núcleos na molécula, ou entre eles mesmos. Em espectros RM de sistemas biológicos, geralmente em baixa resolução ($L_{1/2}$ grande, devido à inhomogeneidade do campo magnético no largo espaço entre os dois pólos magnéti-

cos para permitir a entrada de um animal ou mesmo de uma pessoa, e também devido à inhomogeneidade do material analisado), essa estrutura desaparece devido à $L_{1/2}$ a meia altura do pico nuclear. Na realidade, um espectro RM parece-se mais com um conjunto de picos de tipo B.

A área (intensidade do pico) de um pico NMR, é proporcional ao número de núcleos equivalentes que contribuem na sua formação, e assim, conhecendo a quantidade de núcleos que formam um certo pico de ressonância, pode-se determinar, em princípio, pela simples confrontação da intensidade dos picos, a quantidade dos outros núcleos, e se existirem moléculas diferentes no sistema examinado (por exemplo, diferentes compostos fosfóricos: ATP, ADP, NADP, NADPH, PCr, G-6-P, F-1,6-P, etc..) determina-se a quantidade das diferentes espécies moleculares (é sempre possível introduzir no sistema uma quantidade padrão e determinar as outras quantidades relativamente a essa).

Outros dois parâmetros, não directamente explicitados na figura 1 são os tempos de relaxação T_1 spin-rede e T_2 spin-spin. O spin nuclear I, é a propriedade do núcleo se orientar no campo magnético. Exemplo prático: assimilando o comportamento do spin nuclear ao comportamento da agulha de uma bússola no campo magnético terrestre, percebemos que existe uma posição mais favorável (paralela ao campo magnético) e uma menos favorável (antiparalela ao mesmo campo) e por conseguinte ela possui dois valores extremos direcionalmente opostos relativamente ao campo magnético terrestre, e se dermos ao estado inicial (paralelo) o valor I o outro estado (estado final ou excitado) terá o valor -I (antiparalelo). Esses dois tempos podem influir sobre a intensidade (relaxação spin-rede) e a largura a meia altura do pico (relaxação spin-spin). Após a absorção num sistema nuclear, em condição de ressonância, este acha-se, num estado excitado, e então o sistema, fora da ressonância, dissipa o excesso de energia por meio de processos não radiativos voltando ao equilíbrio inicial (a agulha da bússola constringida magneticamente por um forte magneto artificial externo ao estado -I volta, uma vez eliminado o magneto artificial, ao estado I num tempo que é característico da estrutura do mecanismo da bússola) por meio dos processos de relaxação.

O processo de relaxação que controla o retorno do sistema de spins nucleares ao estado de equilíbrio inicial com devolução do excesso da energia ao sistema circundante, sob forma de calor, é chamado relaxação spin-rede e caracterizado por um tempo T_1 , que geralmente vai de 0,1 a 10 segundos. Os tempos de relaxação spin-rede, podem dar importantes informações sobre sistemas bioquímicos (assim como o retorno ao equilíbrio da agulha da bússola, nos pode dar uma ideia da qualidade do mecanismo da mesma bússola), como veremos no fim deste artigo. O tempo de relaxação spin-spin T_2 , que é ou menor ou igual ao tempo de relaxação spin-rede, é o tempo que caracteriza a permuta de energia no interior do mesmo sistema de spin nucleares, uma vez fora de ressonância. Voltando ao exemplo da bússola, podemos dizer que se trabalhamos com muitas bússolas (sobretudo se com características magnéticas e mecânicas diferentes) todas muito próximas e todas no estado -I, o retorno ao estado de equilíbrio I (todas alinhadas com o do campo magnético terrestre) será influenciada pelas interações relativas das agulhas, e claramente o tempo que governa estas interações nunca poderá ser maior (no máximo será igual) ao tempo de retorno ao equilíbrio inicial I da bússola isolada.

CARACTERÍSTICAS DA RM IN VIVO

Os dois seguintes núcleos tornaram-se os mais importantes nas pesquisas RM de tipo biológico: H-1 (99,98/100) e P-31(100/6,63). Outros isótopos nucleares como, por exemplo, o C-13(1,59/1,11), muito usado na química orgânica, tiveram um menor impacto devido à baixa abundância natural (primeiro número em parêntesis) e sensibilidade relativa (com campo magnético constante para um igual número de núcleos: segundo número em parêntesis); o isótopo nuclear mais abundante do carbono, o C-12(98,41/0), não possui propriedades magnéticas e por conseguinte é completamente insensível a um campo magnético. A grande sensibilidade e abundância da água nos sistemas biológicos e por conseguinte do seus hidrogénios H-1, foram a causa do grande desenvolvimento médico-diagnóstico da técnica NMR *Imaging*, que é essencialmente aplicada aos hidrogénios da água.

Em RM, além do H-1, o núcleo mais importante foi o P-31 [5-16]. Essa técnica, permitiu realizar um mapa dos compostos mais importantes do fósforo dos diferentes órgãos de muitos animais, ou em condições naturais patológicas. Os metabolitos fosfóricos, além de terem uma i) importância fundamental no equilíbrio energético dos organismos vivos, ii) estão geralmente dissolvidos nos fluidos biológicos e iii) apresentam uma variedade limitada nos organismos biológicos sendo o número de núcleos do fósforo iv) em cada um deles ainda mais limitada, facto que permite uma boa análise dos diferentes compostos fosfóricos presentes num organismo vivo (os factores ii, iii e iv contribuem para a existência de bons sinais NMR do P-31 de estes compostos).

Na figura 2 apresenta-se uma série de espectros RM P-31 (magneto de 5,7 T) do a) rim, b) coração e c) fígado de rato. Para obter esses espectros o correspondente rato narcotizado, é posicionado de maneira a que o órgão a analisar, se encontre no centro da cavidade magnética (tarefa geralmente complicada) onde o campo é mais homogêneo, e sobre o 'situ' (daqui outros dois acrónimos para esse tipo de NMR: topical MR, TMR ou in situ MR) de interesse do rato é posto o circuito transmissor-receptor (de 2 a 0,5 cm de raio).

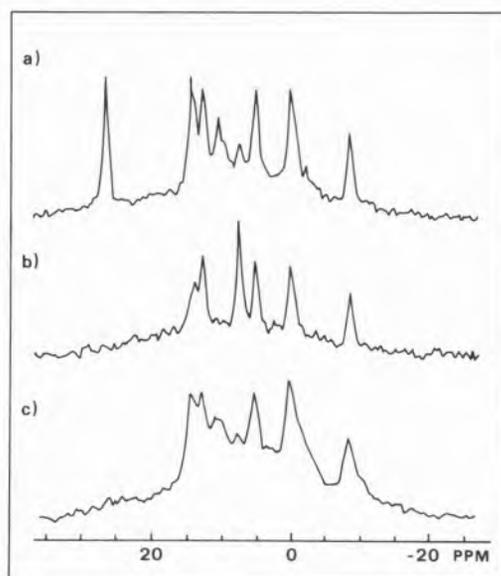
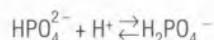


Figura 2: Espectro RM (P-31) de a) rim, b) coração e c) fígado de rato (explicação no texto)

Os sinais da figura 2 são da direita para a esquerda: os picos dos núcleos de fósforo, (pico padrão) e do ATP, o

pico da fosfocreatina (PCr, geralmente utilizado como padrão na deslocamento químico) muito pequeno em a) e c), em a) um pico do fosfato inorgânico (Pi) na urina, em c) dois picos pequenos mal resolvidos de dois fosfodiésteres (PD), em a), b) e c) um pico do Pi intracelular e um pico de um monofosfato mP (geralmente açúcar fosforilado), em b) e c) esses dois últimos picos estão muito próximos um do outro. Em c) na parte esquerda do pico do ATP nota-se um alargamento devido aos picos do NAD+NADH, cujo deslocamento químico é muito semelhante ao deslocamento químico do ATP, o mesmo ocorrendo com os dois picos do ADP. O espectro P-31 do cérebro de rato é muito parecido com o espectro b), também com altas percentagens de PCr. O último pico em a) é o do ácido dimetilfosfônico, usado como padrão externo (achando-se num microrecipiente externo ao crânio) para determinar a quantidade de fósforo dos outros picos. O pico do PD em c) serviu para confirmar a existência de elevadas quantidades de fosfodiésteres em certos tecidos (quantidade até então subestimada). Os fósforos de DNA, RNA e fosfolípidos não aparecem devido ao facto de esses sinais serem demasiado largos e pequenos na altura. O pico dos fosfodiésteres PD nos músculos pertencem à glicerosfosocolina, e glicerosfosoetanamina e foram identificados como produtos de degradação de membranas fosfolípidicas. No músculo distrófico, perto desse dois picos, aparece um terceiro pico de um outro PD, que pela análise do deslocamento químico, foi identificado como o pico devido à L-serina etanolamina fosfodiéster.

O deslocamento químico do sinal do Pi é geralmente utilizado para determinar de maneira não invasiva o pH intracelular. Aos valores de pH biológico existem duas espécies de fosfatos, em rápido equilíbrio:



Sendo o equilíbrio entre essas duas espécies muito rápido, é possível ver um só sinal (sinal médio), cujo deslocamento químico (dependendo da % dos dois fosfatos presentes), varia segundo o pH, podendo a variação chegar a ser de 2-2,5 ppm, de maneira que o pH intracelular pode ser determinado medindo o deslocamento químico do Pi relativamente a um pico padrão cujo

deslocamento químico é constante ao variar o pH (geralmente o pico do PCr). O conhecimento do deslocamento químico do Pi, e por conseguinte do pH em diferentes partes dos tecidos biológicos, é um modo de reconhecer os diferentes compartimentos desses mesmos tecidos. Um caso muito simples de compartimentação é visível no espectro do rim da figura 2a, onde temos um pico do Pi da urina, e à sua esquerda o pico maior, de Pi intracelular; o Pi da urina acha-se por conseguinte num compartimento diferente, e mais ácido do rim.

Os iões metálicos também influenciam o deslocamento químico dos núcleos com os quais interactuam: quando o ATP interactua com o catião Mg, por exemplo, o pico P do ATP desloca-se 1,7 ppm para as altas frequências relativamente ao mesmo pico do ATP sem Mg; o deslocamento químico desse pico, que é observado na sistemas biológicos, diz-nos que 95% do ATP está complexado com o catião do Mg.

Espectros P-31 in vivo do fígado e dos rins de cobaias, mostraram claramente que depois das cobaias terem ingerido frutose, o nível de ATP e de Pi diminuiu e aumentava o nível de mP (fosfomonoéster: um açúcar fosforilado). Esta observação conduz-nos directamente a um dos usos mais frequentes da RM em vivo: seguir a variação da concentração dos metabólitos no tempo (a resolução temporal de uma experiência RM(P-31) é de cerca 3 minutos) em função do estado fisiológico da cobaias. A figura 3 apresenta três séries de espectros RM(P-31) do cérebro de um rato sujeito, de hora a hora, a três episódios reversíveis de uma mesma diminuição da pressão arterial do oxigénio (hipoxia), diminuída de 12% do nível normal, sendo a pressão arterial global mantida durante esse período por meio de infusões intravenosas de epinefrina).

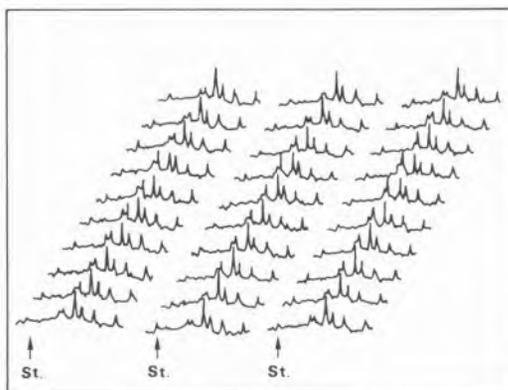


Figura 3: Espectros RM(P-31) de cérebro de rato sujeito a condições reversíveis de hipoxia.

O primeiro espectro de cada série, espectro padrão, foi tomado a nível normal de $p(\text{O}_2)$, sendo os outros espectros feitos cada 5 minutos (os 5 espectros sucessivos na cada série; o sétimo é traçado a 45 min) em condições de hipoxia, aos 45 min os níveis normais de $p(\text{O}_2)$ foram restabelecidos (últimos três espectros). Os picos são os mesmos da figura 2b, com um pequeno pico padrão à esquerda de cada série, e as variações que se notam ao nível de cada pico reflectem o estado metabólico do cérebro quando sujeito ao estado patológico: relativa constância dos picos do ATP e PCr, consistente aumento do pico do Pi e especialmente do pico do Pi cujo deslocamento químico varia (avizinhandose do PCr) indicando, assim, uma acidose dos tecidos cerebrais lesionados (com efeito o pH varia de 7,4 a 6,5). Os espectros indicam-nos, também, que o fenómeno é perfeitamente reversível, pois eliminada a hipoxia os espectros voltam a ser normais, isto é, o metabolismo do cérebro retorna ao estado normal. A constância ou variação dos diferentes picos é uma característica do tipo de patologia, por exemplo, uma pancada mecânica no cérebro causa abaixamento dos picos do ATP e PCr e aumento dos picos do mP e sobretudo do Pi, e às vezes a recuperação parece seguir um mecanismo oscilatório (note-se a importância desse último tipo de pesquisa para a indústria de automóveis: a General Motors, GM, instituiu em 1985 um prémio para o melhor trabalho sobre o metabolismo do cérebro, logo depois de ter sofrido um golpe mecânico capaz de simular o que se passava durante um acidente de automóvel). Essas e outras experiências RM demonstram como é possível seguir a actividade metabólica de diferentes partes do corpo (mesmo muito pequenas) em directo, sem fazer recurso à análise bioquímica dos tecidos do paciente, e de seguir, também, em directo o efeito de fármacos. Trabalhos deste tipo geralmente necessitam de uma equipa constituída a médicos (cirurgiões e anestesistas), espectroscopistas, bioquímicos, engenheiros electrónicos e às vezes também mecânicos.

Os espectros RM(H-1) em vivo [17, 18] são geralmente a) dominados pelo grande pico dos H-1 da água, que cobre muitos picos importantes e b) constituídos de uma grande quantidade de picos que se recobrem, parcialmente, uns aos outros. Com técnicas especiais é possível reduzir a intensidade do pico da água e, além disso, às vezes, é possível ver picos de substâncias presentes em quantidades semelhantes à da água, por exemplo, um músculo com distrofia de Duchenne apresenta um sinal da água mais pequeno e um sinal dos H-1 lipídicos maior que um músculo normal. Enriquecendo em C-13 certos compostos é possível seguir em directo, por meio da RM(C-13) [19, 20], o metabolismo dessas substâncias nos sistemas biológicos, esta última técnica oferecendo a vantagem da grande gama de deslocamento químicos do C-13 (com a vantagem de sinais bem separados), e do maior número de compostos que é possível estudar.

Antes de terminar este capítulo algumas palavras sobre um espectrómetro para estudos RM em vivo de pequenos animais e extremidades do corpo humano. Trata-se de um espectrómetro com magneto supercondutor (criomagneto) de He líquido (4K) com cavidade horizontal (figura 4). O diâmetro da cavidade horizontal pode variar de 15 cm a 60 cm (quanto maior é o diâmetro, menor é a resolução e a intensidade do campo: para $d=15$ cm podemos ter uma intensidade de campo magnético de 4,7 T, enquanto que para $d=60$ cm podemos ter no máximo $B=2$ T)

Figura 4: Criomagneto com cavidade horizontal para estudos de RM em vivo



NMR IN VITRO

A NMR para aplicações médicas (in vitro) desenvolveu-se nos fins dos anos 60 ao longo dos anos 70, e foi essencialmente NMR(H-1) [21-30] e geralmente NMR do H-1 da água de extractos biológicos, estudados em tubos de vidro (de 0,5-1,5 cm de diâmetro), de onde resulta o nome in vitro. Esses estudos foram fundamentais para o sucessivo desenvolvimento das técnicas NMR em vivo e especialmente da técnica NMR *imaging*. Eram geralmente estudos dos tempos de relaxação, sobretudo do tempo de relaxação spin-rede, quer pela maior facilidade e versatilidade experimental que apresentava a medida desse parâmetro, quer pelo seu maior poder diagnóstico, embora o tempo de relaxação spin-spin acabasse, também, posteriormente, por afirmar-se como importante parâmetro médico-diagnóstico. Embora esses dois tempos influenciem a altura e a largura de um sinal NMR, eles medem-se por meio de técnicas específicas pulsadas, que permitem seguir (em função do tempo) o retorno do sistema de spin nucleares ao equilíbrio inicial. Voltemos ao exemplo prático da bússola: a agulha da bússola, imaginada como momento magnético, durante o retorno do estado -I ao estado I, pode-se decompor vectorialmente em duas componentes: uma longitudinal (ao longo do campo magnético terrestre) e a outra transversal (perpendicular a esse mesmo campo) o mesmo se podendo dizer do sistema de spin nucleares e, de facto, os dois tempos chamam-se também, spin-rede ou longitudinal, e spin-spin ou transversal. Para conhecer a evolução temporal dessa duas componentes (os dois tempos de relaxação seguem uma cinética de 1ª ordem, com variação exponencial e com $k = 1/T_i$, $i = 1, 2$), faz-se entrar em ressonância o sistema de spin nucleares a tempos diferentes, durante a fase de relaxação e mede-se a cada tempo a intensidade do sinal resultante, que será proporcional a uma das duas componentes.

Vamos examinar agora alguns valores do tempo de relaxação spin-rede (em segundos) dos H-1 da água de alguns extractos biológicos de tecidos sãos e cancerosos (erro associado de ca. 10%):

	Cólon	Pulmões	Ovários	Cerviz	Miométrio
norm-norm (sr/ss)	0,42 / 0,048	0,54 / 0,087	0,50 / 0,059	0,51 / 0,041	0,55 / 0,066
norm-canc (sr/ss)	0,6 / 0,091	0,49 / 0,074	0,61 / 0,060	0,62 / 0,071	0,51 / 0,054

A partir destes valores é evidente a possibilidade de diferenciar diferentes tecidos biológicos e, ainda mais importante, de diferenciar patologicamente o mesmo tecido por meio de medidas de relaxação spin-rede. Vejamos agora outros valores dos tempos de relaxação spin-rede (sr) e spin-spin (ss) de tecidos normais de pacientes normais (norm-norm) e pacientes com cancro (norm-canc):

	normal	grávida	cancro
tempo spin-rede	0,27	0,37	0,72
tempo spin-spin	0,084	0,047	0,098
% de água	27	34	75

Neste segundo caso a possibilidade de diferenciar tecidos normais de pacientes patologicamente diferentes é muito mais problemática; o tempo de relaxação é uma característica específica do 'situ' e, por conseguinte, só é possível isolar de maneira clara o local cancerígeno pelo seu valor específico do tempo de relaxação. A diferença nos valores do tempo de relaxação spin-rede dos pulmões norm-norm (0,54) e normal (0,79; veja-se valores precedentes) leva-nos a discutir um dos grandes problemas da técnica in vitro: o problema da extracção e preparação dos extractos biológicos. O tempo de relaxação pode variar dramaticamente, segundo o método usado para extrair e preparar o tecido: extracção a frio ou a quente, tempo e tipo de armazenamento, conservação a temperaturas diferentes e em ambientes secos ou húmidos, ricos em oxigénio ou em azoto, tipo de solvente e tampão usado, a viscosidade do preparado, o pH e a força iónica e o tipo de iões presentes; por exemplo, pequenas quantidades (0,00001 M) de impurezas de iões paramagnéticos podem falsear completamente o valor do tempo de relaxação. Adiciona-se ainda um outro problema: a dificuldade de preparar muitos preparados perfeitamente iguais do mesmo tecido de um mesmo paciente, para obter médias significativas. A parte experimental da preparação biológica assumia uma importância dramática para esse tipo de medida e não era raro que de preparados aparentemente iguais, se obtivessem

tempos de relaxação completamente diferentes. Todos estes factos, claramente, marcam, desde o início, a necessidade de fazer medidas de relaxação em directo, isto é, em vivo, curto-circuitando assim todos esses problemas. Mas esqueçamos por agora essas dificuldades, esperando pela técnica NMR *imaging*, e vejamos se é possível diferenciar diferentes condições fisiológicas de um mesmo tecido e ver se é possível relacionar o tempo de relaxação com a quantidade de água do sistema. Seja o caso da mama da rata i) normal, ii) grávida e iii) com cancro da mama.

	Mama	Pele	Músculo	Pulmões	Esqueleto	Esófago	Estômago	Intestino	Fígado
normal	0,37	0,62	1,02	0,79	0,55	0,80	0,76	0,64	0,57
cancro	1,08	1,05	1,41	1,11	1,03	1,04	1,24	1,12	0,83

Analisando estes dados percebemos i) como utilizando dois tempos de relaxação em vez de um (o mesmo discurso vale pelos dados precedentes) se pode diferenciar de maneira mais evidente os diferentes estados fisiológicos e ii) como os diferentes estados fisiológicos estão ligados a diferentes percentagens de água. Se pudéssemos, em princípio, fazer uma mapa da % de água, ou dos tempos de relaxação, do corpo humano inteiro poderíamos obter informação sobre o estado de saúde das suas diferentes partes. E baseando-se numa série de estudos semelhantes, foi apresentada a seguinte relação empírica aproximada entre a relaxação longitudinal (medida em s) e a densidade da água [31] (fractional water content: praticamente a %)

$$\rho = 0,65 + 0,126 T_1 \quad (3)$$

cujas forma diferencial é

$$\Delta T_1 = 7,94 \Delta \rho \quad (4)$$

a qual nos diz claramente que pequenas variações no conteúdo de água podem ser a origem de grandes variações no tempo de relaxação longitudinal.

Baseando-se nos dados dos dois tempos de relaxação foi também estabelecida a equação (5), que nos dá o índice de malignidade MI (*malignancy index* [32]) de uma amostra de um tecido i de um órgão, relativamente ao valor médio dos dois tempos de relaxação de um conjunto do mesmo tipo de tecidos normais. O valor de MI é muito perto de 2

para qualquer amostra de tecido normal, e é geralmente independente da frequência (veja-se mais adiante), os tecidos com cancro apresentam um MI ~ 3.

$$MI = T_{1i} / \langle T_1 \rangle + T_{2i} / \langle T_2 \rangle \quad (5)$$

Foi sugerido que se usasse o MI em vez da densidade da água, ou os tempos de relaxação, para desenvolver uma espécie de mapa ou *imaging* da malignidade (NMR - MI *Imaging*), mas essa sugestão nunca foi desenvolvida na prática.

Na verdade, o que parece influenciar o valor do tempo de relaxação [33-37],

é um conjunto de factores, sendo a densidade da água o factor mais importante; um outro factor parecem ser alterações na estrutura macromolecular da célula, e além disso as variações no tempo de relaxação traduzem também outras patologias e não somente o cancro.

Que valores de campos magnéticos ou frequências (veja-se eq. 1) utilizar para esse tipo de estudo NMR? Na figura 5 vemos a resposta

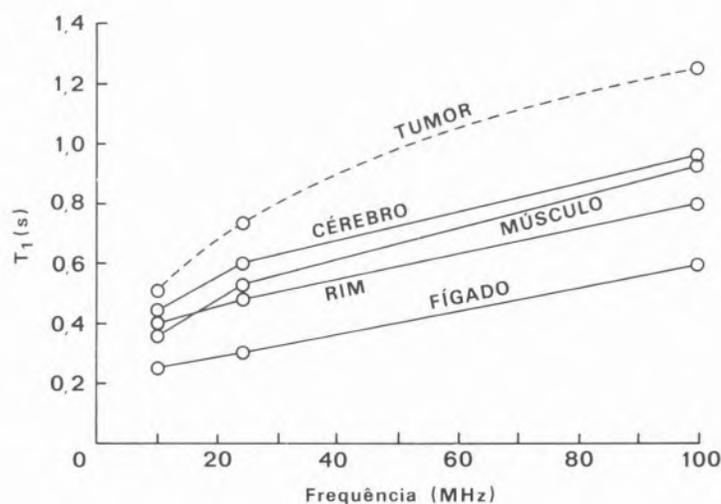


Figura 5: Tempos de relaxação spin-rede "in vitro" da água de tecidos normais e patológicos em função da frequência do aparelho utilizado.

Da figura 5 podemos concluir que altos campos magnéticos produzem, em geral (o músculo e o cérebro são excepções) uma melhor separação dos tempos de relaxação spin-rede (o

tempo de relaxação spin-spin é geralmente insensível à intensidade do campo magnético).

Conclui-se então que o que necessitamos é de um aparelho capaz de fornecer imagens do corpo como faz o TAC, mas que utilize campos magnéticos (em cuja abertura magnética possa entrar um corpo humano) e radiofrequências (menos perniciosas do que os raios X), e cuja intensidade de imagem seja baseada sobre a diferente densidade de água ou diferentes valores da relaxação das diferentes partes de um corpo humano. Necessitamos também de alguém, que nos diga como codificar na equação de ressonância (eq. 1) o espaço, de maneira que as moléculas de água no elemento volumétrico dVi (aquilo que será o pixel, 'picture element', da imagem ou o voxel, 'volume element', ressonante) entrem em ressonância a uma frequência diferente das moléculas de água (ou mais geralmente de um núcleo I) no elemento volumétrico dVj (visualização em amplitude/espaço em vez de que amplitude/frequência). Na RM isso é conseguido mudando de lugar no interior do magneto ou o circuito transmissor-receptor ou o paciente, sendo que no interior da região detectada (determinada pelo raio do circuito)

não é possível uma visualização espacial. Claro que com isto a NMR *imaging* vai perder a informação em frequências, pois só é possível ver a água e não, por exemplo, também os H-1 dos lípidos, mas esse problema vai ser resolvido pela NMR *Chemical Shift Imaging*, a última novidade em NMR médico-diagnóstico.

NMR IMAGING ELEMENTOS DE NMR IMAGING

A ideia e desenvolvimento prático da NMR *Imaging* (NMRI ou MRI) foi levada a cabo por Paul C. Lauterbur [38], que a baptizou zeugmatografia (do grego *zeugma* = aquilo que se utiliza para unir), embora as bases matemáticas do problema da reconstrução de imagens a partir das suas projecções bidimensionais (que era uma parte do problema) fossem conhecidas desde 1917 [39], e tivessem sido aplicadas primeiramente em 1956 na astronomia [40], e depois noutros campos como microscópica electrónica e óptica. Os primeiros aparelhos NMR *Imaging* chegaram ao mercado médico no fim dos anos 70, início anos 80, e lembramos aqui que em 1972 foi anunciado [41] o primeiro EMI X-ray CT (*computerized tomographic*) vulgarmente conhecido como TAC. Voltemos ao NMR e imaginem-se ao dois tubos de NMR cheios de água num campo magnético não-homogéneo e cuja não-homogeneidade aumenta linearmente do pólo norte N ao pólo Sul S de um magneto (veja-se na figura 6 na parte superior o desenho bidimensional da experiência, e na parte inferior o resultado, isto é, o correspondente espectro NMR da água dos dois tubos): o resultado espectroscópico de uma experiência NMR feita deste modo só podem ser dois sinais diferentes dos dois volumes V1 e V2 de água, cujo deslocamento químico é um só, nos dois tubos, e isso porque a não-homogeneidade do campo magnético, posiciona os volumes V1 e V2 em valores de campo magnético diferentes, e pela equação 1 a campos magnéticos diferentes correspondem frequências diferentes.

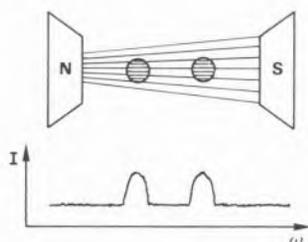


Figura 6: esquema da primeira experiência de zeugmatografia realizada por Paul C. Lauterbur.

Uma experiência de NMR assim projectada pode, então, ser utilizada para unir (*zeugma*) uma diversidade de frequências a uma diversidade de posicio-

namentos espaciais de uma substância homogénea (desde que exista um só deslocamento químico). A não homogeneidade de campo magnético é realizada por meio de gradientes de campo magnético (gradientes de campo de pequena intensidade, denominados "shim coils", que aliás sempre existiram nos magnetos de NMR, sendo utilizados para tornar ainda mais homogéneo o campo magnético entre os dois pólos magnéticos). Quantitativamente o exemplo da figura 6 pode ser assim explicado: seja $B_{\text{eff}} = (B_e + B_{\text{loc}})$ o campo magnético efectivo no núcleo e G_z a intensidade do gradiente de campo magnético na direcção z, então o campo magnético total no ponto de coordenada z é, $B = B_{\text{eff}} + zG_z$ e a equação 1 transforma-se na

$$\omega = \gamma (B_{\text{eff}} + zG_z) \quad (5)$$

que nos indica claramente que a um valor de z corresponde um e um só valor da frequência uma vez que B_{eff} for constante. Desta maneira fica codificada somente a dimensão z (como na figura 6). Para codificar um ponto $P(x,y,z)$ basta introduzir três gradientes G_x , G_y e G_z e assim teremos $P(x,y,z)$.

Os valores dos gradientes lineares variam de 5 a 10 mT/m, e a sua intensidade deve, de qualquer modo ser superior à não homogeneidade do campo B_e o qual, na NMRI, pode ser escolhido entre 0,5 e 1,5 T.

Se B_{eff} não for constante (H com diferentes deslocamento químicos a examinar) podem-se dar duas possibilidades: i) o elevado gradiente G, usado normalmente em NMRI, pode destruir a diferença em deslocamento químico ou ii) se os gradientes não forem muitos elevados, é possível reter a informação em deslocamento químico no elemento de volume escolhido, e temos aquilo, que é conhecida como a *Chemical Shift Imaging* (ainda em fase de aperfeiçoamento) cuja resolução, porém, continua a ser muito baixa. Os gradientes utilizados são adiabáticos, isso é, não provocam transições energéticas de spin nuclear, e podem ser estáticos ou variáveis (oscilantes) no tempo. Na verdade, o problema do "imaging" é um pouco mais complicado que a simples utilização de três gradientes, e isto é exemplificado na maneira como Lauterbur, resolveu o problema da reconstrução da imagem. Lauterbur trabalhando com técnicas NMR de onda contínua (CW) [38],

utilizou 4 gradientes a 45° um do outro no plano x,z (veja-se as setas por debaixo dos espectros na figura 7 a). As 4 imagens mono-dimensionais (em frequência), produzidas por esses 4 gradientes, eram utilizadas para reconstruir (veja-se os 4 espectros na figura 7 a), o zeugmatograma x,z dos dois volumes de água (figura 7 b)

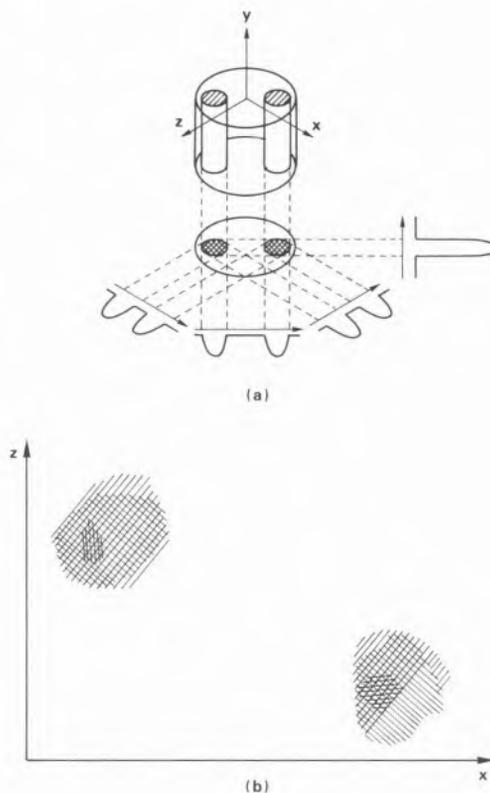


Figura 7: Reconstrução da imagem na experiência de Lauterbur [38], a) o objecto tridimensional, a sua projecção bidimensional paralelamente a y, e os 4 gradientes e as 4 projecções monodimensionais a 45° uma da outra, b) o zeugmatograma dos dois volumes de água nos dois tubos de -0,5 cm de diâmetro.

Se os primeiros métodos usados por Lauterbur utilizavam a onda contínua (o valor do campo externo B_e é mantido constante e a frequência é variada de modo contínuo de maneira a fazer entrar em ressonância sequencialmente os diferentes núcleos), os métodos que se afirmaram posteriormente foram métodos pulsados (todos os núcleos entram em ressonância simultaneamente por meio de um forte impulso de alguns μs e com utilização da Transformada de Fourier (para transformar o sinal resultante do impulso que é um sinal $S_t = S(\text{tempo}, \text{Intensidade})$ em $S_f = S(\text{frequência}, \text{Intensidade})$, que oferecem

uma maior sensibilidade e versatilidade (sobretudo na obtenção e cálculo de imagens a partir do tempo de relaxação) [42-44]. A utilização conjunta de métodos pulsados, gradientes oscilantes e da FT permite usar diversos métodos de "imaging" que podem ser divididos em 4 classes segundo a geometria (disposição e estrutura dos gradientes e dos impulsos) usada para produzir o sinal NMR [45,46]: ponto, linha, plano e volume. Essa classificação é esquematizada na figura 8, a qual nos mostra, por exemplo que com o método do ponto sequencial é possível receber informação de um só voxel a cada momento enquanto com o método planar (a zeugmatografia de Lauterbur era um método planar) obtemos informação de um plano inteiro de spins simultaneamente. A vantagem do método pontual, cuja resolução é melhor, é que se trata de um método directo, isto é, um método que não precisa de uma máquina computadorada para a elaboração prática da imagem. A ordem de grandeza de um voxel é de alguns mm^3 , e geralmente uma imagem é constituída de 256×256 pixels que necessitam de ~64 Kwords para a sua descrição de maneira que processar uma imagem de $256 \times 256 \times 256$ voxels não é uma tarefa simples.

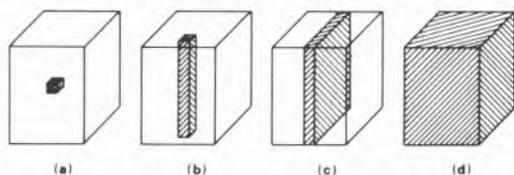


Figura 8: classificação dos vários métodos de "imaging": a) método do ponto sequencial, b) método da linha sequencial, c) método do plano sequencial e d) método volumétrico.

Vejamos um pouco mais em detalhe o método do ponto sequencial de Hinshaw [47], representado monodimensionalmente na figura 9. Hinshaw utiliza três gradientes lineares oscilantes ortogonais, causados por três bobinas dispostas ortogonalmente e percorridas por corrente alterna: o ponto de intersecção dos três gradientes é o ponto do qual obtemos um sinal NMR constante no tempo enquanto os pontos na volta desse ponto dão origem a sinais modulados em frequência que são facilmente filtrados. A posição do ponto sensível é variada, variando sequencialmente os gradientes ortogonais sem necessidade de mexer o paciente na cavidade magnética.

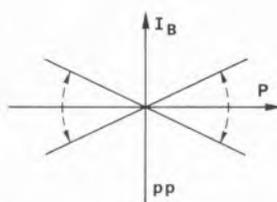


Figura 9: Localização do voxel por três gradientes oscilantes ortogonais, nesta imagem monodimensional um só gradiente oscilante localiza somente um plano.

Hinshaw, utiliza ainda uma série especial de impulsos, muito pouco espaçados entre eles que permitem definir a intensidade do sinal resultante I_{nt} como

$$I_{nt} = k [\rho / (R + 1)] \quad (6)$$

onde $R = T_r / T_2$. Geralmente em líquidos pouco viscosos os dois tempos de relaxação são iguais de modo que $I_{nt} = k\rho$ (k é uma constante de proporcionalidade), e a intensidade do sinal é proporcional à densidade dos spins, e no nosso caso dos H da água. Nas regiões onde a mobilidade da água é afectada de maneira que $T_r \gg T_2$ o sinal é dado por $I_{nt} = k(\rho/R)$.

A técnica "imaging" mais utilizada é a chamada "Spin-Echo Imaging" (existem diferentes variantes desta técnica) pela característica série de impulsos utilizada e que serve para medir os dois tempos de relaxação numa só experiência [42,48-51]. A intensidade I_n do sinal é

$$I_n = k \rho \exp(-T_e / T_2) [1 - \exp(-T_r / T_1)] \quad (7)$$

onde T_e é o tempo de espera para a formação de um sinal de eco, resultante de um impulso eco (que maximiza de novo o sinal S_i), veja-se a figura 10), e T_r pode ser visto como o tempo que o sinal demora para decair completamente a zero (geralmente $= 5T_1$) eco incluído (note-se na figura 10 que a impulsos de ecos sucessivos o máximo de S_i é sempre menor).

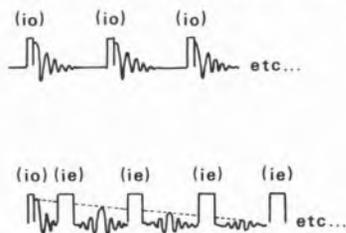


Figura 10: a) Série de impulsos de observação (io) do sinal NMR com os respectivos sinais $S(t,i)$ resultantes de um impulso eco (ie) com os respectivos sinais ecos (o 1º de observação e os 3 sucessivos ecos de intensidade decrescente).

Os dois tempos T_e e T_r são tempos de acesso experimental e manipulando-os oportunamente podemos obter dois tipos de sinais "imaging" (no caso da eq. 7 a medida do sinal é feita depois do 1º eco)

1) como $T_r \gg T_1$, obtemos imagens pesadas em T_2 :

$$I_{nt} = k \rho \exp(-T_e / T_2) \quad (8)$$

e nesse caso para valores de tempos de relaxação spin-spin elevados a intensidade é máxima

2) como $T_e \ll T_2$, obtemos imagens pesadas em T_1 :

$$I_{nt} = k \rho [1 - \exp(-T_r / T_1)] \quad (9)$$

e nesse caso para valores de tempos de relaxação longitudinal elevados, o sinal é mínimo.

CARACTERÍSTICAS DA NMR IMAGING

A imagem NMR de um órgão humano ou animal, como apresentado no parágrafo precedente, depende quer da densidade de spin, no nosso caso dos H da água, quer dos valores dos tempos de relaxação da água, ao contrário da TAC com raios X, que depende somente do coeficiente de absorção da radiação X. É bom lembrar que a concentração da água no corpo humano pode variar, não somente com o nível patológico do tecido, mas também com a dieta, a idade, o clima e os fármacos tomados.

Devido à dependência do sinal "imaging" do tempo de relaxação da água nos tecidos às vezes recorre-se à utilização de certos metais paramagnéticos como o Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , etc., como meio de contraste das imagens pois eles têm a propriedade de causar fortes variações negativas na relaxação longitudinal da água nos tecidos animais, de maneira que se torna muito importante para a MRI, o desenvolvimento de técnicas de síntese química de "carriers" de complexos metálicos paramagnéticos capazes de se localizar em certas partes do tecido, e aumentar assim o contraste com as outras partes. Vejamos por fim algumas imagens NMR [52-55]: na figura 11 está representada a região sagital do crânio, e em baixo um zoom da sua parte central obtida com o método *spin-echo imaging*.

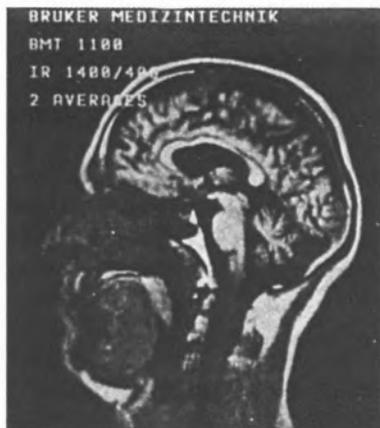
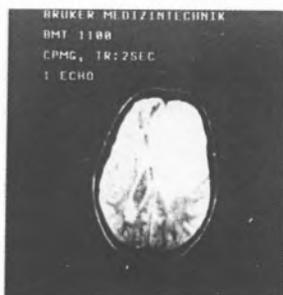


Figura 11: MRI da região sagital do crânio com um zoom da sua parte central, obtidos com um espectrómetro Bruker [54].

Com a mesma técnica foi obtida a série de 4 imagens de um meningioma frontal com edema em volta (parte branca central) do cérebro da figura 12. As quatro imagens diferentes são devidas a 4 ecos diferentes (1º eco, 9º eco, 17º e 25º eco): veja-se como a cada eco corresponde um contraste diferente.

A região do tumor é de cerca 3 cm de diâmetro.

Figura 12: quatro "MRI spin-echo" (Bruker) [54] de um tumor do cérebro com edema em volta.



Na figura 13 vemos uma imagem eco de uma mulher grávida, segundo diferentes planos.

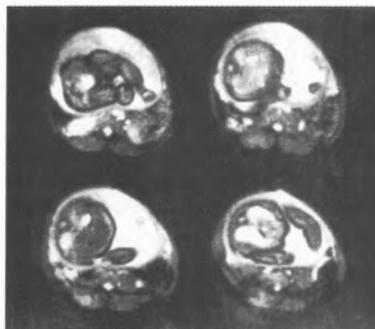


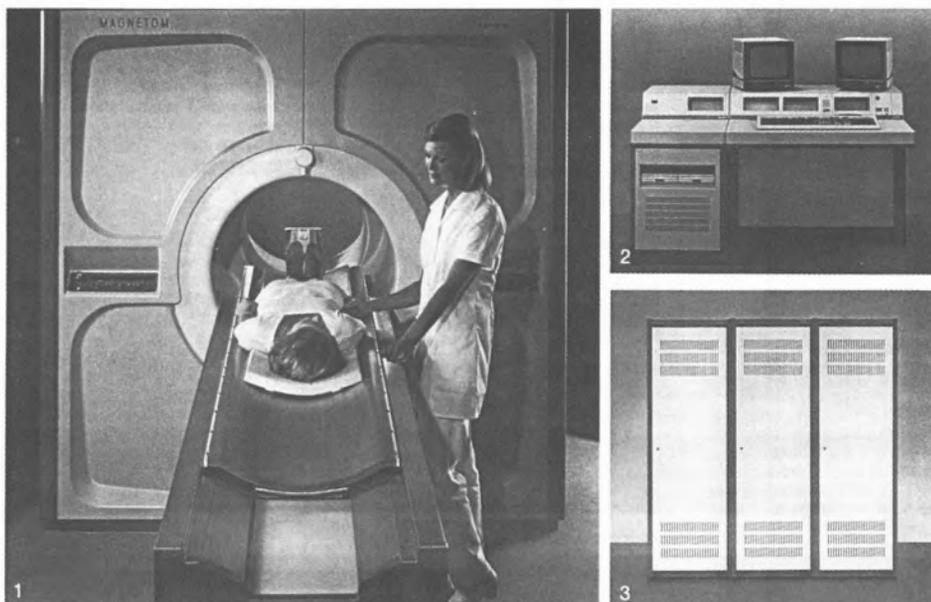
Figura 13: quatro imagens "NMR spin-eco" (Nottingham machine) [53] de uma mulher grávida

Actualmente a tecnologia "NMR Imaging" permite obter imagens do Na e do P de um organismo animal, mas não com a mesma resolução do hidrogénio da água. Tem sido objecto de debate a possibilidade de que os campos magnéticos, as radiofrequências e os gradientes de campo utilizados possam causar danos ao organismo humano ou animal em geral; ao nível actual dos conheci-

mentos esses danos (exceptuados os portadores de pace-maker) estão muito abaixo dos níveis estabelecidos de tolerabilidade. O único efeito detectado pelos pacientes tem sido um certo aquecimento dos tecidos analisados devido ao fenómeno de relaxação spin-rede. Na figura 14 é apresentado um exemplo de aparelho "NMR Imaging" Magnetom da Siemens: o magneto é de tipo superconductor de 0,5 T, os gradientes estão colocados na parte interna do magneto.

Antes de concluir este trabalho sobre a "NMRI" algumas considerações sobre a difusão e sobre a heterogeneidade dos tecidos biológicos serão apresentadas. Lembramos aqui que o uso de técnicas "NMR spin-echo" com gradientes de campo bem antes do desenvolvimento do NMRI era e continua a ser uma técnica bem estabelecida em estudos de difusão para medir o coeficiente de auto-difusão translacional (*translational self-diffusion*) D, de núcleos móveis num campo magnético [56,57]. O sangue que flui nas veias e artérias é o responsável

Figura 14: Aparelho NMR Imaging Magnetom Siemens [55]: .



pela cor escura dessas partes dos tecidos, e o grau de escuridão (outras causas constantes) depende da velocidade do fluxo do sangue: se a velocidade for baixa não influencia a imagem, se pelo contrário a velocidade do sangue for elevada (isto é, se os spins da água do sangue depois de excitados tiverem tempo de sair do voxel antes de serem medidos e no momento da medida o voxel estiver ocupado por novos spins não excitados), então a intensidade do sinal desses novos spins não excitados, será praticamente nula e como as partes com mais água em "MRI" são as partes mais claras as partes sem água (isto é, sem água excitada) serão a parte mais escura.

A última consideração é sobre a heterogeneidade dos tecidos biológicos, que é a causa de uma heterogeneidade magnética (susceptibilidade magnética) dos mesmos tecidos, que pode assim vir a funcionar como um gradiente de campo interno ao próprio tecido [58]. Esses gradientes próprios não dão, porém, lugar a efeitos importantes nos campos magnéticos normais utilizados em "MRI", mas já com os campos mais altos que se utilizam para a "MRI" do fósforo esses efeitos passam a ser importantes, e alteram fortemente o contraste da imagem, sendo esta uma ulterior dificuldade para a "MRI" de núcleos que necessitam de campos magnéticos elevados.

AGRADECIMENTOS

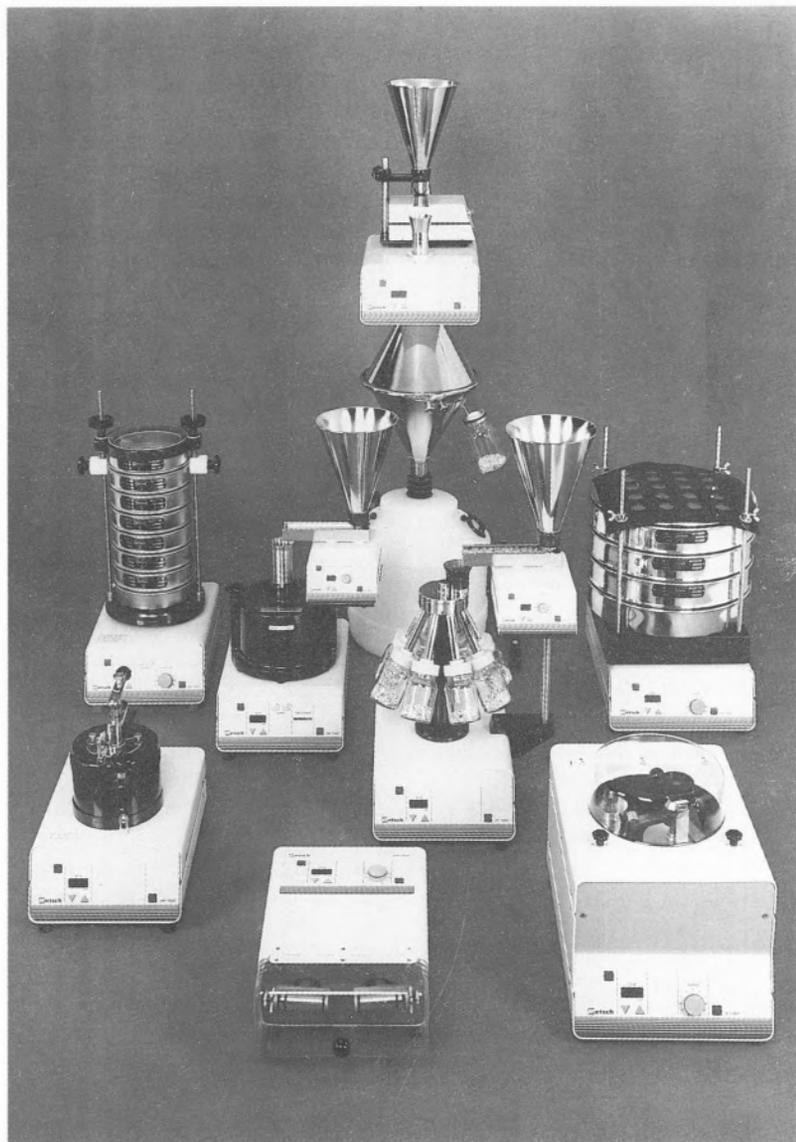
Ao Eng^o Eduardo Jorge N. Pereira pelo apoio técnico e linguístico oferecido ao longo da redacção deste artigo, e ao Professor Manuel J.E. Prieto pela detalhada análise científico-linguística do artigo.

*Centro de Química Física Molecular
IST, 1096 Lisboa Codex.
Em Licença sabática do Departamento
di Chimica da UNICAL, 87030
Rende (CS), Itália.

BIBLIOGRAFIA

1. T. L. James, *Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry*, Academic Press, New York, 1975.
2. D. G. Gadian, *Nuclear Magnetic Resonance and its Applications to Living Systems*, Clarendon, Oxford, 1982.
3. T.L. James, A. R. Margulis (editors), *Biomedical Magnetic Resonance*, Radiology Research and Educational Foundation, San Francisco, 1984.
4. T. L. James, W. M. Chew, D. D. Giannini, R. G. Mendez, M. E. Moseley, L. Pogliani, D. Vigneron, *Applied Radiology* **16** (1987) 40.
5. P. J. Seeley, S. J. W. Busby, D. G. Gadian, *Biochem.Soc.Trans.* **4** (1976) 62.
6. C. T. Burt, M. J. Danon, E. A. Millar, et al., *Biophys.J.* **21** (1978) 184a.
7. T. Brown, E. N. Chance, M. J. Dawson, et al., *J.Physiol. (London)* **267** (1980) 703.
8. R. G. T. Edwards, M. J. Dawson, D. R. Wilkie, et al., *Lancet*, **1** (1982) 725.
9. Y. Seo, M. Murakami, H. Watari et al., *J.Biochem.* **94** (1983) 729.
10. A. P. Koretsky, S. Wang, J. Murphy-Boesch, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA* **89** (1983) 7491.
11. L. Litt, R. G. Mendez, P. R. Weinstein, et al., *Magn.Res.Med.* **3** (1986) 619.
12. N. Ishige, L. H. Pitts, T. Hashimoto, L. Pogliani, M. Nishimura, *GM Neural Trauma Research Award* 1985.
13. N. Ishige, L. H. Pitts, L. Pogliani, et al., *Neurosurgery*, **20** (1987) 854.
14. L. Pogliani, T. L. James, F. Laschi, N. Ishige, L. H. Pitts, *Phys.Med.* **1** (1988) 13.
15. N. Ishige, F. Laschi, L. Pogliani, *In Vivo*, **3** (1989) 263.
16. L. Pogliani, N. Ishige, *In Vivo*, **4** (1990) 191.
17. P. Plateau, C. Dumas, M. Gueron, *J.Magn.Res.* **54** (1983) 46.
18. B. Chance, S. Eleff, W. Bank, et al., *Proc.Natl.Acad.Sci.USA*, **79** (1982) 7714.
19. J. R. Alger, K. L. Behar, D. L. Rothman, et al., *J.Magn.Res.* **56** (1984) 334.
20. P. Canioni, J. R. Alger, R. G. Shulman, *Biochemistry*, **22** (1983) 4974.
21. R. Damadian, *Science*, **171** (1971) 1151.
22. R. Damadian, H. Zaner, D. Hor, *Physiol.Chem.Phys.* **5** (1973) 381.
23. D. P. Hollis, L. A. Saryan, H. P. Morris, *Johns Hopkins Med.J.* **131** (1972) 441.
24. A. Saryan, D. P. Hollis, J. S. Economou, *J.Natl.Cancer Inst.* **52** (1974) 599.
25. B. M. Fung, D. L. Durham, D. A. Wassil, *Biochim.Biophys.Acta*, **399** (1975) 191.
26. K. R. Foster, H. A. Resing, A. N. Garroway, *Science*, **194** (1976) 324.
27. P. T. Beall, R. M. Cailleau, C. F. Hazlewood, *Physiol.Chem.Phys.* **8** (1976) 281.
28. P. T. Beall, C. F. Hazlewood, P. N. Rao, *Science*, **192** (1976) 904.
29. J. C. Egglestone, L. A. Saryan, D. P. Hollis, *Cancer Res.* **35** (1978) 1326.
30. P. T. Beall, et al., *J.Natl.Cancer Inst.* **64** (1980) 335.
31. P. C. Lauterbur, M. H. Mendonça-Dias, comunicação pessoal (1978).
32. J. A. Koutcher, M. Goldsmith, R. Damadian, *Cancer*, **41** (1978) 174.
33. D. P. Hollis, L. A. Saryan, J. C. Eggleston, H. P. Morris, *J.Natl.Cancer Inst.* **54** (1975) 1469.
34. S. R. Kasturi, S. S. Ranade, S. S. Shah, *Proc.Indian Acad.Sci.* **84B** (1976) 80.
35. C. F. Hazlewood, G. Cleveland, D. Medina, *J.Natl.Cancer Inst.* **52** (1974) 1849.
36. P. T. Beall, C. F. Hazlewood, *Science* **192** (1976) 904.
37. P. Carver, *Biophys.Soc.* **13** (1973) 331a.
38. P. C. Lauterbur, *Nature (London)*, **242** (1973) 190.
39. J. Radon, *Verh.Saechs.Akad.Wiss.* **69** (1917) 262.
40. R. N. Bracewell, *Aust.J.Phys.* **9** (1956).
41. G. N. Hounsfield, *Br.J.Radiol.* **46** (1973) 1016.
42. A. Kumar, I. Welti, R. R. Ernst, *J.Magn.Res.* **18** (1975) 69.
43. H. T. Edzes, E. T. Samulski, *Nature (London)* **265** (1977) 521.
44. P.C. Lauterbur, *NRM in Biology*, R. A. Dwek et al., eds., Academic Press, New York, 1977.
45. A. Kumar, I. Welti, R. R. Ernst, *Naturwissenschaften* **62** (1975) 34.
46. P. Brunner, R. R. Ernst, *J.Magn. Res.* **33** (1979) 83.
47. W. Hinshaw, *J.Appl.Phys.* **47** (1976) 3709.
48. J. M. S. Hutchinson, F. W. Smith, *NRM Imaging in medicine*, Igaku-Shoin, New York, 1981.
49. W. A. Edelstein, M. S. Hutchinson, G. Johnson, T. W. Redpath, *Phys.Med.Bio.* **25** (1980) 751.
50. A. Haase, J. Frahm, D. Matthei, W. Hanicke, K. D. Merboldt, *J.Magn.Res.* **67** (1986) 258.
51. P. Mansfield, *J.Phys. C: Solid State Physics*, **10** (1977) L55.
52. P. Mansfield, P. G. Morris, *NRM Imaging in Biomedicine*, supplement 2 of 'Advances in Magnetic Resonance', J. S. Waugh ed., Academic Press, New York, 1982.
53. P. Mansfield et al. *Phil. Trans. R.Soc.Lond.* **A333** (1990) 495.
54. G. Gatti, *Chimicaoggi*, novembre 1984, 25; marzo 1985, 29.
55. Siemens AG, MAGNETON technical description.
56. E. L. Hahn, *Phys.Rev.* **80** (1950) 580.
57. H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys.Rev.* **94** (1954) 630.
58. F. E. Senftle, A. Thorpe, *Nature (London)* **190** (1961) 410.

Retsch



A CERTIFICAÇÃO

ISO 9001 / EN 29001

RECONHECEU A

EQUAÇÃO

Retsch = QUALIDADE

EM PREPARAÇÃO,

TRATAMENTO

E CARACTERIZAÇÃO

DE AMOSTRAS

A **Retsch** RECONHECEU A **labNORMA** NA LIDERANÇA
DAS VENDAS, ACONSELHAMENTO, SERVIÇO PÓS-VENDA E
ASSISTÊNCIA TÉCNICA AOS SEUS CLIENTES.

 **labNORMA**

equipamento de controlo de qualidade e investigação, lda.

RUA INFANTARIA 16, 41, 2.º 1200 LISBOA
TELEFONES 384 01 26 - 384 01 27 FAX: 3856262

Alguns Aspectos Essenciais sobre a Energia

JORGE VALADARES*

Conscientes da existência de concepções empíricas incorrectas sobre a energia profundamente enraizadas na linguagem do dia a dia e com conotações históricas, teremos que lhe atribuir a importância que têm no processo de ensino-aprendizagem. Deveremos partir do conhecimento dessas concepções e adoptar estratégias conducentes a rebater e não reforçar, essas concepções incorrectas. Estas estratégias passam por um tratamento cuidado de alguns aspectos essenciais sobre a energia que vamos focar em seguida de um modo necessariamente breve mas exemplificativo.

1. FORMAS FUNDAMENTAIS DE ENERGIA

A energia é uma grandeza associada a todos os constituintes do universo desde a sua origem. Em escala crescente poderemos dizer que ela está associada aos quarks e leptões, aos hádrões, aos átomos e moléculas, às células, tecidos e órgãos, aos seres vivos e inanimados, às estrelas, planetas e cometas, às galáxias, aos enxames de galáxias e aos superenxames de galáxias. Em suma, a energia está associada a toda a matéria e à radiação mas não se poderá confundir com elas.

Como a energia aparece associada a todas as manifestações de força e de movimento, ela intervém em todos os fenómenos, mecânicos, térmicos, ópticos, sonoros, etc. Está presente em todo o universo material e também no chamado universo fotónico acompanhando a radiação que enche todo o vazio de matéria. A energia constitui a essência da acção, já que todo o acto ou gesto, por mais insignificante que seja, envolve transferência de energia.

Dada a universalidade da energia e as suas mais diversas manifestações, surgiu uma imensidão de qualificativos a ela aplicados, o que só contribui para a confusão acerca desse conceito (Taber, p. 59). Reparemos, por exemplo, nas designações *energia calorífica*, *calor*,

fluxo calorífico, *fluxo de energia calorífica*, *fluxo de energia térmica* e *energia térmica em trânsito*. Não pretenderão todas significar o mesmo? Para o professor bem preparado, estas diferentes designações não constituem problema. Mas, no que se refere ao aluno, só servirão para o confundir. E, pior do que isto, se analisarmos a mesma designação, a *energia térmica* em varios livros, ela surge com significados distintos: nuns significa o mesmo que calor, noutros identifica-se com energia interna e noutros, ainda, procura traduzir uma parte da energia interna.

Porque não adoptar o princípio de Guilherme de Ockham, séc. XVIII, segundo o qual "*as entidades não deverão ser multiplicadas para além do necessário*"? No que se refere à energia, há uma grande tendência para contrariarmos este princípio (Gailiunas, p.587). Ora, ganhar-se-ia imenso em clareza se se reduzissem os qualificativos aplicados à palavra energia, falando muito mais em transferências do que em formas de energia. Aliás, as formas essencialmente distintas de energia que se manifestam nos fenómenos vulgares com que lidamos são apenas duas:

- *Energia cinética* ou energia das partículas associada aos seus movimentos;
- *Energia potencial*, ou energia ligada às interacções partículas-campos.

Nos fenómenos relativistas manifesta-se uma outra forma fundamental de energia, a *energia de massa*, ou energia que as partículas possuem, mesmo em repouso e isoladas, "pelo simples facto de existirem" (Feynman, 1989, p. 91).

Estas formas básicas de energia das partículas e dos campos existentes num dado sistema contribuem para a chamada *energia interna*, U , do sistema. Trata-se de uma grandeza termodinâmica que caracteriza o sistema em cada estado de equilíbrio e cuja variação, entre dois estados do sistema, só depende destes. É, pois, uma função termodinâmica de estado. A energia interna de

um sistema varia sempre que o sistema sofre uma transformação de um estado para outro, devido a uma transferência de energia através da sua fronteira. Se considerarmos um sistema fechado, isto é, que não troca matéria com o exterior, a transferência de energia pode suceder por um *processo mecânico* e/ou por um *processo térmico* e/ou por um *processo de radiação*. O primeiro envolve a realização de um *trabalho*. O segundo envolve a transferência de *calor* através da fronteira e dá-se devido à existência de gradientes de temperatura. Pode ocorrer por *condução* ou por *convecção*. O último consiste na emissão ou recepção de *radiação electromagnética*. Tradicionalmente, o último processo estava englobado no segundo, isto é, a radiação era considerado um modo de transferência de calor. Porém, dadas as características particulares do processo de radiação e o facto de não envolver a necessidade de um suporte material, tem vindo a ser modernamente considerado em separado.

Não privilegiamos esta ou aquela abordagem da energia em particular, mas defendemos um rigor de linguagem por parte dos professores que passa pela abolição tanto quanto possível dos qualificativos aplicados à energia, e de toda a conotação material. Mas esse rigor só terá repercussão nos alunos se lhe forem proporcionadas situações de aprendizagem conducentes à incoerência das suas ideias com a realidade natural e experimentalmente vivida. É preferível falar mais em transferências de energia e menos em formas de energia. Mas, ao discutirmos as transferências de energia, há que ter cuidado para não cairmos em análises desajustadas. Um exemplo: quando alguém fala ao telefone, que transformação e/ou transferência de energia ocorre? Uma resposta provável será: transformação de energia sonora em energia eléctrica. Esta resposta é incorrecta. Por um lado, é muito mais significativa a transferência de energia que antecede o acto de falar, do que a que corresponde ao acto de falar. A variação de energia potencial do telefone é considerável (principalmente se pegar-

mos em todo o telefone), enquanto que a eficiência do microfone na passagem da energia do ar vibrante para o microfone é inferior a 1% (Chishokn, 1992). E, além disso, também há que contar com a energia que aquece o ar e o microfone. E, por outro lado, tem de intervir energia eléctrica para amplificar o sinal. E, finalmente, a energia sonora não é mais do que energia mecânica de vibração das moléculas de ar, e o aluno fica com a ideia de que intervém uma qualquer forma misteriosa de energia que apenas tem que ver com o emissor da voz.

2. A ENERGIA NO CORPO HUMANO

Dissemos que todo o acto ou gesto, por mais insignificante que seja, envolve transferências de energia. Assim, consideremos, a título de exemplo, o acto diário de dormir. Mesmo durante o sono e em absoluto repouso, o corpo humano exerce uma actividade metabólica (actividade metabólica basal), na qual consome energia. A energia consumida por unidade de tempo é, em média (Manon e Hornyak, 1985, p. 196):

$$P = 80 \text{ W} = 70 \text{ Cal/h}$$

$$(1 \text{ Cal} = 10^3 \text{ cal} = 1 \text{ kcal})$$

O esqueleto e principalmente, o coração realizam trabalho, consumindo cerca de 25% dessa energia total metabólica. O cérebro continua em complexa actividade e consome cerca de 19% da energia total. Os rins consomem cerca de 10% da energia e o fígado e o baço cerca de 27%. (Okuno, Caldas e Chow, 1982, p. 115). Além disso, emitimos e recebemos radiações, respiramos e transpiramos, pelo que trocamos energia com a atmosfera. O próprio sangue, ao circular nas veias, liberta energia.

A taxa metabólica do ser humano varia consoante o tipo de actividade que desenvolve: Assim temos, por exemplo, os seguintes valores médios (Marion e Hornyak, 1985, p. 196):

TAXAS METABÓLICAS

	Cal/h	watts
No acto de dormir, descansar e a ouvir conferências	70	80
Actividades leves (passear a pé, trabalho de casa)	250	290
Actividades moderadas (passear de bicicleta, etc)	450	520
Actividades pesadas (jogar basquetebol, etc)	600	700
Actividades excessivas (só aguentáveis durante 1 min)	700	810
Actividades limites (só aguentáveis durante 10 s)	1200	1400

O corpo humano é um sistema que obedece, como qualquer outro sistema na natureza, à lei da conservação da energia. No final de um dia, toda a actividade realizada pelo corpo humano corresponde a uma energia perdida para o exterior, o que se traduziria por um saldo negativo de energia relativamente ao ambiente, não fosse a indispensável actividade da alimentação e, com ela, o fornecimento ao corpo da energia necessária para "pôr o balancete em ordem".

A energia libertada na combustão dos produtos alimentares é aproximadamente 5 Cal por cada litro de oxigénio consumido, independentemente dos diversos valores calóricos desses produtos, conforme se pode ver na tabela seguinte (adaptada de Cameron, J.R. & Skofronic, J.G. - *Medical Physics*, Addison-Wesley, 1978):

Substâncias	Energia libertada por litro de O ₂ utilizado em kCal/L	Valor calórico em kCal/g
Glucose	5,1	3,8
Carboidratos	5,3	4,1
Proteínas	4,3	4,1
Gorduras	4,7	9,3
Dieta típica	5,0	-

Uma vez que o oxigénio entra fundamentalmente pelos pulmões (apenas cerca de 2% é absorvido através da pele), a taxa metabólica acaba por ser controlada pelo ritmo e profundidade da respiração e pode medir-se a partir do volume de oxigénio consumido. Compreende-se assim que durante o repouso a nossa respiração seja lenta e pouco profunda, ao contrário do que sucede quando desenvolvemos uma actividade violenta em que a respiração é rápida e profunda.

A pele emite energia por meio de ondas electromagnéticas no domínio do infravermelho. A potência radiante emitida pode calcular-se por meio da lei de Stefan-Boltzmann e depende da temperatura da pele e da temperatura exterior. Feitos uns simples cálculos, chega-se à

conclusão que o valor da potência radiante não se afasta muito do valor da taxa metabólica basal, isto é, o corpo humano em repouso emite na forma de radiação praticamente a energia que absorve nas combustões celulares.

Se a temperatura atmosférica for superior à da pele, o corpo recebe energia em quantidade superior à energia que emite. Mas sucede nessas condições que o corpo começa a transpirar e a evaporação acaba por remover o excesso de energia.

Vemos, por esta pequena referência que a energia desempenha um papel fundamental na vida. O corpo humano funciona como um sistema que transfere energia aproveitando parte dela para a realização dos actos vitais. Esta desenrola-se de modo a que a energia total do universo se vai conservando e degradando simultaneamente.

Abordando temas como este, da energia no corpo humano, ainda que necessariamente de um modo superficial, mostram aos alunos a importância do estudo da Física e da Química, em geral, e da energia em particular.

E dispomos, também, de uma oportunidade de combater a ideia alternativa segundo a qual os alimentos são energia e que ingerir alimentos é como que engolir energia. Os alunos passam a reconhecer a importância do oxigénio, e a sentir a energia como uma grandeza que acompanha todos os processos que ocorrem no corpo humano, que funciona como um sistema que a transfere. E passam a reconhecer que os alimentos, só por si, não serviriam para nada.

3. O DESAPROVEITAMENTO DA ENERGIA NO NOSSO PLANETA

A nossa vida está actualmente dependente de uma enorme e permanente desperdício de energia nas fábricas, nos transportes, nas habitações, etc. Costuma-se mesmo tomar como um dos índices do nível de vida de um povo a "energia que ele consome" *per capita*.

A taxa média de crescimento anual do consumo mundial de matérias primas energéticas foi (Direcção Geral de Energia, 1983, p.7):

— 2,2 % entre 1925 e 1950:

— 5 % entre 1950 e 1975.

Nestes últimos anos, pese embora o esforço que se tem desenvolvido no sentido de economizar as reservas dessas matérias primas, o consumo tem continuado a aumentar conforme se pode ver no quadro seguinte (boletim da OCDE, *Statistiques et Bilans Energétiques Mondiaux*. Paris, 1990):

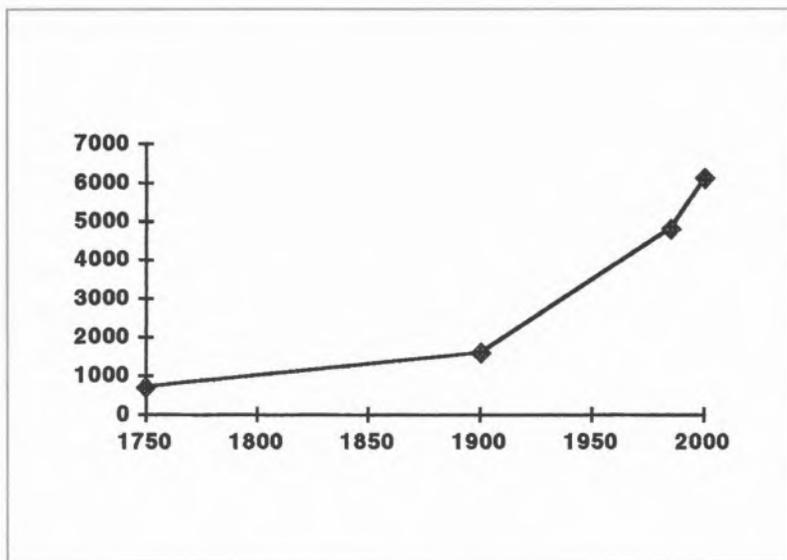
CONSUMO DE ALGUMAS MATÉRIAS PRIMAS ENERGÉTICAS

Ano	Petróleo (em Gkg)	Carvão (em Gkg)	Gás natural (em Mtep) ¹	Electricidade (em Mtep)
1971	2395	2129	899	453
1972	2573	2161	943	491
1973	2777	2182	986	528
1974	2730	2192	1008	542
1975	2687	2356	1010	561
1976	2860	2399	1054	602
1977	2972	2494	1096	630
1978	3088	2546	1133	664
1979	3132	2677	1214	693
1980	3101	2726	1228	716
1981	2925	2719	1256	729
1982	2798	2829	1253	737
1983	2781	2827	1265	769
1984	2862	2964	1374	812
1985	2828	3127	1426	847
1986	2958	3206	1462	871
1987	2975	3288	1543	912
1988	3093	3371	1608	950

Destes recursos, o petróleo é aquele cujos gastos mais se têm conseguido controlar nos últimos anos. O consumo dos outros tem vindo a aumentar quase ininterruptamente. Ora as reservas mundiais provadas destas fontes de energia, já com dados de finais de 1992, são relativamente escassas (*BP Statistical Review of World Energy*, Junho de 1993):

RESERVAS DE ALGUMAS MATÉRIAS PRIMAS ENERGÉTICAS EM FINAIS DE 1992

Região	Petróleo (em Gkg)	Carvão (em Gkg)	Gás natural (em Tm ³)
América do Norte	5 000	249 183	7 400
América Latina	17 500	11 430	7 300
Europa da OCDE	2 200	96 924	5 300
Restante Europa	8 100	315 449	55 600
Médio Oriente	89 500	- 62 271 (total	43 100
África	8 300	de Afr. e M.O.)	9 700
Ásia e Austrália	5 900	303 925	9 500
Total mundial	136 500	1 039 182	138 300



Por outro lado o crescimento da população tem sido avassalador, conforme se pode ver no gráfico, já com a previsão para o ano 2000, que é de 6 116 milhões de habitantes (*International Year Book 1987*, p.9):

Dados recentes apontam para uma procura global de energia, por meados do próximo século, cerca de 4 vezes superior à actual. Mas este valor poderá ser reduzido a metade se tirarmos partido de sistemas eficientes de aproveitamento (Starr, Searl, Alpert, 1992, p.981). Qual a conclusão a tirar destes dados? **As reservas de combustíveis tradicionais são esgotáveis a relativamente curto prazo.**

Em face do exposto, sentimos, pois, a necessidade absoluta de "racionalizar o consumo de energia", o que significa na prática duas coisas:

- reduzir ao máximo o consumo desses combustíveis (utilizar economicamente o automóvel, as máquinas electrodomésticas e o fogão, isolar os edifícios, dispô-los adequadamente aquando da sua construção. etc);

- recorrer o mais possível à ener-

gia disponível nas fontes alternativas, como sejam o sol, o vento, as marés e a biomassa.

Devemos ter consciência que toda a energia que se utiliza na Terra se fica a dever, em última análise, ao Sol. Este astro irradia $3,9 \cdot 10^{23}$ J de energia para o espaço em cada segundo, mas desta enorme quantidade, apenas a pequeníssima fracção $5/10^{10}$ atinge a Terra. Esta pequeníssima fracção, mesmo assim, ainda corresponde a uma potência de aproximadamente 1370 W que atinge cada metro quadrado da alta atmosfera. Destes 1370 W/m² que atingem a superfície da atmosfera, são retidos apenas 1000 W/m². Com efeito, aproximadamente 37% da energia que incide na atmosfera é reflectida para o espaço exterior (*albedo* da Terra).

Dos 1000 W por metro quadrado que ficam retidos na Terra, apenas cerca de 1/3 atinge a crusta. Esta radiação que atinge a crusta é, em parte, radiação proveniente directamente do Sol, e outra parte é difundida pela atmosfera. Esta energia que atinge a crusta varia ao longo do ano e depende da transparência da atmosfera, da latitude e da altitude. Em Portugal metropolitano, num dia quente de Verão, calcula-se que a energia recebida em cada segundo pela crusta é aproximadamente 315 J por cada metro quadrado (Bartels e Angenheister, 1970). A crusta não absorve toda a radiação que nela incide. A neve, a areia, as charnecas, os prados, os bosques e o mar reflectem essa radiação. Mas mesmo assim, a energia que atinge a crusta terrestre, se fosse convenientemente aproveitada, sobriaria largamente para as necessidades, já que

constitui 10 000 vezes as necessidades do consumo mundial das actividades humanas. Mas, infelizmente, só uma percentagem insignificante desta energia é actualmente aproveitada de um modo directo. Esse aproveitamento directo da energia solar faz-se por dois processos essenciais, que constituem outros tantos ramos da investigação actual em aproveitamento da energia solar:

– por *conversão térmica* em sistemas activos (colectores solares) e passivos (estufas, casas solares, etc),

– por *conversão eléctrica* (nos painéis fotovoltaicos).

A parte restante da radiação tem as seguintes finalidades: a *fotossíntese*, que inicia os ciclos da matéria orgânica e da energia; a *evaporação da água*, que inicia o ciclo hidrológico:

- a *criação de diferenças de temperatura atmosférica* geradores do vento, o qual, em interacção com a hidrosfera vai transportar o vapor de água e gerar as ondas e as correntes marítimas;

- a *emissão de radiação térmica*, bem como a *transformação em biomassa e em jazigos de combustíveis fósseis*, sendo este o destino final temporalmente longínquo da radiação solar.

Se o aproveitamento artificial pelo homem da energia solar é muito pequeno, o aproveitamento natural pelos seres vivos também o é. Sabemos que os fotões solares fornecem energia fundamental para que as plantas verdes, por fotossíntese, criem os seus alimentos. Mas essas plantas convertem apenas 0,5% da energia solar que recebem em matéria orgânica. Os herbívoros aproveitam apenas 17% da matéria vegetal na sua alimentação. E os carnívoros, ao alimentarem-se dos herbívoros, apenas aproveitam 4,4% da sua matéria. Os animais e plantas, ao morrerem, acabam por originar, por decomposição, os nutrientes que irão servir de alimento a outras plantas. A decomposição anaeróbia acaba por originar, ao fim de muitos milhares de anos, os combustíveis fósseis. Estes, no fundo, acabam por ser os depositórios da energia que, há muitos milhões de anos, foi emitida pelo Sol para a Terra.

O ciclo de transferências de energia na biosfera é um ciclo aberto, pois requer que seja transferida energia do Sol para as plantas verdes, únicas aproveitadoras da energia fotónica para sintetizar a matéria orgânica. E trata-se, de facto, de um ciclo muito pouco eficiente do ponto de vista energético.

Sem a energia vinda do Sol também não haveria gradientes de temperatura atmosférica que estão na origem dos ventos cuja energia se explora. As quedas de água, de onde tanta energia se aproveita, fazem parte de um ciclo em que também desempenha papel fundamental a energia proveniente do Sol. A energia proveniente do Sol é, pois, imprescindível para a vida no planeta Terra. Mas este desaproveita-a em altíssimo grau...

4. ENERGIA, UM CONCEITO A CONSTRUIR

“É importante compreender que, na física actual, não temos conhecimento do que é a energia”. Esta afirmação é de um dos maiores físicos do nosso século. Richard Feynman. De facto, o conceito de energia é um conceito altamente abstracto, abrangente e diferenciado, que tem imediatamente subordinado a ele conceitos como o de forma fundamental de energia, transformação de energia, transferência de energia conservação de energia e degradação de energia. Há muitos modos de conceptualizar esse conceito (Duit, 1985, p. 68) e é impossível, quanto a nós, apresentar uma definição que satisfaça em absoluto. A conhecida definição de Rankine, “energia é a capacidade de realizar trabalho”, ainda que seja a menos má revela-se restritiva e enganadora. Restritiva porque associa por demais a energia à produção de trabalho, dando uma imagem mecanicista e pouco abrangente da energia. Enganadora, porque sabemos bem que nos processos espontâneos a energia conserva-se mas não se conser-

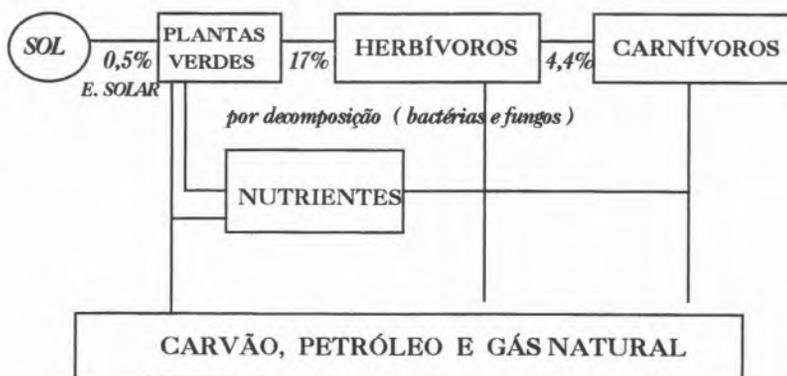
va “a capacidade de realizar trabalho”.

Se é impossível afirmarmos, com toda a necessária abrangência o que a energia é, já se torna fácil afirmar aquilo que ela não é. Assim, e de modo sucinto, poderemos afirmar que (ao contrário do que muita gente pensa) a energia **não é**:

- uma força movente nem qualquer outro tipo de força;
- algo que esteja obrigatoriamente associada aos seres vivos e particularmente ao homem;
- a causa dos movimentos ou outros quaisquer fenómenos que ocorrem;
- nenhum combustível seja ele o carvão, o petróleo, ou qualquer outro; nenhum alimento, seja este mais ou;
- menos “calórico”;
- um fluido em repouso ou em movimento, seja ele uma queda de água ou ar em movimento;
- um reagente ou produto de reacções químicas;
- uma máquina ou qualquer outro mecanismo concreto.

A energia é uma quantidade que intervém em todos os fenómenos do Universo, e está associada às duas grandes realidades que nele existem: matéria e radiação. Um pedaço de matéria ou um feixe de radiação são “coisas” com determinadas propriedades que os caracterizam e distinguem. Uma dessas propriedades é a energia. Esta não se pode identificar nem com o pedaço de matéria nem com o feixe de radiação. Alguém identificaria um pedaço de água do mar com a sua densidade?

Há diversas estratégias para o ensino da energia que põem ênfase em aspectos diferentes: umas são mais *conceptuais-analíticas*, com a tónica nos



conceitos e formalismos; outras são mais *fenomenológicas* com os alunos em intensa interacção com os fenómenos, reais e provocados: outras, ainda, são fundamentalmente *utilitárias* com um tratamento predominante numa perspectiva industrial e económica; e, finalmente, há as abordagens *sociais* com ênfase na interacção ciência-tecnologia-sociedade (Driver e Millar, 1985, pp. 16-21). Mas, em todas elas, o conceito de energia irá sendo construído por cada aluno, com muitas hesitações e imprecisões. É muito difícil aos alunos, com toda a informação que recebem diariamente acerca da energia, encararem essa grandeza como uma simples quantidade mensurável, que se conserva em todas as transformações. Veem-na preferencialmente como um mecanismo, uma substância, um fluido ou qualquer outro ente corpóreo que se gasta, e que é a causa das coisas acontecerem.

5. A CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

A ideia actual de que a *energia* é um *invariante matemático nos sistemas isolados* levou muito tempo a ser fundamentada e passou, sem dúvida, pela descoberta de que se trata de uma *grandeza* que é *multi-facetada isto é manifesta-se nos mais variados fenómenos da natureza*. Os cientistas aprenderam a medir as variações da energia de um sistema, servindo-se de relações que envolvem quantidades efectivamente mensuráveis como velocidades, distâncias, forças, cargas eléctricas, etc. E verificaram, ou melhor induziram a partir da experiência que, quando um sistema passa por uma série de transformações, não há criação ou destruição de energia. Se o sistema está *isolado* a soma total das variações de energia que sofre é zero, e portanto a *energia interna mantém-se*. Se o sistema não está *isolado* então a soma total das variações da sua energia interna é igual à energia total que o sistema troca com o exterior.

Para ilustrar o significado de energia, e ao mesmo tempo revelar o carácter tautológico da lei da conservação da energia, Feynman recorre a uma alegoria reveladora da sua criatividade (1971, pp. 4.1-4.2):

A mãe de Daniel, o travesso oferece-lhe 28 blocos indestrutíveis para brincar e, dia após dia, por mais que ele pretenda esconder alguns dos blocos, a mãe acaba sempre por descobrir o seu

número, quer eles estejam fechados numa caixa, escondidos na água suja de um tanque, ou ocultos de qualquer outro modo. E verifica que a quantidade de blocos permanece invariante. Com o aumento gradual da complexidade das "brincadeiras" do Daniel, vai surgindo a necessidade de introduzir termos abstractos para determinar a quantidade total de blocos, termos esses que envolvem grandezas mensuráveis como massas de caixas, volumes de água, etc.

Ora a natureza, no que respeita à energia, comporta-se de modo muito semelhante, ainda que de forma mais abstracta já que a energia não é corpórea, não é formada por blocos materiais. Recomendamos vivamente a exploração didáctica desta alegoria de Feynman.

O princípio da conservação da energia serve de referencial ao estudo dos mais diversos fenómenos. Por exemplo, com base nele e possível deduzir-se muito facilmente as equações dos circuitos eléctricos, estudar-se o comportamento termoquímico dos sistemas, estudarem-se as condições de equilíbrio nas máquinas simples, etc. E é importante que a aprendizagem proporcionada aos alunos dê esta ideia de coerência e integridade das ciências físicas.

Defendemos, pois, que, para além dos circuitos eléctricos, muitos outros temas sejam tratados tendo por referencial esse conceito unificador e abrangente que é a energia. Os alunos deverão tomar consciência de que muitos resultados que estabelecem (ou deviam estabelecer...) experimentalmente não são mais do que corolários dessa afirmação muito geral que é o princípio da conservação da energia.

O trabalho e o calor deverão ser encarados como grandezas que medem a energia transferida através das fronteiras dos sistemas. No que respeita à grandeza trabalho realizado por uma força que actua num corpo, logo a seguir à sua definição,

$$w = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

deverá vir a sua relação com a variação da energia que, por si só, provoca no corpo:

$$W = \Delta E$$

Só com uma atenção permanente à lei da conservação da energia será possível contrariar-se a tendência para incorrecções que aparecem em livros de texto

(Bauman, 1992, p.264) e em que professores e alunos acabam por cair. Bauman refere o exemplo da *lei do trabalho-energia* que aparece muitas vezes enunciada na forma: "o trabalho realizado num corpo é igual a variação da sua energia cinética".

Se substituirmos a palavra corpo pela palavra partícula, a afirmação está correcta. Tal como ela está escrita, é incorrecta, pois o trabalho realizado pelas forças exteriores que actuam num corpo é igual à variação total da energia que, por si só, provoca no corpo (incluindo a variação da sua energia interna), e não, necessariamente, à variação apenas da sua energia cinética. Aliás um simples exemplo serve para mostrar a incorrecção: no choque de uma bola de plástico com uma parede, o trabalho das forças exteriores é nulo (não deslocam o seu ponto de aplicação pois a parede não se desloca) e a velocidade do corpo reduz-se a zero, isto é, tem-se

$$W = 0 \text{ e } \Delta E_c < 0, \text{ portanto } W \neq \Delta E_c$$

Também devemos ter consciência do carácter claramente tautológico do princípio da conservação da energia. A fé neste princípio é tal que, sempre que parece estar a ser violado, logo se inventa uma nova porção de matéria ou energia para justificar a energia em falta. Assim sucedeu quando Pauli, em 1931 sugeriu a existência do neutrino, para compatibilizar o declínio β com o princípio da conservação da energia. Só mais tarde a existência desta partícula viria a ser comprovada experimentalmente.

Analisemos, a terminar, a lei da conservação da energia nos casos em que há uma variação significativa na energia de massa (Valadares, 1993).

Consideremos uma reacção nuclear em que, por exemplo, a soma das massas dos produtos é inferior à soma das massas dos reagentes. O "deficit de massa", Δm , dá lugar à libertação de uma energia Δmc^2 . O que se costuma afirmar é que "a massa foi convertida em energia". Mas tal afirmação é confusa para não dizer incorrecta. De facto, de acordo com Einstein,

"a massa inercial de um sistema de corpos deve ser encarada precisamente como uma medida da sua energia". (1984, p.45).

e
"massa e energia são essencialmente idênticas: elas são apenas expres-

sões diferentes da mesma entidade". (1958, p.61).

Então imaginemos que a reacção ocorre dentro de paredes perfeitamente isoladoras que retêm os fotões e outras radiações quaisquer que se libertem. A energia do sistema, assim isolado, não varia pela lei da conservação da energia. logo a massa do sistema, que lhe é equivalente, também não varia. Se uma e outra não variam, como pode haver conversão de uma noutra?! Nem a energia equivalente à soma das massas das partículas do sistema, nem a soma das energias cinéticas das partículas, se mantiveram invariáveis (como, aliás, não se mantêm em geral nas interacções). A parte do conteúdo de energia do sistema correspondente às partículas diminuiu. Mas em compensação apareceu uma parte do conteúdo energético do sistema na forma de radiação. A massa-energia total é sempre a mesma, só que está desigualmente repartida antes e após a reacção.

Se definirmos o sistema de outro modo (apenas as partículas e não a radiação emitida) então a radiação é perdida para o exterior e o sistema não está isolado. Neste caso a massa diminui, e portanto a energia de massa, e também diminui o conteúdo de energia do sistema. Não se trata de transformação de massa em energia, mas variações paralelas dessas duas grandezas equivalentes.

De acordo com o princípio da conservação da energia, num sistema isolado de corpos a energia é um invariante no tempo. Ora, como a energia e a massa são duas grandezas absolutamente equivalentes, "as duas faces de uma mesma moeda", a conclusão que há que tirar é a de que a massa nos sistemas isolados é também um invariante no tempo. Podemos, pois, afirmar citando Einstein, que

"o postulado da conservação da massa de um sistema coincide com o da conservação da energia e só é válido na medida em que o sistema não absorve nem emite energia" (1984, p. 45).

Não há conversões de matéria, em energia ou de energia em matéria como tantas vezes se ouve referir, por exemplo nas reacções de "materialização" ou de "desmaterialização" (Baierlein, 1991). Se tal sucedesse, estaríamos perante o facto insólito de corpos, "coisas" reais existentes (matéria), se converterem num atributo ou propriedade (energia), que é uma entidade abstracta, um "constructo" da

mente humana, e não nos deveríamos espantar, por exemplo, se vissemos água do mar a converter-se em densidade.

6. A DEGRADAÇÃO DA ENERGIA

A exemplo do que sucedeu com a ideia de conservação de energia, a de *degradação de energia* também levou muito tempo a construir-se. Podemos afirmar que a sua história remonta aos tempos em que o homem começou a aproveitar as mais diversas máquinas para a realização de trabalho útil, particularmente a máquina a vapor. Recomendamos a leitura bastante formativa dessa história, para iniciarmos o domínio do importante conceito de *degradação da energia*.

Vamos tentar alinhar algumas conclusões a que os físicos chegaram acerca da energia:

1ª — *Em todos os processos que naturalmente ocorrem na natureza, uma dada quantidade de energia vai-se dissipando* isto é, espalhando cada vez por maior número de partículas. Assim, por exemplo, a energia dos fotões que atingem as plantas com clorofila que existem num prado vai-se sucessivamente espalhando pelas moléculas dessas plantas e pelo ar, pelas moléculas dos animais que pastam nesse prado, pelos animais que se alimentam desses animais, pela Terra, quando todos estes seres vivos morrem, e novamente pela atmosfera devido aos gases de putrefacção, etc.

2ª — *Sempre que se produz um certo trabalho, por pequeno que seja ocorre em geral uma grande dissipação de energia.* Um exemplo: sempre que da energia de algumas moléculas de gasolina e oxigénio que penetram nos cilindros de um automóvel, se produz um certo trabalho, exercido na cambota, há um aquecimento enorme do material do motor e do ar circundante, o qual é devido à dissipação de energia através das inúmeras moléculas que constituem esses corpos.

3ª — *A energia mecânica é convertível integralmente em calor mas o calor jamais é reconvertido integralmente em energia mecânica.* Para retransformar este calor em energia mecânica há que fornecer o calor à fonte quente de uma máquina térmica (a caldeira no caso da máquina a vapor, o cilindro no caso do automóvel). Este tipo de máquina.

porém, nunca apresenta um rendimento de 100%, isto é, nunca é capaz de transformar todo o calor em energia mecânica. Uma grande parte do calor é transferido para uma fonte fria (o condensador, quando existe, ou a atmosfera). Por exemplo, nas primitivas máquinas a vapor só cerca de 9% do calor era transformado em energia mecânica, o restante aquecia a máquina e o ar (grande dissipação de energia!) Hoje um rendimento de 40% já é considerado muito bom.

4ª — *A energia quando concentrada produz efeitos que não são possíveis quando em igual ou mesmo maior quantidade se encontra dissipada.* Assim, por exemplo, quando se fornece uma certa energia à água de um tanque até ela ficar tépida e se introduz nele um ovo, este não consegue ser cozido. Porém, se concentrarmos a mesma energia fornecida à água do tanque em um ou dois decilitros de água contidos numa panela (fornecendo o mesmo calor as duas quantidades de água) já conseguimos cozer o ovo.

5ª — *Há um sentido para os fenómenos espontâneos do ponto de vista das transferências de energia.* Assim, já todos observámos, por exemplo, um copo de vidro cair ao chão e estilhaçar-se. A energia potencial gravítica converte-se em energia cinética do copo durante a queda. No momento do impacto com o solo, a energia transfere-se para os estilhaços e para o ar circundante, dissipando-se deste modo.

Mas já alguém viu o "filme ao contrário" isto é, acontecer espontaneamente o fenómeno inverso? E note-se que este fenómeno inverso não é teoricamente impossível no quadro da conservação da energia. Com efeito, imagine-mos esse fenómeno inverso a ocorrer, os pedaços de vidro a concentrarem-se novamente no local de queda, a reconstituírem o copo, toda a energia que se tinha espalhado a concentrar-se novamente no copo na forma cinética, e o copo a subir novamente até ao ponto de onde caiu, com uma reposição da energia potencial inicial a partir da energia cinética. Se este fenómeno inverso ocorresse, não teríamos uma cadeia de transferências de energia oposta, e, portanto sempre com a mesma energia total? A lei da conservação da energia continuaria válida! Então por que motivo esse fenómeno inverso nunca se observou?

Durante muito tempo pensou-se que era a energia a grandeza responsável por

os fenómenos ocorrerem espontaneamente no sentido em que ocorrem, e não no sentido oposto. Alguns cientistas chegaram mesmo a afirmar que um sistema evolui espontaneamente no sentido em que a sua energia diminui. Segundo esta ideia, os regatos descem espontaneamente as montanhas porque assim é libertada energia, as reacções ocorrem espontaneamente no sentido em que se liberta calor, etc. Mas, já há muito se verificou que este critério é falso. Há processos espontâneos que são endoenergéticos (são exemplos a evaporação da água e a reacção do hidrogénio com o iodo para dar iodeto de hidrogénio, entre muitos outros).

O critério de espontaneidade dos fenómenos não tem que ver com a energia, mas, sim, com uma outra grandeza fundamental chamada *entropia*.

Foi Clausius quem introduziu esta grandeza e mostrou que, se um sistema evolui de um estado 1 para um estado 2, então a variação da entropia é ΔS tal que

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Desta desigualdade de Clausius conclui-se, imediatamente, que nos sistemas isolados ($dQ = 0$) a variação de entropia só pode ser positiva ou nula

$$\Delta S \geq 0$$

isto é, *quando um sistema isolado evolui, a entropia do seu estado final nunca pode ser menor do que a do seu estado inicial.*

Esta lei determina precisamente o sentido da evolução espontânea dos sistemas isolados que é o do aumento da sua entropia que acompanha as transformações irreversíveis que nele ocorrem.

O facto de o critério de espontaneidade nas transformações de um sistema isolado ser o aumento da sua entropia não significa que esse critério seja válido para os sistemas não isolados. Um sistema (S) que evolui trocando energia com o seu ambiente (A) pode sofrer transformações espontâneas com diminuição da sua entropia. Isto passa-se, por exemplo, na formação espontânea de cristais numa solução. A espontaneidade do processo não requer que a entropia do sistema, ΔS_S , aumente mas, sim, que a entropia do universo do sistema, ΔS_U , aumente. Há muitos casos análogos ao da cristalização, em que se tem

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_A > 0$$

$$\text{ainda que seja } \Delta S_S < 0$$

Os sistemas isolados evoluem no sentido do aumento da entropia que é, também, o sentido dos estados mais prováveis. A mecânica estatística tornou possível associar a qualquer estado termodinâmico (macroscópico) de um sistema (definido por um pequeno número de variáveis de estado como a pressão e a temperatura, por exemplo) uma probabilidade, π , que está relacionada com o número de estados dinâmicos (microscópicos) correspondentes (dependentes das posições e movimentos de todas as partículas que constituem o sistema). E Boltzmann estabeleceu a seguinte relação entre a **entropia** de cada estado (propriedade termodinâmica já anteriormente definida por Clausius) e a respectiva probabilidade:

$$S = k_B \ln \pi$$

(k_B é a constante de Boltzmann)

O estado inicial do sistema copo-Terra-ar ambiente (quando o copo está inteiro, a uma dada altura do solo) é muito menos provável, e portanto tem menor entropia, do que o estado do mesmo sistema quando o copo está estilhaçado no chão. Neste estado final mais provável, e portanto de maior entropia a energia encontra-se dissipada e mais desordenada. Se no estado inicial era possível realizar algum trabalho útil (por exemplo, levantar um corpo leve ligando-o ao copo por um fio passando por uma roldana fixa), no estado final a capacidade de realizar trabalho diminuiu.

Em resumo, a *entropia* é uma grandeza muito importante que:

- mede a probabilidade de ocorrência dos estados de um sistema;
- quantifica a dispersão da energia total;
- tadez a capacidade de se realizar trabalho útil a partir da energia do sistema.

Um sistema isolado evolui espontaneamente de modo a que a energia se vá mantendo constante, mas esse sistema vá passando por estados cada vez mais prováveis e, portanto, de maior entropia. A energia no sistema vai-se dissipando, a entropia vai aumentando, e cada vez é menor a probabilidade de se realizar trabalho útil a partir dessa energia.

Num sistema não isolado, acontece o mesmo com o universo do sistema (sistema mais ambiente).

Quando, para concretizar, uma central termoelétrica concentra uma

certa porção de energia nas cargas que constituem a corrente eléctrica que fornece, *dissipa* na realidade, uma muito maior quantidade de energia na atmosfera. Ocorre, pois, uma nítida *dissipação da energia* global consumida pela central, a que Tait chamou **degradação da energia** e que é acompanhada pelo aumento da entropia do universo.

O facto de ocorrer degradação da energia na central não significa que a energia foi consumida ou gasta. Assim, a energia proveniente da combustão, após uma série de transferências a que ficou sujeita, acabou por se manter invariante no final destas. Porém, encontra-se em grande parte dispersa e desordenada já que foi aquecer os fumos, o ar atmosférico, as paredes dos materiais, etc. (a esta energia desorganizada ou desordenada Brunhes chamava *energia sem valor*).

Apenas uma pequena parte da energia transferida pela central fica concentrada e ordenada nos electrões dos fios eléctricos (a esta energia Brunhes chamava *energia-riqueza*). É esta que, posteriormente, vai ser aproveitada para a realização de trabalho ou para posterior degradação (por exemplo em aquecimento dos fios). Considerando todo o universo da central, poderemos afirmar que a entropia deste aumenta à medida que a central vai funcionando.

A degradação ocorre porque a entropia aumenta e, com ela, a quantidade de energia dispersa e desordenada com menor capacidade de produzir trabalho útil. E isso deve-se à irreversibilidade das transformações naturais...

7. A ENERGIA E A SOCIEDADE

A ciência e a tecnologia forneceu à humanidade meios extraordinários de bem-estar, desde os meios de transporte até aos meios de comunicação, desde os sistemas de iluminação até aos de aquecimento, etc. Porém, também lhe proporcionou meios poderosos de auto-destruição. Quer nuns quer noutros, a energia não podia deixar de estar no cerne. Graças a ela, ocorrem grandes transformações na superfície terrestre. Uma das mais perigosas tem que ver com a composição da própria atmosfera.

Todas as transferências naturais de energia conduzem a um equilíbrio entre a radiação solar absorvida pela Terra e a emitida para o espaço exterior. A existên-

cia na atmosfera terrestre de determinados gases produz um efeito de estufa que impede que determinadas radiações sejam reenviadas para o espaço, mantendo-se assim a temperatura da superfície da Terra. Sem a presença desses gases, a temperatura média da superfície terrestre seria inferior em cerca de 30°C ao que é actualmente. A contribuição dos diferentes gases para o efeito de estufa constam da figura seguinte (*Physics*

rio catástrofico que corresponderia à subida da temperatura global do globo acima de um valor crítico, se a concentração dos gases do efeito de estufa subisse acima de determinados valores. Mas há que consciencializar o ser humano para o facto de o seu domínio da energia ter alterado o seu poder. Exige-se uma cultura diferente, adequada à época em que vivemos, capaz de responsabilizar cada ser humano pela conserva-

CONCLUSÃO

A energia é uma grandeza abstracta de que os alunos ouvem falar permanentemente de um modo bastante concreto. A linguagem do dia a dia traduz algumas concepções incorrectas acerca da energia que foram tratadas num anterior artigo do mesmo autor. Essas concepções incorrectas têm origem histórica e, do mesmo modo que a ciência teve dificuldade em as clarificar, também os alunos apresentam grandes dificuldades em as debelar.

Muitas vezes as estratégias e a linguagem adoptadas nas aulas, principalmente nos primeiros anos de escolaridade, em vez de contribuírem para a mudança conceptual que se pretende, ainda acabam por reforçar essas concepções incorrectas. Este artigo procura exemplificar algumas abordagens possíveis bem como o tipo de linguagem a adoptar, além de reforçar aspectos hoje considerados fundamentais no ensino da ciência como sejam os que têm que ver com a interacção ciência-tecnologia-sociedade.

* Universidade Aberta

Av. Duque d'Ávila, 1993 - 8º - 1000 Lisboa

	CO ₂	CH ₄	NO	CFC ₁₁	CFC ₁₂
Potencial relativo de aquecimento global	1	21	290	3900	7300
Concentração atmosférica média (ppm) em 1988	350	1.7	0.31	0.00036	0.00044
taxa de aumento em 1990	0.4	1	0.3	5	4

Contribuição de alguns gases para o efeito de estufa

Education, vol. 27, nº 4, 1992).

A quantidade de dióxido de carbono na atmosfera tem vindo a crescer, em virtude do funcionamento das fábricas, dos carros, etc. De 280 p.p.m. (por milhão) no século transacto, passou a cerca de 340 p.p.m. actualmente. Esta alteração da composição da atmosfera poderá implicar uma alteração perigosa no efeito de estufa.

Dados recentemente divulgados numa exposição sobre o *aquecimento global* no Museu Americano de História Natural, em Nova Iorque, mostram que desde 1880 até 1987 se verificou uma subida da temperatura média do globo de 0,5°C (Revkin, 1992, p.60).

Ainda não está demonstrado, de forma inequívoca, que o aumento das concentrações dos gases do efeito de estufa estão a produzir um aumento de temperatura (*Physics Education*, vol. 27, nº 4, 1992, p. 196). Mas é um facto que seis dos mais quentes anos, desde que há registos de temperaturas, são posteriores a 1980.

Não cabe aqui apresentar um cená-

ção da "aldeia" de todos, capaz de consciencializar para o facto de a energia estar na base do perigo, quer de um holocausto nuclear, quer de uma destruição ecológica do nosso planeta, para não falar de outros perigos. Se, felizmente, no primeiro aspecto, a situação parece ter melhorado nestes últimos anos, o mesmo não se pode dizer a respeito dos outros perigos. Os poluentes lançados na atmosfera pelas fábricas (e não só), o dióxido de carbono, CO₂, o dióxido de enxofre, SO₂, os óxidos de azoto, NO_x, etc. poderão produzir o aquecimento global do planeta, a destruição da camada de ozono e as chuvas ácidas. Estes são alguns dos problemas relacionados com a energia que devem preocupar qualquer cidadão culto, já que está em risco a sua saúde e a dos restantes seres vivos e até mesmo a sobrevivência da raça humana. Por isso, tais temas não poderão deixar de ser debatidos num ensino que se pretende focado na interacção ciência-tecnologia-sociedade, e tendo como meta a preparação de cidadãos responsáveis.

¹ A tep (tonelada equivalente de petróleo) é uma unidade definida convencionalmente como sendo igual a 10 gigacalorias, que é aproximadamente a energia que corresponde a uma tonelada de petróleo (in *Dicionário de Terminologia Energética* da Associação Portuguesa de Energia, 2ª ed., 1992).

BIBLIOGRAFIA

- C. Adkins, *An introduction to Thermal Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- G. Alcaine, *Rev. Esp. Fis.* **3** (1) (1989) 59-62.
- J. Bartels, G. Angenheister, *Geofísica*, Ed. Meridiano, Lisboa, 1970.
- P. Black, J. Solomon, *Life-world and science world - pupils' ideas about energy*, Entropy in the School, Vol. 1, Roland Eotvos Physical Society, Budapest, 1983.
- J. Bliss, J. Ogborn, *Eur. J. Sci. Educ.* **7** (1985) 195-203.
- A. Brook, *Children's understanding of ideas about energy: a review of the literature*, Energy Matters (proceedings of an Invited Conference), University of Leeds, 1985.
- A. Brook, R. Driver, Driver and Millar (Editores),

- Aspects of secondary students' understanding of energy*, Children's Learning in Science Project, University of Leeds, 1984.
- B. Brunhes, *La Dégradation de l'Energie*, Ed. Flammarion, 1908.
- D. Chisholm, *Phys. Educ.* **27** (1992) 215-220.
- R. Driver, R. Millar, *Teaching energy in schools: towards an analysis of curriculum approaches*, Energy Matters (proceedings of an Invited Conference), University of Leeds, 1985.
- R. Duit, *In search of an energy concept*, Energy Matters (proceedings of an Invited Conference), University of Leeds, 1985.
- R. Duit, *Physics Education* **19** (1984) 59-66.
- A. Einstein, *A inércia de um corpo será dependente do seu conteúdo energético?*, Textos Fundamentais da Física Moderna, 1º Vol.- O Princípio da Relatividade, F. Calouste Gulbenkian, pp. 87-90, 1972.
- A. Einstein, *Sobre la teoría de la relatividad especial y general*, Alianza Editorial, Madrid, pp. 42-46, 1984.
- A. Favieres et al., *Una introducción al concepto de energía baseada en las ideas previas de los estudiantes*, Comunicação OR-25 do 1º Encontro Ibérico sobre o Ensino da Física, Valladolid, 1991.
- R. Feynman, *The Feynman Lectures of Physics*, Ed. Fondo Educativo Interamericano, S.A., Vol. 1- Mecânica, radiação e calor, Bogota, pp. 4-1 a 4-12, 1971.
- R. Feynman, *O que é uma lei física?*, Ed. Gradiva, Lisboa, 1989.
- E. Fermi, *Termodinâmica*, Ed Almedina, Coimbra, pp. 28-58, 1973.
- F. Fernandes, *Bol. Soc. Port. Quim.* **6** (1981) 4.
- C. Gayford, *Eur. J. Sci. Ed.* **8** (1986) 443-450.
- P. Gailiunas, *Sch. Sci. Rev.* (1988) 587-590.
- J. Gilbert, M. Pope, *Res. Sci. Tech. Ed.* **4** (1986) 61-76.
- S. Mak, S. K. Young, *Sch. Sci. Rev.* (1987) 464-470.
- J. Marion, J. Hornyak, *General Physics with Bioscience Essays*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- J. Ogborn, *Sch. Sci. Rev.* (1986).
- J. Ogborn, *Sch. Sci. Rev.* (1990).
- E. Okuno, I. Caldas, C. Chow, *Física para Ciências Biológicas e Biomédicas*, Harbra Ed., São Paulo, 1982.
- T. Russel, H. Munley, Robin Millar (Editor), *Science as a discipline, science as seen by students and teachers' professional knowledge*, in *Doing science: images of science in Science Education*, ed., The Falmer Press, London, 1989.
- F. Selleri, *O que é a energia*, Edit. Notícias, Lisboa, s/d
- R. Sexl, *Eur. J. Sci. Ed.* **3** (1981) 285-289,
- J. Skea, *Energy and environment*, *Phys. Educ.* **27** (1992) 193-197
- J. Solomon, *Eur. J. Sci. Ed.* **5** (1983) 49-59.
- B. Stead, *Energy, Learning in Science Project*, University of Waikato, New Zealand, 1980.
- M. Summers, *Sch. Sci. Rev.* (1983) 670-76.
- K. Taber, *Sch. Sci. Rev.* (1989) 57-62.
- R. Trumper, *International Journal of Science Education* **12** (1990) 343-354.
- J. Valadares, D. Pereira, *Didáctica da Física e da Química*, Universidade Aberta, Volumes 1 e 2, Lisboa, pp.48-49 e 141-164, 1991.
- J. Valadares, *Gaz. Fis.* **16-1** (1993) 9-14.
- J. Warren, *Eur. J. Sci. Ed.* **4** (1982) 295-297.
- D. Watts, *Phys. Educ.* **18** (1983) 213-217.
- D. Watts, J. Gilbert, *Stud. Sci. Ed.* **10** (1983) 61-98.
- M. Zemansky, *The Physics Teacher* (1970).

RS REAGENTE 5

QUÍMICA E ELECTRÓNICA, LDA.

AV. FERNÃO MAGALHÃES, 481 — 4300 PORTO
 APARTADO 4710 — 4102 PORTO CODEX
 TELEFS. (02) 510 26 94 • 510 26 96 • 510 31 13
 FAX (02) 510 26 95 — TELEX 28167 REQUEL

DELEGAÇÃO:
 RUA ALFREDO RUAS, 51A — PEDERNAIS — 2675 ODIVELAS
 TELEF. (01) 933 88 01 — 934 14 17 — FAX (02) 934 41 16

APARELHOS E MATERIAL DE LABORATÓRIO

- Sistemas modulares de cromatografia líquida de alta pressão
- Cromatógrafos de fase gasosa
- Turbidímetros de alta precisão
- Medidores digitais de pH, portáteis e de bancada
- Espectrofotômetros de absorção atómica
- Aparelhos para destilação, desionização e ultra-purificação de água
- Fotómetros de chama para determinação de Na, Li, Ca e Ba
- Espectrofotômetros, estufas, centrífugas, agitadores, etc.

Impedância Operacional.

Aplicação a um Estudo de Cinética Rápida Realizado por Impulsão Galvanostática

ISABEL GAGO*

INTRODUÇÃO

Os métodos matemáticos utilizando transformadas de Fourier e de Laplace permitem certa uniformidade de tratamento e de interpretação física de diversos fenômenos, como sejam: sinais eléctricos, ópticos ou acústicos.

Os engenheiros electrotécnicos fazem deles uso intensivo especialmente para o tratamento de sistemas lineares. A analogia, diversas vezes estabelecida entre sistemas eléctricos "puros" e sistemas electroquímicos, conduz também para estes últimos, à adopção daqueles métodos, devido às vantagens daí resultantes.

Expõem-se, sinteticamente, as bases dos métodos de transformação que permitem a conversão de uma dada função, explicitada no domínio do tempo, para um domínio de frequência e dá-se um exemplo de aplicação ao caso do sistema Ag^+/Ag^0 em meio perclórico.

I - CONVERSÃO DOMÍNIO DE TEMPO —DOMÍNIO DE FREQUÊNCIA

As principais vantagens de, na descrição do comportamento cinético dum sistema electroquímico se substituir o tempo pela frequência, consistem na maior facilidade de interpretação física desse comportamento e na obtenção de expressões analíticas mais simples, quando comparadas com as que o descrevem em função do tempo.

A representação dum sistema electroquímico, num domínio de frequência, implica assimilá-lo a um circuito eléctrico, equivalente, linear, constituído por sub-circuitos de séries e de paralelos, segundo um modelo que o possa representar, considerando os seus parâmetros como constitutivos do circuito e entrando com eles para o cálculo da impedância.

Esta analogia pede que o sistema tenha comportamento linear e que a resposta a qualquer perturbação exterior, por ele sofrida, seja dada num domínio onde a

impedância seja completamente definida.

O caso mais habitual corresponde a perturbações expressas em função do tempo e, portanto, aquela analogia implica também a conversão entre os dois domínios, o do tempo e o da frequência.

Para tal é conveniente definir uma função que caracterize o domínio-imagem.

Assim para qualquer sistema linear deve existir uma função $\bar{H}(\)$ que relaciona as funções de resposta $\bar{R}(\)$ e de perturbação $\bar{P}(\)$ — quando ambas transformadas por uma mesma conversão tempo-imagem — segundo uma expressão geral:

$$\bar{R}(\) = \bar{H}(\) \bar{P}(\) \quad (1)$$

onde $H(\)$ é uma função que se designa por função de transferência e só existe no domínio de transformação: é uma propriedade fundamental do sistema e independente da natureza e da forma da perturbação.

Esta conversão pede um operador matemático adequado.

Os dois operadores mais usados são os de Laplace e de Fourier os quais, para uma função $f(t)$ linear, se escrevem:

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (2)$$

$$F(j\omega) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt \quad (3)$$

Nos problemas que envolvem a frequência o parâmetro \underline{s} de Laplace representa uma variável complexa composta pela soma de dois termos: um real, σ , e outro imaginário, $j\omega$, onde ω é também um valor real; $\underline{s} = \sigma + j\omega$

Portanto, qualquer função $F(\underline{s})$, transformada de $f(t)$, pode considerar-se descrita num plano —plano Laplace ou de frequência complexa— onde todos os valores de σ e de ω podem ser utilizados desde que os integrais convirjam para esses valores.

Este desdobramento do parâmetro \underline{s} permite que se realizem integrações, separadamente, ou em relação à parte real ou à parte imaginária. Temos, assim dois "eixos" que definem o plano \underline{s} , um real e outro imaginário [1]:

$$F(\sigma) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-\sigma t} dt \quad (4)$$

$$F(j\omega) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt \quad (5)$$

i.e. a transformada de Laplace é mais geral do que a transformada de Fourier.

A possibilidade de utilização destes integrais está condicionada pelas condições da respectiva convergência. No caso do eixo real, esta é favorecida pela acção operacional da função $e^{-\sigma t}$, para valores de $\sigma > 0$. É um eixo utilizável para grande número de funções com interesse quer electroquímico quer químico.

O eixo imaginário tem condições de convergência mais restritas.

Uma das propriedades mais importantes destas transformadas consiste no facto de as suas aplicações não incidirem, necessariamente, apenas sobre a expressão analítica de uma função $f(t)$, mas a de poderem, igualmente, ser utilizadas quando a função é representada pelo conjunto coerente dos valores experimentais que a descrevem, ainda mesmo quando a sua expressão analítica seja previamente desconhecida.

A ideia de uma transformação deste tipo pertence a M. Wijnem [2]; mas a sua primeira aplicação a um sistema electroquímico foi feita por Poirier d'Angé d'Orsay [3,4] com o fim de determinar a impedância do circuito equivalente.

As funções a transformar são agora $I(t)$ e $V(t)$, qualquer uma podendo representar a perturbação ou a resposta.

No caso de uma impulsão galvanostática, $I(t)$ é a perturbação e $V(t)$ a resposta; portanto, $H(s)$ é a impedância (1).

Se a perturbação for sinusoidal a resposta é sinusoidal, divergindo pelo ângulo de fase \emptyset . Será então substituído s por $j\omega$:

$$H(j\omega) = |H(j\omega)| e^{i\emptyset(j\omega)} \quad (6)$$

ou seja, teremos a impedância complexa ou "clássica".

Para distinguir entre as "duas"

impedâncias designa-se por impedância operacional ou transitória a que resulta de uma perturbação impulsional. transformada num plano de Laplace, segundo qualquer dos eixos, designação especialmente adequada ao caso em que a transformação incida sobre dados experimentais [1,4,5].

Embora qualquer das duas impedâncias possa fornecer as mesmas informações, divergem pelas técnicas experimentais, ou seja, pelo tipo de perturbação utilizada. A que utiliza a impedância complexa (regime sinusoidal) tem sido muito divulgada e utilizada nestas duas últimas décadas. Mas, a cada uma sua virtude; e esta, no caso de a impedância operacional, consiste especialmente em, apenas com uma perturbação muito pequena, ser possível abranger um largo espectro de frequências e atingir valores tão elevados como 16 MHz.

Somente a impedância operacional aqui será referida.

DETERMINAÇÃO DA IMPEDÂNCIA OPERACIONAL

Uma curva experimental, obtida por meio de uma dada técnica impulsional, e que representa uma função $f(t)$ (cuja expressão analítica não necessita ser conhecida), é transformada (*ponto por ponto*) e projectada num quadrante cuja abcissa é o tempo e cuja ordenada é a transformada dos pontos correspondentes. A área delimitada por esta curva fornece o valor da função $F(s)$ para o valor de s escolhido.

As funções $f(t)$ são, neste caso $V(t)$ e $I(t)$ as quais depois de transformadas fornecem a impedância $Z(s)$.

O espectro da impedância pode ser obtido repetindo os cálculos para todos os valores de s (ou de σ de ω) desejados.

Características desta técnica:

- i) - As leituras dos pontos da curva experimental devem ser tão próximos quanto possível e com igual espaçamento.
- ii) - Integração da área transformada; envolve os problemas e regras usuais para qualquer integração gráfica.
- iii) - O cálculo ou explicitação da impedância operacional global dum dado circuito repousa sobre o cálculo ou a explicitação das impedâncias e admitan-

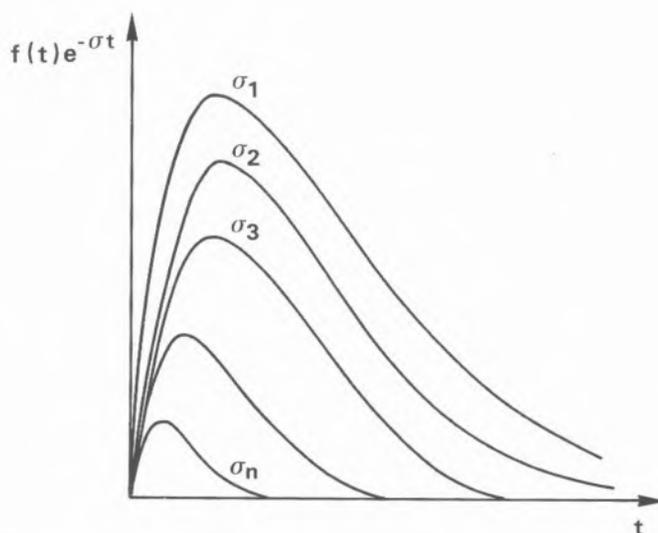


Fig.1 - Função $f(t)$ transformada segundo o eixo real de Laplace, para diversos valores de frequência σ

cias operacionais dos componentes que constituem os sub-circuitos de que aquele é composto.

Embora este método de cálculo seja, aparentemente, simples não é praticável sem o recurso ao cálculo computacional.

O problema a seguir exposto, escolhido como exemplo, mostra como é possível obter resultados com enorme rapidez quando se procede à integração digital.

II - OS PRIMEIROS INSTANTES DUMA DESCARGA METÁLICA RÁPIDA¹. APLICAÇÃO AO SISTEMA Ag^+/Ag^0 (MEIO PERCLÓRICO)

As bases teóricas das descargas são muito elaboradas, mas neste estudo apenas se pretende averiguar como é, e se é, possível acompanhar alguns dos passos intermédios prováveis da cinética dum sistema metálico simples. Para tanto é necessário recorrer a métodos de observação muito rápidos. Os métodos impulsivos são dos mais adequados, em especial os galvanostáticos, por serem os mais rápidos, embora "menos precisos"² do que os potenciostáticos.

Dado o fim aqui visado consideram-se aqueles como os mais convenientes.

A utilização do método galvanostá-

tico simples, para estudar este sistema, data de 1957-60 e foi feita especialmente por Gerischer [8], por Mehl e Bockris [9] e por Despic e Bockris [10].

Quando se analisa uma curva galvanostática, deste sistema duas constatações são imediatas:

- a capacidade (medida na origem da curva) atinge valores que podem ser mais de dez vezes superiores ao valor habitual para a capacidade de D.C. a qual, em grande número de casos e para vários metais apresenta valores próximos de $20 \mu Fcm^{-2}$

- o tempo que o sistema leva para atingir o estado estacionário é muito superior ao valor $4 \tau_c$ correspondente à carga completa da D.C., onde τ_c é a constante de tempo da D.C.

Estes factos levaram à conclusão de que o processo da descarga é retardado devido à presença de uma (ou mais) espécies adsorvidas. Quais? Há divergências entre os vários autores e hoje ainda se mantêm.

Gerischer interpretou a curva galvanostática, relativa ao sistema mencionado atribuindo a alta capacidade medida ($400-800 \mu Fcm^{-2}$) à formação e adsorção dos ad-iões; também ainda, conseguiu medir a carga média do ad-ião de prata, o que, conjuntamente com o valor da respectiva concentração superficial lhe confere o "estatuto" de "existência real".

Quase simultaneamente, Mehl e Bockris, [9], utilizando o mesmo método, desenvolveram uma teoria que visa

comprovar a difusão superficial dos ad-ições e estabelecer as zonas de tempo ao longo das quais se verifica a predominância ou desta ou a da transferência de carga. Os valores obtidos para a capacidade foram de: $500 \mu\text{Fcm}^{-2}$.

Igualmente Despic e Bockris [10] procuraram demonstrar a existência de difusão superficial como processo determinante da velocidade de descarga (sistema análogo). Valores médios da capacidade encontrados foram entre 35 e $93 \mu\text{Fcm}^{-2}$.

Em tempos mais próximos, Cachet e outros [14] utilizando eléctrodos de prata monocristalinos e uma técnica muito perfeita de tratamento da superfície dos eléctrodos, encontraram o valor de $200 \mu\text{Fcm}^{-2}$ para a respectiva capacidade; embora o sistema estudado tenha sido análogo (apenas com uma concentração do ião Ag^+ cerca de dez vezes maior) o método experimental usado foi o da impedância complexa (c.a.).

Estes autores atribuíram o alto valor da capacidade também a um processo de electroadsorção sem, contudo, referirem qual; apenas com base nos tratamentos de superfície a que submeteram os eléctrodos, refutaram a hipótese de se tratar da difusão superficial dos ad-ições.

Enquadrados num ambiente diverso, e sem a pretensão de se obterem "novos resultados" procurou-se, no presente estudo, reproduzir alguns dos resultados daqueles investigadores.

A fig. (2) representa o cronopotenciograma $\eta = f(t)$ relativo ao sistema ($\text{AgClO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{HClO}_4 1\text{M}$).

Diversos métodos de análise da curva

$\eta = f(t)^2$.

Utilizaram-se vários métodos para a análise da curva da Fig. (2).

i) Aplicação da teoria de Berzins-Delahay [6] modificada para o caso de a forma reduzida ser sólida:

A curva $\eta = f(t^{1/2})$ obtida apresenta três troços lineares, em vez de um único, com declives diferentes, o que sugere outro ou outros processos além do de transferência de carga; trata-se provavelmente de um processo de electroadsorção sem, contudo se poder afirmar quanto à sua natureza

ii) A difusão superficial dos ad-ições de prata poderia ser um tal processo e, portanto, recorreu-se à teoria simplificada de Mehl e Bockris [9]. Foram assim obtidos:

- concentração superficial de equilíbrio destes ad-ições $C_{ad}^e = 3 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , valor muito próximo daqueles encontrados por aqueles autores, (ref.[9] pg. 202) para sistemas com composição muito próxima da deste, e muito concordante, em ordem de grandeza, com os obtidos por Gerischer e por Lorentz e por outros.
- uma zona de tempo, entre 200

e $700 \mu\text{s}$, na qual e por aplicação da teoria, seria possível verificar a predominância (expressa em termos de sobretensão) de 70% da difusão superficial contra 30% da transferência de carga. Despic e Bockris, utilizando uma teoria diferente, encontraram uma zona de $1000 \mu\text{s}$ (para uma sistema com composição análoga) dentro da qual afirmam terem verificado este mesmo fenómeno. Apesar disto, não parece poder afirmar-se, com segurança que, no caso presente, o processo determinante da cinética consista na difusão superficial dos ad-ições, tão diminuta é a zona de predominância respectiva.

iii) Análise por impedância operacional

O recurso à elaboração de um circuito equivalente à interface cuja estrutura foi sugerida pelos resultados anteriores, tem como vantagem constituir um modelo cuja resposta, em termos de impedância, permite não só confirmá-lo como fornecer os parâmetros característicos.

Assim adoptou-se o circuito da fig.(3) como circuito equivalente ao sistema considerado: i.e. admite-se que, na ausência da difusão, o processo de electroadsorção⁴ possa ser representado por um sub-circuito constituído por uma pseudocapacidade, C_a , em paralelo com uma resistência R_a de electroadsorção muito elevada; também se admite ser possível separar a capacidade da D.C., $C_{D.C.}$, da resistência de transferência de carga, R_t , o que implica não só a carga daquela dever ser feita muito rapidamente, como também io não ser muito elevada.

A impedância global do sistema de $Z(\sigma)$ (onde σ é o parametro de Laplace) escreve-se, atendendo às leis que regem os circuitos eléctricos:

$$Z(\sigma) = \frac{R + C_a \sigma + 1}{R_t C_a C_{D.C.} \sigma^2 + (C_a + C_{D.C.} \sigma^2) \sigma} \quad (7)$$

onde R_a foi desprezada por se admitir que o seu valor é muito elevado

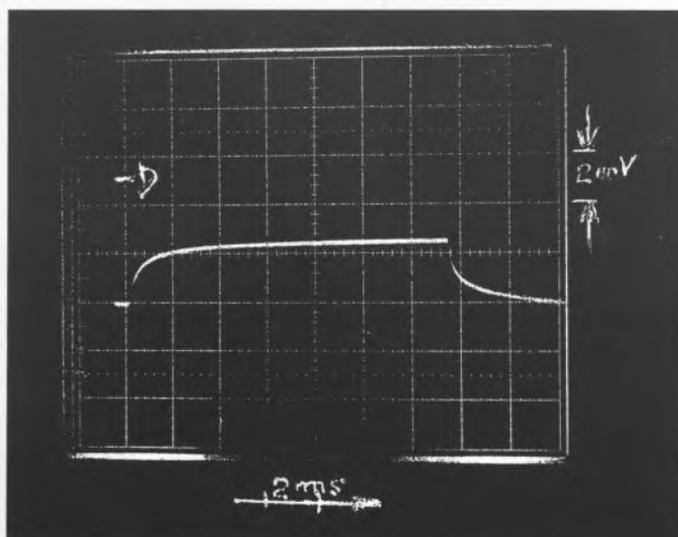


Fig. 2. Impulsão galvanostática catódica - sistema ($\text{AgClO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{HClO}_4 1\text{M}$)

$I = 0,8 \mu\text{A}$
 $C_a.f. = 46 \mu\text{Fcm}^{-2}$
 (Ag policristalina recozida)
 $\Delta\eta = 2\text{mV/div.}$
 $\Delta t = 2\text{ms/div.}$

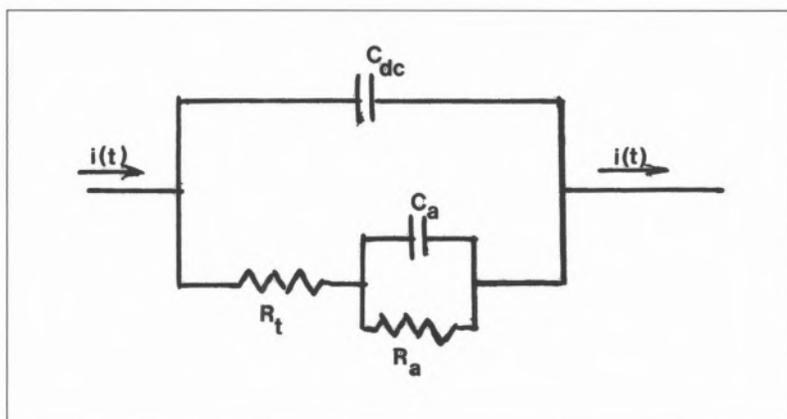


Fig. 3 - Circuito equivalente

A fim de contrastar os dados experimentais com as expressões teóricas é preciso calcular $Z(\sigma)$ para o que basta transformar operacionalmente a curva experimental $\eta(t) \rightarrow \eta(\sigma)$, pois que por o regime ser galvanostático $i_f(\sigma) = \frac{i_f}{\sigma}$

O cálculo operacional de $\eta(\sigma)$ foi feito segundo o método atrás indicado. O espaçamento dos pontos foi de 35 μ s; a sensibilidade em tensão 35 μ V.

Todos os cálculos foram realizados por meio de um programa em linguagem BASIC, expressamente elaborado para este fim⁵, e executando num computador PC compatível a 33MHz; a duração aproximada para as integrações e traçado de gráficos relativos a oito décadas com catorze pontos por década, foi de dois segundos.

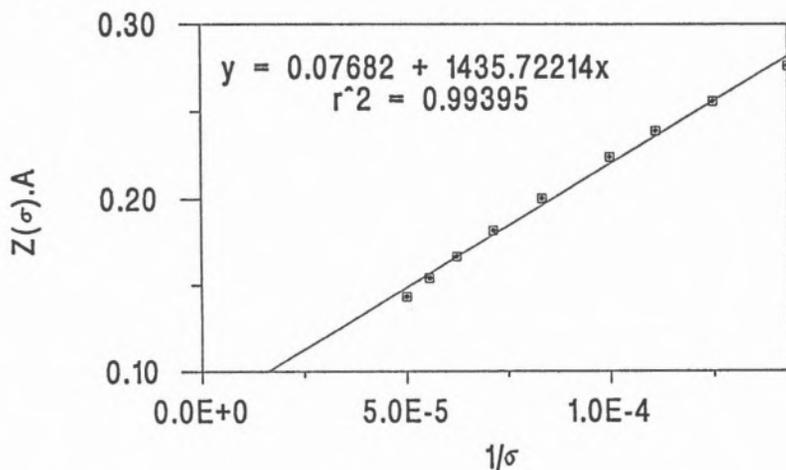


Fig. 4 - Representação log-log da impedância do sistema da fig. (2) para toda a gama de frequência estudada, em função de $1/\sigma$. A- Área do electrodo

A vasta gama de frequência percorrida, desde $1,000 \times 10^5$ a $9,000 \times 10^7$ rad.s^{-1} , abrangeu todo o domínio experimental utilizado - Fig.(4).

Os valores editados foram agrupados em duas zonas de frequência: uma, muito alta, de 10^7 a 10^6 rad s^{-1} e outra mais baixa em três décadas, até 10^4 rad s^{-1} (gráficos das fig. (5) e (7)).

Determinação da Capacidade da Dupla Camada.

Admite-se que o impulso só carrega a D.C. (facto só admissível às muito altas frequências). Nestas condições, obtêm-se a Fig. (5), dondo se retira o valor de $C_{D.C.}$:

$$Z(\sigma) = \frac{1}{C_{D.C.}} \frac{1}{\sigma} \rightarrow C_{D.C.} \quad (8)$$

i.e. nas primeiras dezenas de nanosegundos, como a fig. (6) mostra.

Esta serviu de base à determinação da $C_{D.C.}$ do sistema de estudo: uma tangente, com o declive $d\eta/dt$ que se confunde, nos tempos muito curtos com acurva galvanostática, esta gerada por um impulso com forte amplitude, i , está relacionada com $C_{D.C.}$ pela expressão:

$$C_{D.C.} = \frac{i}{(d\eta/dt)_{t=0}}$$

Os valores obtidos, em ambos os domínios, para a capacidade $C_{D.C.}$ deveriam ser concordantes; obtiveram-se respectivamente, no primeiro e no segundo:

$$C_{D.C.} = 38 \mu\text{Fcm}^{-2} \quad (10)$$

$$C_{D.C.} = 46 \mu\text{Fcm}^{-2}$$

Isto é, o primeiro cerca de 17,5% inferior ao segundo. Diferenças desta ordem de grandeza são aceitáveis para i_0 [2] e, com mais forte razão para $C_{D.C.}$

Determinação da pseudocapacidade de adsorção

Na zona de frequência médias $10^5 - 10^4$ rad s^{-1} , fig.(7) verifica-se igualmente a linearidade da variação de $Z(\sigma)$ com $1/\sigma$, como é de esperar pela equação teórica (7):

Por ser

$$R_t C_a C_{D.C.} \ll (C_a + C_{D.C.}) \text{ vem:}$$

$$Z(\sigma) = \frac{R_t C_{D.C.}}{C_a + C_{D.C.}} + \frac{1}{C_a + C_{D.C.}} \frac{1}{\sigma} \quad (11)$$

Do declive da recta $Z(\sigma) = f(1/\sigma)$,

Obtem-se fig. (7):

$$C_a = 73,6 \mu\text{Fcm}^{-2}$$

$$i_0 = 0,112 \text{ Acm}^{-2}$$

Note-se, quanto aos valores encontrados, e não falando na dificuldade de obtenção de superfícies de sólidas (Ag) reproductíveis, são essencialmente de considerar os erros resultantes da ampliação da curva galvanostática de modo a conseguir-se a sensibilidade desejada⁶.

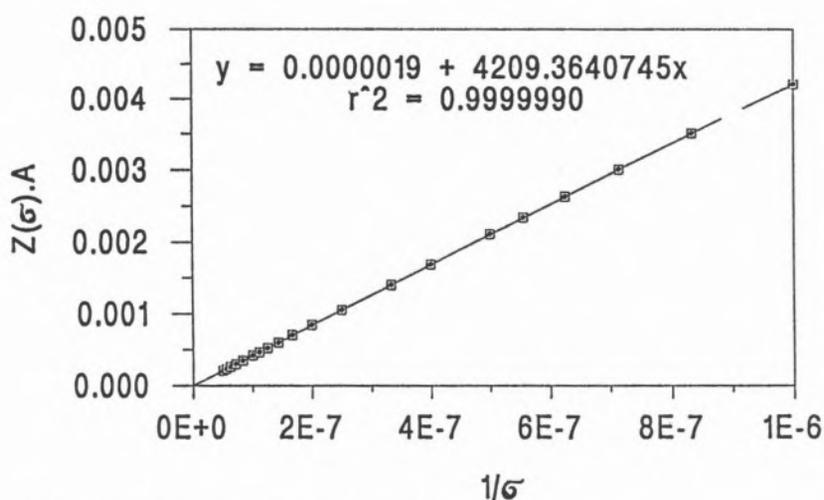


Fig.5 - Determinação da capacidade num domínio de frequência (Zona das muito altas frequências)

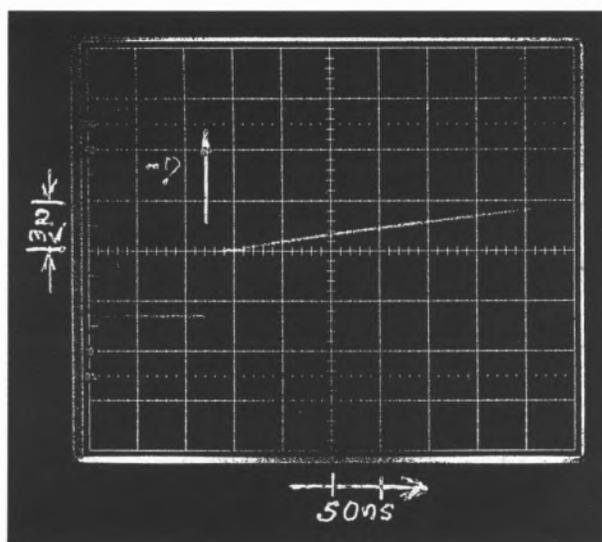


Fig. 6 - Determinação da capacidade no domínio de tempo Zona dos tempos muito curtos <> muito a.f. $\Delta\eta = 2 \text{ mV/div.}$ $\Delta t = 50ns/div$

Mas estes erros, embora afectem os valores das grandezas medidas, não afectam as "virtualidades" do método, que aqui se pretendem pôr em evidência.

De facto, e sem ambiguidade, porque este método constitui uma das formas mais simples (quando está em causa um único adsorbato) de estabelecer a separação da capacidade total da interfase em duas componentes que são dependentes da frequência: a capacidade devida exclusivamente à carga da dupla camada (o que exige a.f.) e a pseudocapacidade de adsorção (esta mensurável a muito mais baixas frequências). Esta possibilidade é consequência de o método impulsional permitir cobrir um largo

espectro de frequências a partir de uma única e muito pequena perturbação.

Trata-se de um método que permite, com vantagem, investigar a influência que a dispersão da frequência exerce

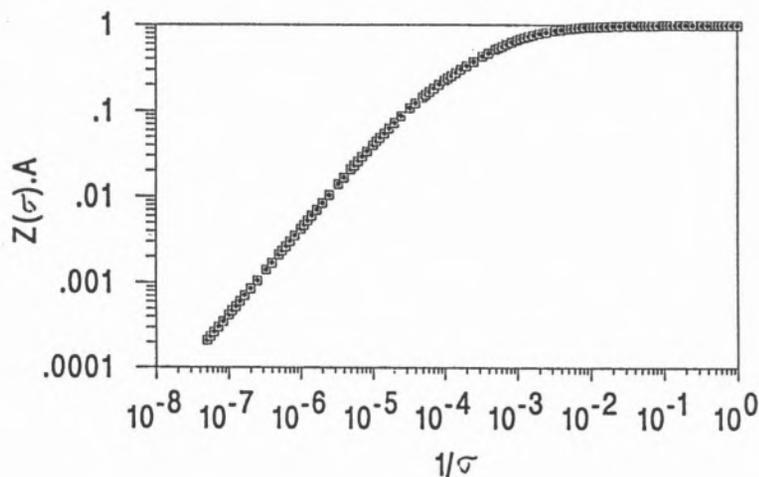


Fig. 7 - Zona das frequências médias. Determinação da pseudocapacidade

sobre o comportamento de certos sistemas, com interesse particular para os semicondutores [15].

Mas a prática da impedância operacional é extensiva a casos muito mais complexos (mais do que um adsorbato e sob a influência da difusão) o que implica a estruturação da interface segundo modelos de redes eléctricas mais elaboradas e cujo valores das componentes pedem o cálculo das matrizes correspondentes [16,17].

É um longo e complexo problema, muito para além do fim visado neste trabalho.

DISCUSSÃO

Como é bem sabido, não basta usar um único método experimental para esclarecer o mecanismo cinético de qualquer processo; portanto, pediria, como complemento do trabalho, um estudo muito mais aprofundado incidindo, entre outros tópicos, sobre a avaliação dos parâmetros fundamentais da adsorção (velocidade de adsorção-desorção, grau de recobrimento, energia etc.etc.) que permitissem esclarecer qual a natureza das espécies adsorvidas e, ou como o bloqueio é realizado.

No entanto, não era este o objectivo do trabalho uma vez que se pretendia apenas mostrar a importância do método da impedância operacional na detecção de espécies adsorvidas. Põe-se agora o problema de identificação do processo de adsorção, pois que na solução existem apenas as espécies Ag^+ , H^+ , ClO_4^- .

Um estudo cinético muito rigoroso e completo, em que foram usados exclusivamente os métodos impulsiais da dupla impulsão galvanostática e potenciostática, realizado sobre metais do tipo M^{++}/M^0 por B. Nguyen [18], conduziu à

demonstração de existirem electroadsorções emparelhadas entre o catião e o anião do electrólito-suporte.

Mas a autora levou mais longe a sua investigação: os seus resultados foram também confirmados pela fenomenologia dos processos, i.e., com base na importância do carácter metálico da ligação (ou seja, influência das perturbações causadas pela presença do metal).

É um aspecto do problema que o aproxima das actuais teorias relativas à estrutura electrónica das interfaces metal-electrólito (teoria da "densidade funcional") nas quais a resposta destes sistemas à carga eléctrica, que suportam, tem sido intensiva e profundamente analisada e nas quais a capacidade é um parametro que desempenha papel fundamental [19].

CONCLUSÕES

No presente caso em estudo seria interessante confirmar se o mesmo se verifica com o sistema Ag^+ / Ag^0

Resultados obtidos com o sistema considerado, e que não se publicam por necessitarem de confirmação e maior cuidado de realização, apontam para a variação linear da capacidade (sob carga constante, $Q = 0,99 \times 10^{-4} \text{ Ccm}^{-2}$).

Aliás, a disparidade de valores de C, entre diversos autores e, muito especialmente, entre os obtidos pelos métodos impulsivos e os de impedância complexa (c.a.), parecem indicar profunda influência da frequência e, sobretudo, algo de mais profundo, subjacente.

Mas o exemplo mencionado mostrou que a transformação operacional da impulsão galvanostática permitiu não só confirmar a existência de um adsorbato que bloqueia a superfície, como previsto por outras análises, como determinar, sem ambiguidade, um parâmetro que o caracteriza (C_a), e situá-lo numa zona concreta de tempos⁷.

AGRADECIMENTOS

Ao Sr. Prof. Doutor Mário G. S. Ferreira* os meus muito reconhecidos agradecimentos pelas facilidades concedidas e pelo ambiente que propiciou à realização deste (e de outros) trabalhos bem como o interesse que este lhe mereceu.

Ao Sr. Eng. João Salvador Fernandes* devo o generoso auxílio da elaboração de um programa computaci-

onal e traçado de gráficos pelo que lhe estou muito grata.

Também para o Sr. Eng. Joaquim Pinto (R.T.E.) os meus vivos agradecimentos pelo seu desinteressado apoio técnico que me permitiu aperfeiçoar o circuito usado.

* Lab. de Electroquímica do I.S.T.

¹ Relativamente aos processos teóricos da electrodeposição vejam-se as referências [11-13].

² "menos precisos" é frequente dizer-se, mas não é exacto; o que torna difícil a sua aplicação resulta de as expressões analíticas correctas que o descrevem, serem muito elaboradas, obrigando, na prática, a simplificações (estas, sim conduzindo a resultados menos correctos), que permitem a contrastação experimental [6,7].

³ Dada a limitação de espaço, a maior parte dos cálculos foi aqui omitida

⁴ Analogamente a um estudo de A. Pilla [1] sobre a descarga do hidrogénio.

⁵ Deve-se à competência e amabilidade do Sr. Eng. João Salvador (Lab. de Electroquímica do IST) a elaboração deste programa computacional, sem o qual estes cálculos seriam dificilmente praticáveis.

⁶ Isto implica cuidados especiais na elaboração do circuito de modo a evitar as influências parasitas, sempre presentes às altas frequências, e que afectam especialmente o disparo e a ruptura do impulso.

⁷ O que não teria sido necessário se, em vez de um osciloscópio analógico, se tivesse podido utilizar outro que fosse digital, este sensível a $\pm \mu\text{V}$.

NOTA: Por limitações de espaço são omitidas as condições experimentais utilizadas na técnica impulsional. Frisa-se apenas que, para conseguir obter cronopotenciogramas, a alta frequência e isentos de perturbações parasitas, houve que ter diversos cuidados sendo o principal: conductores ao longo do circuito, construídos como "cabos coaxiais" blindados, entre os quais os próprios eléctrodos dentro e fora da célula de medida, o que implica, para esta forma adequada.

Quanto ao osciloscópio foi usado o único disponível, i.e. analógico em vez de digital, como seria conveniente.

Uma montagem com aparelhagem digital "online" permitiria não só a obtenção de resultados num intervalo de tempo muito breve, como resultados isentos da obrigatoriedade de se ampliarem os oscilogramas.

REFERÊNCIAS

1. A. Pilla, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 467; idem J.S. Matson, H.B. Mark e H.C. McDonald (Editores), "Computers in Chemistry and Instrumentation: Electrochemistry" Marcel Dekker 1972.
2. M. D. Wijnen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **79** (1960) 1203.
3. E. Levart e Poirier d'Angé d'Orsay, *J. Electroanal. Chem.* **12** (1966) 277.
4. E. Levart e E. Poirier d'Angé d'Orsay, *J. Electroanal. Chem.* **19** (1968) 335.
5. R.L. Birke, *Anal. Chem.* **43** (1971)1253.
6. I. Gago, "Alguns exemplos de aplicação dos métodos galvanostáticos em cinética electroquímica", em publicação.
7. Z. Nagy, "D C Relaxation Techniques for the characterization of fast electrode reactions" 1987, Capº a publicar no livro de R. Varma e J. Selman (Editores) "Techniques for characterization of the Eléctrodes and Electrochemical Processes", The Electrochem. Soc., J. Wiley.
8. H. Gerischer- *Z. Elektrochem.* **62** (1958) 256.
9. W. Mehl e J.O. M. Bockris, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 190.
10. Despic e J.O.M. Bockris, *J. Chem. Phys* **32** (1960) 389.
11. I. Gago, *Rev. Port. Quím.* **23** (1981)162.
12. J.O M Bockris e G.A. Razumney "Fundamental Aspects of Electrocrystalization" Plenum Press N.Y. 1967.
13. I. Gago, "Electrometalurgia das soluções aquosas" Ed (INIC) 1987.
14. C. Cachet, M. Froment M. Keddam e R. Wiart, *Electrochim Acta* **21** (1976) 879.
15. M. Etman, C. Koehler e Roger Parson, *J. Electroan. Chem.* **130** (1981) 57.
16. R. Durand, B. Nguyen e M.J. Barbier, *J. de Chim. Phys.* **72** (1975)1065.
17. G. Barker, *J. Electroanal. Chem.* **40** (1972) 45.
18. B. Nguyen, Tese de doutoramento de Estado AO 12491 Grenoble 1976.
19. A.A. Kornyshev, *Electroanal. Acta* **34** (1989) 1829.



DIAS DE SOUSA LDA
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA

FISONS
Instruments

Novas possibilidades na detecção HPLC com o novo detector LCD da FISONS

O novo detector MD 800 LCD (Liquid Chromatography Detector) ; de fácil utilização ; da FISONS, Organic Analyses, não é um detector que só mostra picos como os outros detectores HPLC !

Com base numa tecnologia bem elaborada, o MD 800 LCD faz a identificação positiva dos picos desconhecidos durante uma análise de cromatografia líquida. Desta forma, ganha-se eficiência e diminui o tempo de desenvolvimento de métodos. Com um simples movimento do rato acedemos a todas as informações espectrais de massa.

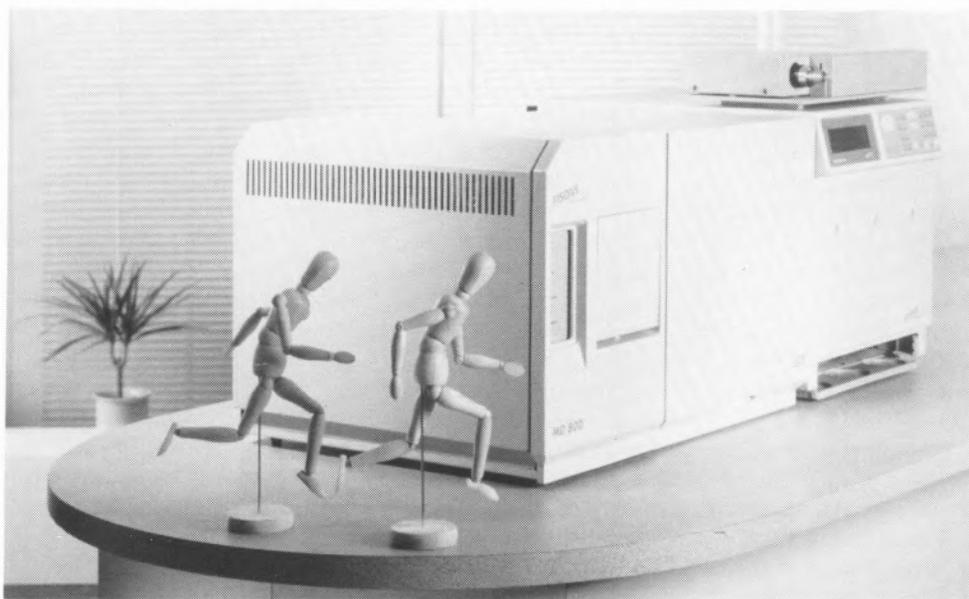
Com o MD 800 LCD, é possível adquirir os dados necessários para a identificação estrutural com bibliotecas digitais ou para a confirmação do peso molecular em ionização química (CI).

O novo detector MD 800 LCD pode ser acoplado a qualquer sistema de HPLC existente bem como a qualquer outro tipo de detector LC normal.

Os limites de detecção são da ordem dos ppb (parte por bilião) e podem ser optimizados no modo ionização química para iões negativos.

O MD 800 LCD é controlado pelo sistema de tratamento de dados MASSLAB, em ambiente Windows e utiliza todas as possibilidades actuais deste utilitário.

A manutenção do sistema é muito fácil e pode ser feita pelo utilizador num tempo mínimo de paragem do instrumento com assistência do software.



Para mais informações, contactar DIAS de SOUSA Lda. - Núcleo FISONS
(01) 9592316 / 9594462

Criação e descoberta*

R. HOFFMANN**

Para descrever aquilo que fazem, os cientistas têm usado, em geral, a metáfora da descoberta e os artistas a da criação. O cliché "desvendar os segredos da natureza" ficou de pedra e cal nas nossas cabeças. Mas acho que a metáfora da descoberta só é efectiva para descrever uma parte da actividade dos cientistas e uma parte, ainda mais pequena, da actividade dos químicos. As razões históricas, psicológicas e sociológicas que determinaram esta aceitação imediata merecem um pouco mais de atenção.

Em primeiro lugar, a ascensão da ciência moderna na Europa coincidiu com a época da exploração geográfica. Os homens pisaram costas distantes, exploraram *terra incognita*. Mesmo no nosso século, um homem, cujo nome¹ me deram, navegou pela primeira vez na passagem do Noroeste e atingiu o Pólo Sul. Viagens de descoberta, mapas completados — estas são, sem dúvida, imagens poderosas. Como é também a entrada num túmulo real cheio de vasos de ouro reluzentes. Não é surpresa para ninguém que estas metáforas foram e são aceites pelos cientistas como descrevendo adequadamente a sua actividade, em geral limitada ao laboratório. Há aqui algum compartilhar, por interposta pessoa, nestas aventuras imaginadas?

Em segundo lugar, a tradição racionalista francesa da Filosofia e a sistematização da Astronomia e da Física, antes das outras ciências, deixaram a ciência com um núcleo reducionista. É suposta existir uma hierarquia lógica de ciências e o conhecimento é apenas definido em termos verticais como uma redução à ciência mais básica. Quanto mais matemática, melhor. Deste modo, os fenómenos biológicos devem ser ex-aplicados pela Química, a Química pela Física, etc. A lógica dum filosofia reducionista ajusta-se à metáfora da descoberta: cava-se mais fundo e descobre-se a verdade.

Mas o reducionismo é apenas uma face do conhecimento. Fomos dotados com a habilidade não só de desmontar, desligar e analisar, mas também de construir. Não há nenhum teste mais convincente do conhecimento passivo do que a criatividade activa. Talvez "teste" não seja aqui a palavra adequada, porque construir ou criar diferem intimamente da análise reducionista. Quero propôr um papel maior na ciência para o modo construtivo e avançado [1].

No que diz respeito à sociologia por trás da metáfora: os filósofos da ciência que começaram como cientistas praticantes tinham uma formação, creio eu, de física ou matemática. A educação dos filósofos profissionais provavelmente favorece os mesmos ramos; há um papel especial, muito compreensivelmente, para a lógica na filosofia. Não é de espantar que a ideologia prevalente do raciocínio nas áreas subjacentes de especialização dos filósofos da ciência tenham sido alargada por eles — irrealistamente, acho eu — a toda a ciência.

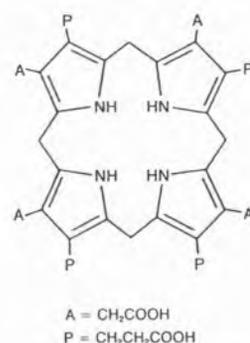
O que é estranho é que os químicos aceitem a metáfora da descoberta. A Química é a ciência das moléculas (até há uns cem anos ter-se-ia dito "substâncias" ou "compostos") e das suas transformações. Algumas das moléculas estão realmente lá, à espera de serem feitas por nós. Acabamos por conhecê-las nas suas propriedades estáticas — que átomos contêm, como estão ligados, a forma das moléculas, as suas esplêndidas cores. E nas suas características dinâmicas — os seus movimentos internos, a sua reactividade. As moléculas são as da terra, por exemplo, a simples água e a complicada malaquite, ou as da vida — o relativamente simples colesterol, a mais complexa hemoglobina. O paradigma da descoberta aplica-se, sem dúvida, ao estudo destas moléculas.

Mas tantas outras moléculas da Química são feitas por nós no laboratório! Somos tremendamente prolíficos; um registo de compostos conhecidos e bem caracterizados ronda agora os dez milhões. Estes não estavam na terra antes. É verdade que a sua constituição segue regras subjacentes e, se o químico A não tivesse feito uma dada molécula num certo dia, com certeza que o químico B a teria sintetizado uns dias ou décadas mais tarde. Mas é um ser humano, um químico, que escolhe a molécula a fazer e uma forma especial para a fazer [2]. Este trabalho não é assim tão diferente do artista que, embora constrangido pela física do pigmento e da tela e moldado pelo seu treino, mesmo assim cria algo novo.

Mesmo quando se está claramente a operar no modo de descoberta em química, elucidando a estrutura ou a dinâmica de uma molécula conhecida, que existe na natureza, é preciso geralmente intervir com moléculas criadas. Ouvi recentemente uma bela conferência por Alan Battersby, um

excepcional químico orgânico britânico, sobre a biosíntese da uroporfirinogéne-III. (Mesmo entre os profissionais, o nome desta molécula é abreviado para urogéne-III.) Não é uma molécula deslumbrante, mas devia ser. Porque deste precursor as plantas fazem clorofila, a base de toda a actividade fotossintética. Todas as células usam outro derivado de urogéne-III nos citocromas para transporte de electrões. E o fragmento crucial da hemoglobina, que contém ferro e transporta oxigénio, deriva também desta pequena molécula em forma de disco.

A molécula de urogéne-III, represen-



tada na figura, é feita de quatro anéis, chamados pirroles, eles próprios ligados uns aos outros num anel maior. Reparem nos marcadores A e P em cada anel. Estão sempre na mesma ordem quando se dá a volta ao anel (partindo de cerca das 10 horas) — excepto o último conjunto que está "trocado". Deste modo, os marcadores lêem-se A, P, A, P, A, P, P, A.

O modo como esta molécula natural se forma dentro de nós é claramente uma questão que está no âmbito da descoberta. De facto, os quatro anéis pirrole são ligados numa cadeia com a ajuda dum enzima e depois ciclizados. Mas último anel é inicialmente posto lá "incorrectamente", ou seja, com os marcadores na mesma ordem que os outros anéis, para dar A, P, A, P, A, P, A, P. Depois, numa reacção fantástica separada, o último anel, com os marcadores que lhe estão ligados, salta para a posição correcta.

Esta história, verdadeira mas incrível, foi deduzida por Battersby e seus colaboradores, usando uma sequência de moléculas sintéticas, ligeiramente diferentes das moléculas naturais [3]. Cada uma foi concebida para testar uma parte crítica do processo natural no sistema vivo. Cada uma foi a seguir tratada, nas condições fisiológicas, para permitir detectar a sequência dos acontecimentos naturais. Usando moléculas feitas por nós, aprendemos como a natureza constrói uma molécula que torna a vida possível.

A síntese das moléculas põe a química muito perto das artes. Criamos objectos que nós ou outros a seguir estudamos ou apreciamos [4]. Isto é precisamente o que fazem escritores, compositores, artistas visuais, todos trabalhando nas suas áreas — trabalhando talvez mais perto da alma. Acredito que, de facto, esta capacidade criadora é ex-traordinariamente forte na Química. Os matemáticos também estudam os objectos por eles criados, mas estes objectos, para não tirar nada daquilo que lhes é singular, são mais conceitos mentais do que estruturas reais. Alguns ramos da engenharia estão, na realidade, perto da química nesta questão da síntese. Talvez seja este o parantesco que o químico-narrador de *The Monkey's Wrench* sente pelo construtor Faussone, a personagem principal na novela de Primo Levi recentemente traduzida [5].

Na construção de teorias e de hipóteses, ainda mais do que na síntese, o acto é criador. Tem que se imaginar, que fazer aparecer um modelo a que se ajustem observações por vezes irregulares [6]. Há regras; o modelo tem que ser coerente com conhecimento de confiança já adquirido. Têm-se sugestões sobre o que fazer; vê-se o que foi feito em problemas relacionados. Mas o que se procura é uma explicação que ainda não estava lá antes, uma

ligação entre dois mundos. Muitas vezes, de facto, é uma metáfora que serve de pista: "Dois sistemas em interacção, hmm... vamos usar como modelo um par de osciladores harmónicos em ressonância, ou ...um problema de penetração de barreiras" [7]. O mundo lá fora é moderadamente caótico — assustador mesmo, nas partes que não compreendemos. Queremos ver padrões nele. Somos inteligentes, nós, "os conhecedores do caos", e por isso achamos/criamos um. Tivesse havido mais filósofos da ciência com formação em Química e tenho a certeza de que teríamos um paradigma da ciência muito diferente.

Será que toda a arte é criação? Não acho. Numa medida substancial é descoberta — das verdades profundas do que também nos rodeia, frequentemente sobrepondo-se, ainda mais frequentemente indo para além do conjunto de problemas que a ciência escolheu, para si, para tentar compreender. A arte aspira a descobrir, explorar, deslindar — seja qual for a metáfora escolhida — o mundo múltiplo, fortuito, irreduzível dentro de nós.

*Tradução por M.J.C de "Creation and Discovery", *American Scientist* 78 (1989) 14.

**R. Hoffman é Professor de Química na Universidade de Cornell, Nova Iorque, E.U.A.

REFERÊNCIAS

1. Para um debate relevante sobre reducionismo, ver S. Weinberg, *Nature* 330 (1987) 433 e *Nature* 331 (1988) 475; E. Mayr, *The Growth of Biological Thought*, Harvard University Press, pg. 59-63, 1982.
2. Neste contexto, ver G. Stent, *Sci. Am. Dez.* 84 (1972); *Eng. and Sci.* (Cal Inst. Technol.) **Set.** 9 (1985); *Progress in Science and its Social Condition*, ed. T. Ganelius, Nobel Symposium nº. 58, Pergamon Press, Oxford, 1989.
3. Para principais referências à elegante química discutida tão a correr aqui, ver A. R. Battersby e E. McDonald, *Accounts Chem. Res.* 12 (1979) 14; A. R. Battersby, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 337; A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, G.W.J. Matcham e E. McDonald, *Nature* 285 (1980) 17.
4. Cita-se muitas vezes M. Berthelot, *Chimie Organique Fondée sur la Synthèse*, tome 2, Mallet-Bachelier, Paris, 1860. Ver também J. — P. Malrieu, *L'Actualité Chimique*, 3, pg. ix (1987); A. F. Bochkov e V. A. Smit, *Organicheskii Sintez*, Nauka, Moscovo, 1987.
5. Primo Levi, *The Monkey's Wrench*, Simon & Shuster, 1986.
6. Baruch S. Blumberg pôs em evidência o papel da fantasia na construção de modelos, num artigo recente muito interessante: *Med. J. Writers Assoc.* 4 (1989) 2.
7. Para a discussão da metáfora em ciência ver vários artigos, especialmente um por R. R. Hoffman, em *The Ubiquity of Metaphor*, ed. R. Dirvan e W. Paprotte, John Ben-jamin, Amsterdam, 1985.

NOTA

¹ O nome próprio do autor é Roald, o mesmo do explorador norueguês Amundsen (NT).

Biodinâmica

Biónica Aplicada Lda.

RUA DA GUINÉ, 2-2º E
1100 LISBOA-PORTUGAL
TEL. 815 07 60 — FAX 815 07 70

INSTRUMENTAÇÃO

HI-TECH SCIENTIFIC - Stopped Flow e instrumentação para estudos de cinética de reacções rápidas.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI) - Fontes de Radiação, Fluorímetros (estado estacionário e de tempos de vida), Lasers de Azoto com ou sem laser de corantes, Fluorescência de Rácio, software.

IBH - Tempos de vida, Lâmpadas pulsadas, Detecção ultra rápida (fotomultiplicadores e instrumentação), software.

OLIS - Espectrofotómetros clássicos modernizados. Monocromadores de Scanning Rápido (até 1000 scans/sec).

CANBERRA INDUSTRIES - Instrumentação nuclear, detectores de estado sólido, etc.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS - Analisadores de tamanho de partículas por dispersão de luz,

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO₂, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

STRAWBERRY TREE COMPUTERS - Placas e software para aquisição de dados.

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

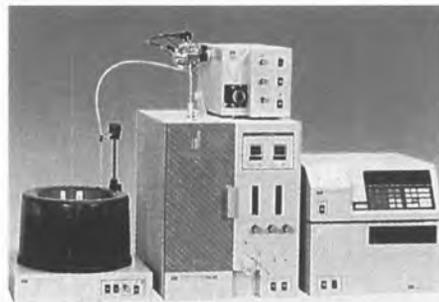
Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades



Medidor de Enxofre

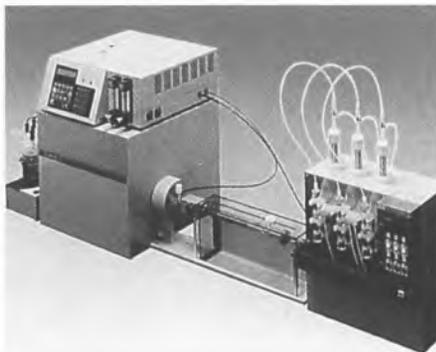
O modelo RX-600 SA é um medidor de alta eficiência para analisar o conteúdo de enxofre em gasolina, queroseno, gasóleo, crude e óleos pesados, produtos petrolíferos, etc. numa forma não destrutiva, rápida e precisa por fluorescência despersiva de raios X. Um pequeno tubo de raios X é adoptado como fonte. O painel de operação foi racionalizado diminuindo ao máximo o número de interruptores. O funcionamento é estabelecido por diálogo com o operador o que torna a operação bastante simples. A amostra pode ser introduzida livremente e em segurança por um amostrador adequado. Um sistema de detecção da célula de medida evita qualquer operação menos correcta. A temperatura do equipamento e a pressão atmosférica são corrigidas automaticamente. O equipamento é calibrado automaticamente em multipontos originando uma curva de trabalho precisa e compensação automática da razão C/H.



Analisador de Azoto Total

O modelo TN-05 é um analisador de azoto total de alta eficiência, por quimioluminescência. Permite análises em água e óleos, fáceis, rápidas e exactas. As suas principais características são: operação

automática; sensibilidade elevada e linearidade alargada; medições rápidas; catalisador único de alta eficácia; análises livres de interferências e sistema de análise automatizada.



Medidor de Halogéneos Orgânicos Totais

O modelo TOX-10 S (AOX/POX/EOX) utiliza a técnica combinada de coulometria/carvão activado e permite resultados rápidos; simples e exactos de quantidades mínimas de TOX na água. O sistema pode funcionar também como analisador de enxofre total com uma célula de enxofre opcional. O equipamento permite medidas na gama de ppm a % de cloro total e enxofre total. O sistema é composto por controlador, medidor de fluxo para Ar/O₂, medidor de fluxo para O₂, monitor em cristal líquido, teclado, unidade de reacção, célula de titulação para cloro e impressora.



Medidor Humidade tipo Karl Fischer

O modelo CA-06 é um medidor de humidade pelo método de Karl Fischer permitindo medidas coulométricas e volumétricas deste parâmetro. O equipamento

é de fácil utilização podendo ser utilizado na análise de humidade em sólidos, líquidos ou gases. Possibilita também um elevado número de operações incluindo um método revolucionário de medição volumétrica e a utilização de diferentes tipos de vaporizadores, permitindo medições em óleos viscosos, plásticos ou outro tipo de materiais. As suas principais características são: facilidade de operação, controle por microprocessador com interface para balança incorporada; limites de detecção entre 10 ppm e 100% em H₂O; função de diagnóstico, 80 ficheiros de aplicações disponíveis; opção para medição volumétrica e interface bidireccional.



Titulador automático compacto controlado por microprocessador

O modelo GT-06 é um titulador automático projectado para fácil uso e elevada eficiência com controle por microprocessador. O sistema é compacto, leve e de baixo custo. Tecnologia de ponta assegura operações simples e elevada exactidão. Efectua e imprime os resultados de vários tipos de titulação, incluindo ácido-base, redox, argentimétricas, quelatométricas, não aquosas ou fotométricas. O arranque é fácil, por selecção de um dos 8 ficheiros de titulação que é possível memorizar. Possibilidade de ligação a computador ou balança por meio de saída RS232C incorporada. Das suas características contam-se: unidade compacta; arranque por simples selecção no teclado do ficheiro a utilizar; impressora incorporada; interface para balança.

Dentre as opções contam-se um amostrador automático, unidade de titulação Karl Fischer; impressora gráfica; interface para computador, etc.

ELNOR

EQUIPAMENTOS TÉCNICOS E DE LABORATÓRIO, S.A.

R. Camões, 835-845 • 4000 PORTO • Tel. 550 25 05 • Telex 22 177 • Fax 550 28 31

1º Encontro de Química de Alimentos

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
GRUPO DE QUÍMICA ALIMENTAR

Com o apoio da União Europeia
(Programa Flair)

Comunicações convidadas
(parte I)



SANTARÉM
19 a 22 de Dezembro de 1993
Escola Superior Agrária de Santarém

Caracterização de Óleos Alimentares pelo Perfil de Trigliceridos

HIGUINALDO J. CHAVES DAS NEVES*

Embora as técnicas e normas de controlo de qualidade em alimentos preveja métodos de controlo e avaliação para os óleos alimentares, casos há em que estas se revelam insuficientes para a determinação de origem e detecção de alterações, ou adulterações, de modo inequívoco. Se os óleos são fundamentalmente constituídos por trigliceridos é legítimo pensar que o seu conjunto em cada óleo corresponderá a um perfil típico. O estudo dos perfis cromatográficos para os trigliceridos de óleos de soja, girassol, milho, grão de uva, azeite e bagaço de azeitona, obtidos por cromatografia gás-líquido de alta resolução a temperatura elevada (HT-HRGC) mostra-se adequado à caracterização e identificação expedita de óleos alimentares. A aplicação de métodos gráficos de representação directa de perfis globais, assim como o tratamento dos dados cromatográficos por métodos computadorizados de análise de perfil envolvendo agrupamento hierárquico ou análise de componente principal, permitem um reconhecimento visual imediato dos perfis característicos para cada óleo, identificação qualitativa de desconhecidos e reconhecimento de adulterações.

INTRODUÇÃO

O controlo de qualidade de óleos alimentares baseado na determinação dos ácidos gordos é frequentemente prejudicado pelo facto de que os valores obtidos podem encontrar-se dentro dos intervalos quantitativos aceites, apesar de adulteração. Alguns óleos apresentam composições semelhantes em ácidos gordos e mesmo do insaponificável e não podem ser facilmente diferenciados. Tal diferenciação exige análises comparativas sistemáticas de esteróis, tocoferóis e alguns trigliceridos [1]. A introdução de fases líquidas com grupos OH terminais [2] e o desenvolvimento de tecnologia de fabrico de colunas capilares capazes de suportar

temperaturas até 400°C torna possível a análise de trigliceridos por cromatografia gás-líquido de alta resolução, em que os trigliceridos de idêntico número de carbono (separação CN) podem ser separados de acordo com o número de ligações duplas (separação NUFA). A instabilidade dos trigliceridos a temperaturas elevadas prejudica tradicionalmente a sua análise cromatográfica por técnicas de injector quente. Esta dificuldade pode ser hoje circulada pela aplicação de técnicas de introdução de amostra que evitam o choque térmico, nomeadamente pelo uso do vaporizador de temperatura programada.

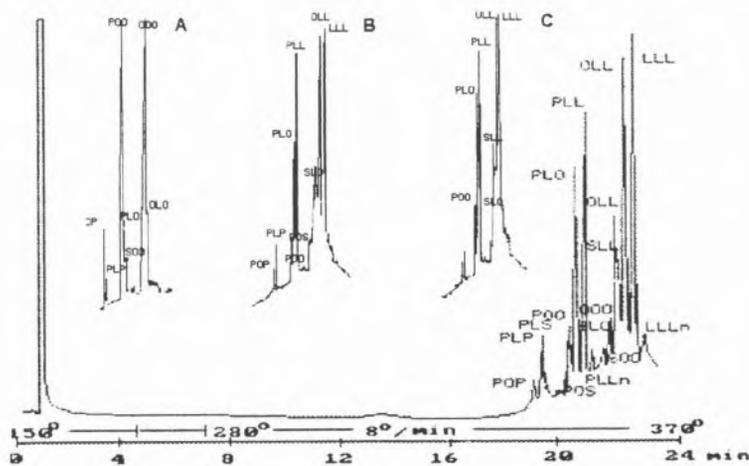
Alguns óleos não são fáceis de diferenciar apenas na base do perfil de trigliceridos tal como determinado pela análise cromatográfica. O aforismo "um desenho vale mais do que mil palavras" apresenta-se como uma realidade contundente nestes casos em que um elevado número de dados numéricos é obtido. As diferenças e semelhanças subtis perdem-se no amálgamo das tabelas numéricas. Uma das mais despercebidas, mas mais eficientes capacidades do cérebro humano, é o reconhecimento de perfis. O objecto observado é decomposto nas suas características e apenas as essenciais à construção de um modelo são retidas. No conjunto, nada é mais diferente do que um S. Bernardo e um Chihuahua. No entanto, ambos são de imediato reconhecidos como cães. Esta

espantosa capacidade do cérebro humano para o reconhecimento de perfis pode ser utilizada com enormes vantagens no tratamento de dados analíticos para a caracterização de produtos complexos (objectos) e visualização de semelhanças e diferenças entre os elementos de um conjunto. Tal pode ser conseguido meramente pela apresentação dos dados de forma gráfica ilustrativa de apreensão imediata ou recorrendo a métodos matemáticos mais complexos como são os métodos multivarietais. Em ambos os casos, e com níveis de informação diferentes é possível obter informação rápida sobre a natureza de um óleo e possíveis adulterações, apenas com base na análise dos perfis de trigliceridos.

OS PERFIS CROMATOGRÁFICOS

A Figura 1 mostra os perfis cromatográficos dos trigliceridos dos óleos de soja, de oliva, de girassol e de grão de uva. Se bem que a inspecção dos cromatogramas

Figura 1 - Perfil cromatográfico de trigliceridos de azeite (A), óleo de girassol (B), óleo de grão de uva (C) e óleo de soja. Injector: vaporizador de temperatura programada. Coluna: capilar de vidro, 10 m x 0,25 mm d.i. revestido com OV-17-OH, $d_f=0,25 \mu\text{m}$. Detector DIC. Os trigliceridos são assinalados por uma notação baseada nas iniciais dos ácidos gordos constituintes: P-palmitico, S-esterárico, O-oleico, L-linoleico.



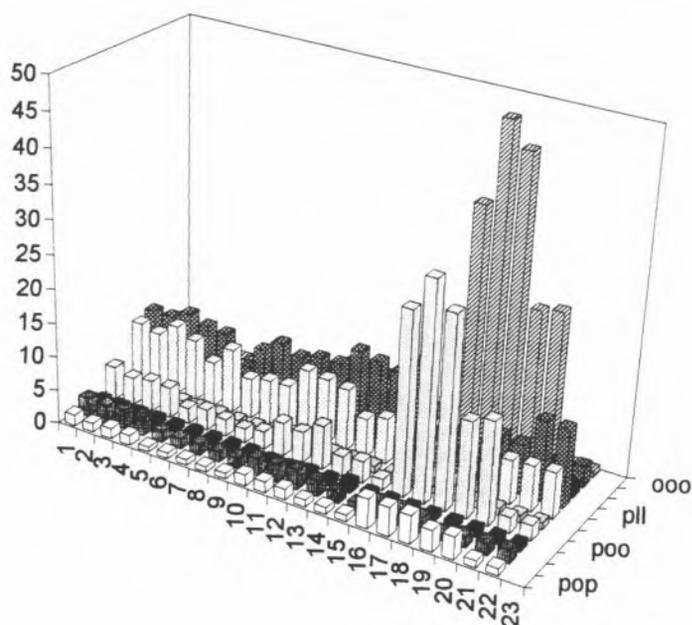


Figura 2 - Concentrações relativas (%) de triglicerídeos em óleos alimentares. 1-4- óleos de soja; 5-9-óleos de girassol; 10-12- óleos de milho; 13-15-óleos de graminha de uva; 16-18- Azeites; 19-20- óleos de bagaço de azeitona; 21-22- óleos inespecíficos ("óleo vegetal").

togramas permita distinguir claramente entre o óleo de oliva (azeite) e os restantes, já as diferenças entre os óleos de graminha de uva e de girassol são pouco claras. A comparação dos valores numéricos correspondentes às concentrações relativas dos diferentes triglicerídeos em cada óleo é ainda mais equívoca dada a semelhança de valores, por um lado e a elevada quantidade de números numa tabela em que os óleos são descritos pelos valores conjuntos de 15 triglicerídeos. Com esta quantidade de dados torna-se difícil, senão impossível, extrair informação útil. Uma alternativa será a representação gráfica dos resultados. Experimentemos então, um clássico gráfico de barras tal como exemplifica a Figura 2. O único padrão verdadeiramente reconhecível é o que respeita às elevadas concentrações de POO e OOO nos óleos de oliva (16 a 21). No entanto, a quantidade de informação que se pode obter a partir dos mesmos dados aumenta significativamente se for adoptado um modo de representação que tire partido da nossa capacidade de reconhecer padrões globais. Existe um número elevado de representações gráficas computadorizadas em que os objectos descritos por um conjunto de variáveis (os

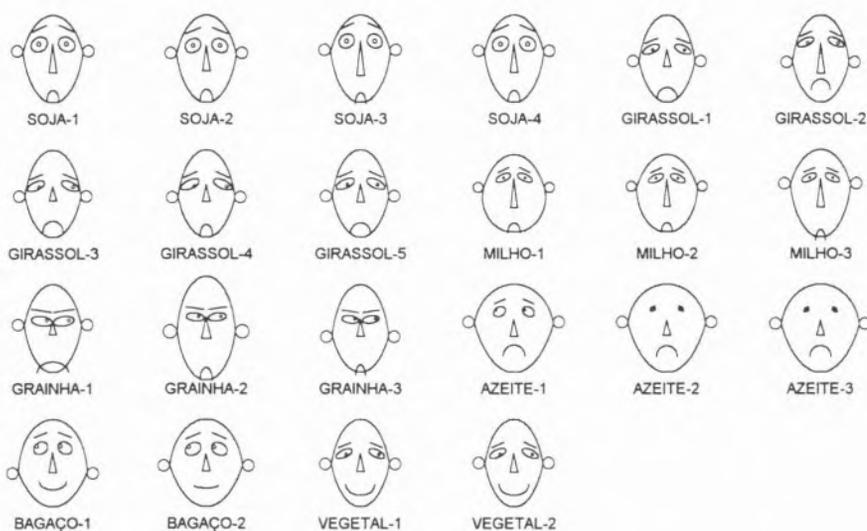


Figura 3 - Representação de óleos alimentares pela projecção das concentrações relativas (%) de triglicerídeos segundo as "caras de Chernoff".

óleos descritos pelos seus triglicerídeos) podem ser perfigurados sob formas geométricas reconhecíveis em que cada elemento representa a dimensão de uma variável. Na Figura 3 os óleos alimentares analisados em função dos triglicerídeos são representados pelas populares "caras de Chernoff". O significado de cada elemento facial consta da legenda. As semelhanças e diferenças entre cada um dos óleos representados é, agora, mais evidente. óleos de idêntica origem

são representados por caras semelhantes facilmente reconhecíveis. Os óleos designados por vegetal-1 e vegetal-2 correspondem a óleos de origem inespecífica, comercializados sob a designação geral de "óleo vegetal". A semelhança geral com as caras correspondentes a óleos de girassol é evidente, diferenciando-se destes na expressão da boca, que se assemelha ao óleo de bagaço de azeitona. Este modo de representação de dados não tratados permite a apreensão global imediata de informação descritiva, tirando partido de uma habilidade natural para o reconhecimento de padrões. As vantagens descritivas, quando sobre a representação dos mesmos dados na Figura 2, não podem ser subestimadas. O simples facto de transformar descritores numéricos num padrão facilmente reconhecível é bastante para criar para cada objecto um modelo de referência

facilmente apreensível. A utilidade deste sistema para a identificação dos óleos é evidente. Se um óleo desconhecido pertence a uma das classes referenciadas, a sua identificação pelo perfil de triglicerídeos assim representado é imediata. Tal é exemplificado com os óleos designados por vegetal-1 e vegetal-2.

MÉTODOS NUMÉRICOS- ANÁLISE MULTIVARIETAL

Até aqui, aplicaram-se técnicas subjectivas para o reconhecimento de perfis capazes de reconhecer semelhanças e diferenças entre objectos similares.

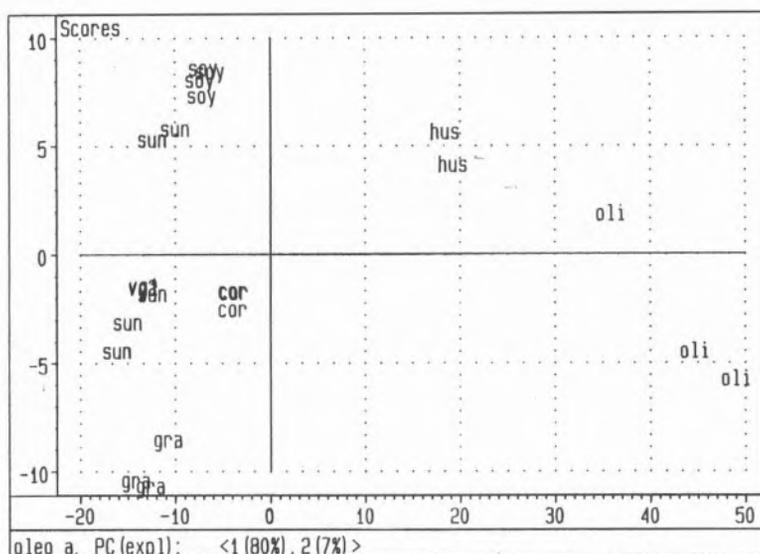


Figura 4 - Dendrograma de agrupamento hierárquico pelas distâncias euclidianas de óleos alimentares segundo a composição relativa (%) em triglicéridos.

Um objecto é diferenciado de outro por um conjunto de propriedades que o tornam particular. Quando o mesmo conjunto de propriedades (perfil) é qualitativamente comum a um conjunto de objectos similares, define-se uma família de objectos que podem tender a formar sub-grupos de acordo com o peso relativo de cada uma das propriedades descritivas. Pode-se, deste modo, determinar valores para cada uma das propriedades características do conjunto e aplicar uma técnica matemática para obter uma classificação objectiva, naquilo a que se chama taxonomia numérica. O objectivo é o de organizar dados observados em estruturas com significado informativo quanto à sua natureza e relações entre os objectos. Quando os dados contêm uma estrutura clara em termos de agrupamento de objectos, tal é reflectido na ramificação de uma árvore hierárquica, frequentemente chamada dendrograma. O dendrograma representa as dissimilaridades entre os objectos quando agrupados. Para a construção do dendrograma representado na Figura 4, cada óleo é considerado como um objecto descrito por um conjunto de variáveis (os valores de concentração relativa dos triglicéridos). O cálculo de agrupamento hierárquico (distâncias euclidianas) revela a formação de agrupamentos principais, cada um contendo ainda subgrupos que, em última análise, caracterizam cada um dos tipos de óleo tratados (oliva, grão de uva, girassol, milho e soja). A grande semelhança entre os óleos de grão de uva e giras-

sol é patente. Os óleos de origem indeterminada ("vegetal") aparecem agrupados com os óleos de girassol, o que pode ser utilizado como diagnóstico provável da sua origem.

Embora os métodos anteriores forneçam informação adequada sobre o tipo de óleos, de acordo com a sua origem e com bom poder classificativo, casos poderá haver em que a categorização seja mais difusa. Por outro lado, das 15 variáveis usadas como descritores, nem todas conterão informação relevante para a categorização dos óleos. Se se demonstrar que apenas algumas variáveis são determinantes para o agrupamento classificativo, o tempo e o trabalho gastos na análise limitar-se-á apenas ao necessário para a determinação daquelas. Deste modo, redução a *n* variáveis e observação mais eficiente dos objectos num espaço *n*-dimensional podem ser conseguidos através da análise de com-

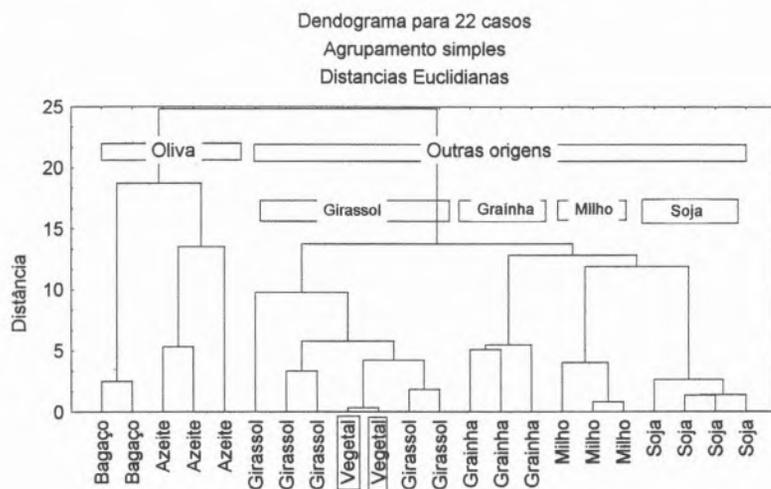
ponente principal (PCA). Nesta técnica cada objecto passa a ser descrito por um único valor (primeira PC) em lugar de variáveis x_1, x_2, \dots, x_n .

$$PC = a.x_1 + b.x_2 + \dots + c.x_n$$

Este valor é calculado de modo a reter a máxima variância. Uma segunda PC, se necessário, deverá ser calculado ortogonalmente ao primeiro e explicar tanto quanto possível a variância residual não explicada pelo primeiro e assim sucessivamente. Torna-se, deste modo, possível uma representação bi ou tridimensional dos dados de modo a que as relações entre os objectos seja observável ao olho humano e, por outro lado, a grandeza e sinal dos coeficientes *a, b...c* (loadings) fornece uma indicação acerca do significado das variáveis na formação da estrutura.

A Figura 5 mostra as relações entre os óleos num plano de projecção definido por duas componentes principais que, no seu conjunto, explicam 87% da variabilidade total. A primeira PC (absissas) distingue claramente os óleos de oliva. A segunda PC (ordenadas) é responsável pela diferenciação dos restantes entre si. Todos os óleos formam agrupamentos bem localizados em áreas do espaço bidimensional. Mais uma vez, as semelhanças entre os óleos "vegetal"

Figura 5 - Classificação de óleos alimentares pelo perfil de triglicéridos (15 variáveis) por análise de componente principal. Soy- Soja; Sun- Girassol; Cor-Milho; Gra-Grão de uva; Hus- Bagaço de azeitona; Oli-Azeite. Primeira PC (absissas) versus segunda PC (ordenadas)



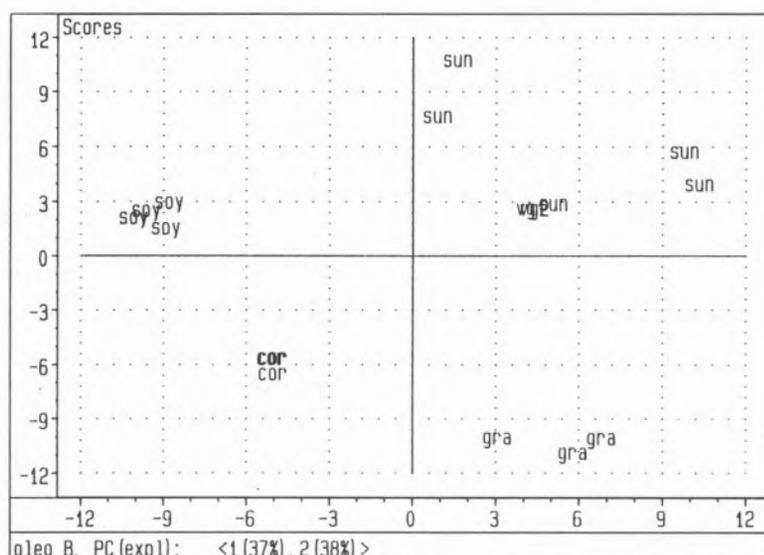
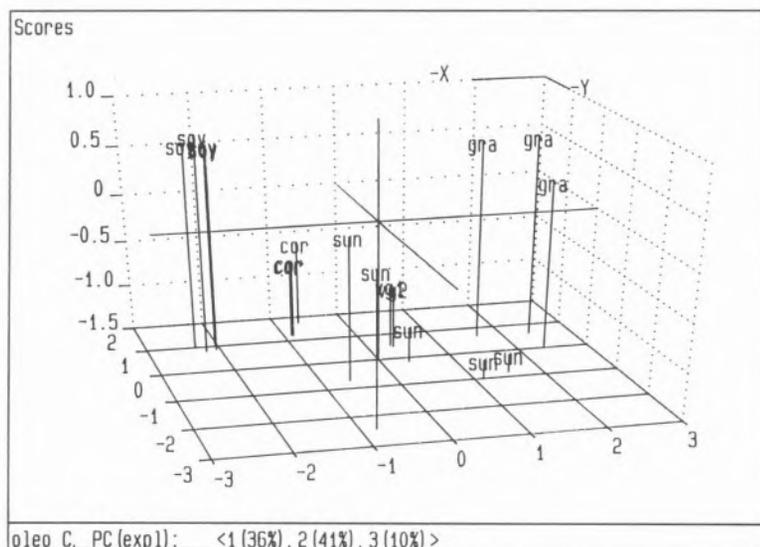


Figura 6 - Classificação de óleos alimentares pelo perfil de triglicéridos (15 variáveis) por análise de componente principal. Soy- Soja; Sun- Girassol; Cor- Milho; Gra- Grão de uva. Primeira PC (absissas) versus segunda PC (ordenadas).

com o óleo de girassol são patentes. A separação entre os azeites e os óleos de bagaço de azeitona é suficiente para poder ser útil na detecção de suspeitas de adulteração daqueles por estes, mas a sensibilidade do método não foi ainda determinada.

Figura 7 - Classificação de óleos alimentares pelo perfil de triglicéridos (5 variáveis: OOL, OLL, LLL, PLL e SLL) por análise de componente principal. Soy- Soja; Sun- Girassol; Cor- Milho; Gra- Grão de uva; Primeira PC (absissas) versus segunda PC (ordenadas)



É claro que a diferenciação entre óleos de oliva e os restantes, não necessita de processos complicados. Eles são bem diferenciáveis pelas suas características sensoriais. A capacidade classificativa do modelo parece ser melhorada quando os óleos de oliva não são considerados (Figura 6). Neste caso, cada uma das duas componentes principais tem uma contribuição igualmente efectiva na classificação dos objectos embora, no seu conjunto, apenas 75% da variabilidade total seja explicada. A separação entre cada uma das categorias é mais ampla. A classificação dos óleos desconhecidos (vegetal) como sendo óleos de girassol é confirmada. A maior dispersão espacial dos óleos de girassol não é surpreendente e denuncia de modo claro a observação empírica.

A avaliação dos pesos das variáveis (loadings) permite concluir que, para a descrição da variabilidade entre os objectos, apenas cinco das quinze variáveis iniciais são necessárias. A maior parte da informação está contida nos triglicéridos OOL, OLL, LLL, PLL e SLL. Os restantes são, ou redundantes, ou ruidosos. Esta operação de redução de variáveis, simplifica significativamente a determinação analítica, pois apenas os valores correspondentes são necessários. Pode determinar-se, assim, um novo modelo de PCA a partir apenas daqueles triglicéridos. Neste caso, porém, torna-se necessário recorrer a uma terceira PCA para explicar 87% da variabilidade total. O modelo, porém, possui uma elevada capacidade classificativa como se mostra na Figura 6, por recurso a uma projecção num espaço tridimensional. Os óleos desconhecidos são consistentemente identificados como pertencendo ao grupo dos óleos de girassol.

Estes resultados mostram a importância que métodos computadorizados de análise de perfil podem ter na delicada matéria do controlo de qualidade de óleos alimentares, com base na avaliação directa dos seus componentes essenciais: os triglicéridos. A sua introdução como método de rotina em análises de controlo, após teste judicioso e normalização adequada, forneceria informação detalhada e objectiva não obtível por quaisquer dos processos actualmente em uso. A difícil distinção entre óleos de girassol e de grão de uva é fácil e imediatamente conseguida sem determinações complementares [3].

*Departamento de Química,
Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa,
2825 Monte da Caparica

REFERÊNCIAS

1. P.Y. Vigneron, M. Audegond, P. Delvoe, M. Levacq, A. Monseigny, B. Stoclin, *Rev. Fr. Corps Gras* **33** (1986) 359.
2. E. Geeraert, P. Sandra, *HRC & CC* **8** (1985) 415.
3. H.J. Chaves das Neves, A.M.P. Vasconcelos, *HRC & CC* **12** (1989) 226.

Valorização do Pescado a Partir da Preparação de Novos Produtos

MARIA LEONOR NUNES*

Nos últimos anos a procura de pescado e produtos derivados tem aumentado na maioria dos países, observando-se um interesse crescente por produtos mais elaborados e prontos a consumir. Neste sentido, tem-se procurado aproveitar melhor as espécies tradicionalmente exploradas e valorizar outras consideradas subaproveitadas. Paralelamente têm vindo a ser melhoradas as tecnologias tradicionais de processamento e introduzidos novos equipamentos e tecnologias de conservação, processamento e embalagem. Entre as novas tecnologias de processamento destaca-se a preparação de polpas de pescado e de surimi que constituem importantes matérias primas para a confecção de uma vasta gama de produtos alimentares.

Dada a actual importância económica da produção destes produtos destaca-se neste trabalho as metodologias mais recentes de preparação bem como o aproveitamento dos subprodutos.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos teve lugar uma evolução tecnológica profunda a nível da construção naval, dos equipamentos de captura e detecção bem como das estruturas de conservação e processamento do pescado, quer a bordo quer em terra, que conduziram a que os desembarques de pescado efectuados pela frota mundial triplicassem entre 1950 e 1970. Na década de 80 houve uma estabilização das capturas, tendo estas, segundo as estimativas da FAO, se situado no início da década de noventa ao redor de 90 milhões de toneladas.

A par do referido aumento das capturas mundiais de pescado assiste-se a um decréscimo significativo da biomassa capturável devido ao tempo insuficiente para a recuperação dos recursos marinhos facto este que exige a aplicação de medidas de gestão e conservação mais rigorosas.

Face a estas limitações a indústria transformadora de pescado tem tido necessidade de estabelecer novas estratégias com o objectivo de racionalizar a utilização dos recursos pesqueiros, através de um correcto aproveitamento das espécies subaproveitadas e da diminuição das perdas por rejeição ou por inadequado processamento, e de se adaptar melhor às exigências dos actuais mercados e consumidores.

De entre os processos tecnológicos que melhor se ajustam a esta nova atitude destaca-se a preparação de polpas de pescado e surimi pelo facto destas tecnologias possibilitarem o aproveitamento de espécies menos interessantes para o consumo directo ou para serem processadas tradicionalmente bem como o aproveitamento dos subprodutos e restos.

2. POLPAS DE PESCADO

A produção de polpas, carne fragmentada sem pele e espinhas, é feita a partir de peixe previamente descabeçado e eviscerado, recorrendo a separadores mecânicos, equipamento este desenvolvido sobretudo na década de 60 no Japão e nos Estados Unidos.

As polpas de pescado apresentam características próprias conforme a espécie e a sua qualidade intrínseca, o tipo de manuseamento e o modo de preparação. Assim, regra geral, são mais escuras do que os filetes provenientes da mesma espécie, devido à incorporação de pequenos pedaços e pigmentos de pele e de algumas substâncias da medula, particularmente ricas em enzimas susceptíveis de catalizar reacções de escurecimento também facilitadas pelo maior contacto com o oxigénio do ar (BABBITT, 1986).

O manuseamento e a conservação do pescado quer a bordo quer em terra têm de ser cuidados pois as enzimas e bactérias bem como os compostos de degradação são facilmente incorporados na massa muscular, podendo dar lugar a alterações significativas nas propriedades funcionais.

A textura, suculência, cor e o aroma das polpas podem ser melhoradas através da optimização das condições de preparação para cada espécie, da incorporação de aditivos ou da adição de ingredientes adequados.

Estes produtos são quase sempre matérias primas intermédias pelo que a sua estabilidade em congelado determina a qualidade do produto final (REGENSTEIN, 1986). Vários autores tem-se dedicado a estudar as alterações em congelado, sabendo-se hoje que estas se manifestam fundamentalmente por modificações na textura e na capacidade de retenção da água no caso de espécies magras, enquanto que nas polpas preparadas a partir de espécies gordas o aparecimento de sabores desagradáveis e o escurecimento da cor são os aspectos negativos mais notórios (Quadro 1).

Pelo facto de se tratar de um material moldável ao qual é fácil adicionar aditivos, ingredientes ou saborizantes, as polpas têm uma vasta gama de aplicações quer como matéria prima quer como principal ingrediente na confecção de produtos prontos a cozinhar ou pré-cozinhados, sendo, no entanto, a principal utilização na preparação de surimi.

3. SURIMI

Este produto, cujo volume de produção atinge actualmente a nível mundial mais de 500000 toneladas por ano, é constituído basicamente por proteínas miofibrilares estabilizadas com crioprotectores (Quadro 1). Em regra, não apresenta cheiro nem sabor, tem cor branca ou muito clara e boas características funcionais, em particular elevada capacidade gelificante.

As espécies mais utilizadas são as que se encontram disponíveis em maior quantidade e a um preço razoável e cujas proteínas apresentam boas propriedades gelificantes, destacando-se o escamudo do Alaska (*Theragra chalcogramma*), a pescada do Pacífico norte (*Merluccius spp.*), a pescada austral (*Merluccius polylepis*) e o verdinho austral

QUADRO I. Caracterização sumária de polpas de pescado e surimi

	Polpa	Surimi
Proteínas Totais (%)	15-20*	12-17**
Miofibrilares (%)	70-75	100
Sarcoplásmicas (%)	20-25	≈ 0
Estroma (%)	3	≈ 0
Azoto não proteico (%)	0,5-1,5	≈ 0
Líquidos (%)	0,5-30	≈ 0
Açúcares (%)	< 1	8
Polifosfatos (%)	≈ 0	0,2
Água (%)	60-80*	75-80**
Comportamento em congelado	Modificações profundas nos lípidos e nas proteínas	Boa estabilidade

* Depende da espécie e da época do ano.

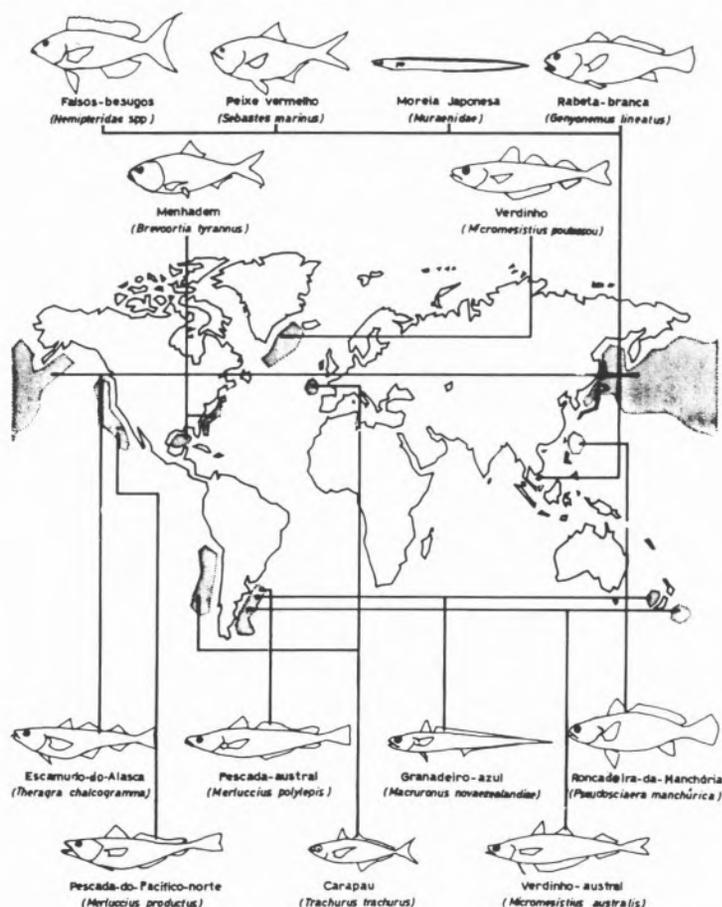
** Depende do processo de fabrico

(*Micromesistius australis*). No entanto, dada a progressiva diminuição dos stocks destas espécies e o sucesso que o surimi tem registado, começaram a ser também utilizadas espécies pelágicas, nomeadamente menhadem (*Brevortia tyrannus*), carapau (*Trachurus trachurus*), cavala (*Scomber japonicus*) e sardinha do Pacífico (*Sardinops melanosticta*), bem como de aquacultura entre as quais se salienta a tilápia (*Tilapia spp.*). Na Figura 1 indica-se a localização geográfica das espécies mais utilizadas nos últimos anos no fabrico de surimi

A qualidade intrínseca da espécie afecta as características do surimi, aliás como acontece com outros produtos, sendo de salientar que o pescado capturado durante e após a desova produz em regra surimi de qualidade inferior.

O peixe destinado à preparação de surimi deve ser cuidadosamente manuseado e conservado a bordo a fim de evitar perdas de frescura que podem afectar de modo determinante a qualidade do

Fig. 1 - Localização geográfica de algumas das principais espécies utilizadas na preparação de surimi.



surimi. Assim, é conveniente conservá-lo desde a captura até ao processamento a temperaturas próximas dos 0° C, recorrendo ao uso de gelo ou à água do mar refrigerada.

A lavagem do pescado após descabeçamento e viscerado é essencial no sentido de impedir a actividade proteolítica das enzimas digestivas, a qual poderá contribuir para diminuir a qualidade do produto final. No caso dos gadídeos é aconselhada a filetagem antes da separação mecânica com o objectivo de remover a espinha central junto da qual permanecem sempre vestígios de enzimas, em particular a responsável pela demetilação do óxido de trimetilamina que vai decompor o óxido de trimetilamina em dimetilamina e formaldeído, sendo este último composto considerado responsável pela desnaturação das proteínas durante a armazenagem em congelado.

Na produção do surimi consideram-se normalmente 3 fases: preparação da polpa, lavagem e refinação e, por último, a incorporação de crioprotectores e eventualmente outros aditivos, como se ilustra na Figura 2.

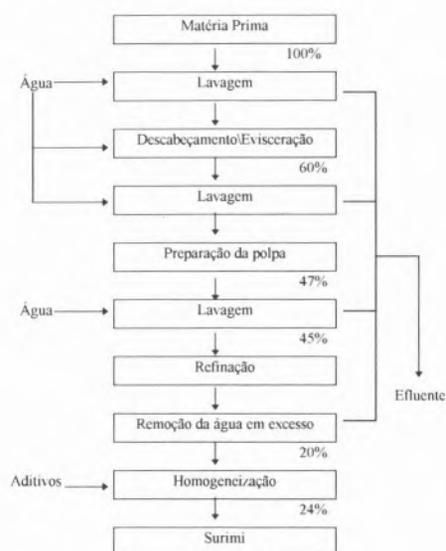


Fig. 2 - Diagrama geral de preparação de surimi.

As polpas obtidas por separação mecânica são lavadas duas a seis vezes, por períodos de 5 a 10 minutos, em água arrefecida, utilizando relações polpa/água entre 3 e 6. Após cada lavagem intermédia a água em excesso é removida recorrendo a uma prensa e por último a uma centrífuga tipo decanter.

As características da água de lavagem são determinantes para a qualidade do produto final. Assim, a força iónica

deve estar compreendida entre 0,005 e 0,1 e a presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} em concentrações elevadas pode não só tornar a polpa mais sensível a variações de temperatura como também contribuir para acelerar a desnaturação da actomiosina durante a armazenagem em congelado.

O pH da água de lavagem, por seu lado, influencia a capacidade de ligação da água que por sua vez afecta as características de gelificação do produto final. Geralmente considera-se que valores próximos de 6,5 são os mais indicados para espécies magras e no caso das espécies gordas aconselha-se a utilização de bicarbonato de sódio (0,2 a 0,3%) na primeira lavagem cujo principal papel segundo Suzuki & Watabe (1986) é neutralizar o pH intracelular e prevenir a sua descida durante a operação de lavagem. Quando o pH desce a valores inferiores a 6,0 a capacidade de gelificação diminui acentuadamente pelo facto da actomiosina se desnaturar muito rapidamente durante a armazenagem em congelado. Frequentemente adiciona-se NaCl (0,15-0,25% w/v) na última lavagem com o objectivo de facilitar a remoção da água em excesso.

Recentemente têm sido propostos processos para as espécies gordas, baseados na utilização de ultrasons (TAKAI *et al.*, 1984) e CO_2 supercrítico (LANIER, 1985; ENDO *et al.*, 1989) com o objectivo de eliminar mais facilmente os lípidos e o cheiro durante a operação de lavagem, contudo a desnaturação proteica que resulta de tais processos, torna-os para já impraticáveis. Com o mesmo propósito vários autores (KATOH *et al.*, 1989; NONAKA *et al.*, 1989 e NISHIOKA *et al.*, 1990) propuseram no final da década de 80 a utilização de moinhos coloidais ou de homogeneizadores especiais para reduzir o tamanho da partícula das polpas e assim facilitar o processo de lavagem. O tamanho da partícula pode variar entre 1 e 100 μm , de acordo com o tipo de equipamento. É igualmente aconselhado que a polpa seja micronizada e lavada no sentido de reduzir a oxidação dos lípidos e facilitar a sua separação. A remoção do excesso de água neste caso deve ser feita recorrendo a centrífugas tipo decanter, operando entre 400 e 2500 g, que também facilitam a remoção dos lípidos (Fig. 3).

A terceira fase do processo, adição de crioprotectores e eventualmente outros aditivos e ingredientes, é efectua-

QUADRO II. Alguns dos compostos mais frequentes referenciados como crioprotectores

Açúcares:	Sorbitol, glucose, galactose, lactose, sacarose, maltose e frutose
Aminoácidos:	Ácido aspártico, ácido glutâmico, cisteína e glutatona
Ácidos carboxílicos:	Malónico, maleico, glutárico, láctico, tartárico, cítrico e α -amino-butírico

da logo após a lavagem e refinação da polpa com o objectivo de minimizar a desnaturação das proteínas miofibrilares durante a armazenagem em congelado e prevenir a oxidação dos lípidos. Como antioxidantes são frequentemente referenciados o butil-hidroxianisol e o butil-hidroxitolueno bem como alguns tocoferóis enquanto que os polifosfatos, hidratos de carbono, aminoácidos e ácidos carboxílicos são os crioprotectores mais aconselhados (Quadro 2). De entre estes, os mais vulgarmente utilizados são o sorbitol (4%), a sacarose (4%) e os polifosfatos de sódio (0,15%). Estes últimos por si só não têm um efeito crioprotector, contudo, o efeito daqueles açúcares é mais acentuado na sua presença. Por vezes evita-se a adição da sacarose pelo sabor que confere e por provocar o aparecimento de uma coloração acastanhada durante a armazenagem em congelado. Alguns autores sugerem que para a estabilização de surimi de espécies gordas é mais eficaz utilizar 3% de clara de ovo, 5% de sorbitol e 0,2% de polifosfatos de sódio (NISHIOKA *et al.*, 1990).

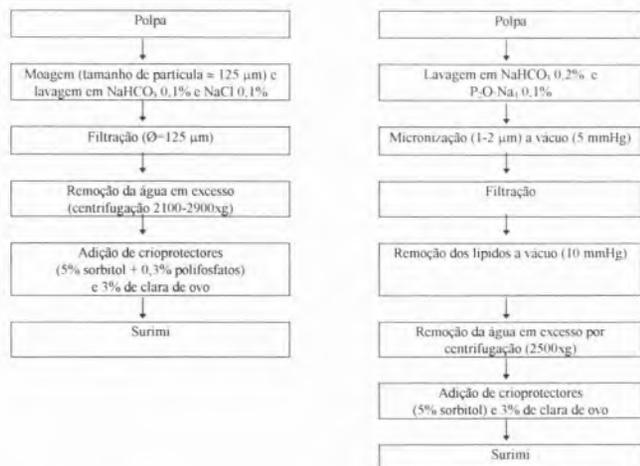


Fig. 3 - Diagramas de preparação de surimi a partir de espécies gordas.

O principal interesse do surimi decorre das suas propriedades gelificantes. Assim, as proteínas miofibrilares do pescado têm uma maior capacidade de gelificação do que as das aves e mamíferos e por outro lado espécies de água

doce e de águas quentes têm geralmente capacidade de gelificação inferior às de águas frias.

Na formação destes geles as miofibrilas são dissociadas em actina F e miosina, a que se segue uma repolimerização. A solubilização é efectuada através da adição de sal ao surimi (2 a 3%) e posterior homogeneização feita a vácuo a cerca de 4^o C para evitar a desnaturação da actomiosina, pois se tal acontecer não haverá formação de gel. A presença de proteínas sarcoplásmicas ou lípidos bem como armazenagens deficientes no estado congelado podem também contribuir para a diminuição da capacidade de gelificação.

Os geles designados normalmente como "geles tipo Kamaboko" podem ser obtidos por aquecimento directo à temperatura de 90^o C ou após "setting" a temperaturas inferiores a 40^o C o qual assegura a progressão entre a matriz sol-gel e a matriz proteica gelificada final. Normalmente o "setting" melhora a elasticidade porque facilita a reordenação das proteínas e o estabelecimento de interações hidrofóbicas entre as cadeias

proteicas.

Frequentemente observa-se que no caso de espécies pelágicas o "setting" é uma fase importante porque caso contrário poderá ocorrer uma coagulação proteica que confere ao gel uma textura quebradiça. Ainda nestas espécies é também frequente o "modori", que consiste na destruição irreversível da estru-

tura do gel. Tem havido alguma especulação sobre a explicação deste fenómeno, assim, segundo alguns autores, é devido à presença de proteases alcalinas designadas como proteases indutoras do "modori" enquanto que segundo outros se deve a uma maior instabilidade das cadeias pesadas da miosina, instabilidade esta que é mais acentuada quando o "setting" tem lugar a temperaturas próximas de 60 °C (KINOSHITA *et al.*, 1990). Ainda de acordo com estes autores a adição de 3% de clara de ovo pode reduzir drasticamente a acção destas proteases. No sentido de alterar as características do gel final é prática comum adicionar ingredientes na altura da sua preparação. Os amidos de diferentes origens, os carragenatos (em particular o iota), a clara de ovo e as proteínas de origem vegetal têm sido os mais referenciados.

4. APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS E RESTOS

Nas diversas tecnologias de processamento de pescado e no processo de produção do surimi resultam diversos tipos de desperdícios. Estes são principalmente constituídos por cabeças, vísceras, pele e espinhas resultantes das operações de descabeçamento, evisceração e preparação da polpa e por compostos solúveis na água e lípidos provenientes da lavagem e refinação da polpa.

Os primeiros, que podem atingir cerca de 40% do peso total do pescado, são normalmente encaminhados para a produção de farinha de peixe. No entanto, este material é já hoje utilizado em diversos países para a extracção de biomoléculas, tais como enzimas e colagénio, e na preparação de concentrados proteicos. As enzimas podem ser utilizadas na indústria de lacticínios como substituto de coalho, na produção de produtos fermentados de pescado e peptonas, tendo estas últimas se revelado particularmente adequadas como meio de cultura de estirpes bacterianas com várias aplicações em biotecnologia. O colagénio, por seu lado, encontra aplicações quer na indústria alimentar quer em cosmética (GILDBERG *et al.*, 1989 e GUERARD, 1978).

De entre os compostos solúveis na água de lavagem destacam-se as proteínas sarcoplásmicas cuja recuperação tem vindo a ser ensaiada por electrocoa-

QUADRO III. Recuperação e utilizações dos subprodutos da preparação do surimi

Moléculas	Fonte	Aplicações
Lipoxigenase	Brânquias e pele	Potenciais aromatizantes
Leucina amino peptidase	Visceras	Fármacos
Colagenase e elastase	Visceras	Despelagem de lulas
Elastina e colagénio	Pele	Cosmética
Péptidos e hidrolisados proteicos	Visceras	Substitutos de péptidos, Substratos para fermentação
Pepsina, tripsina e quimotripsina	Visceras	Indústria de lacticínios
DNA, nucleósidos e hormonas organometálicas de crescimento	Gónadas masculinas e músculo	Fármacos
Insulina	Visceras	Fármacos

gulação, precipitação e ultrafiltração a fim de permitir a reutilização das águas de lavagem e diminuir a carga poluente dos efluentes. A recuperação destas proteínas foi também estudada, recorrendo à reacção de plasteína com a qual se obtiveram rendimentos que rondavam os 67,5% da proteína solúvel (OOSHIRO *et al.*, 1981). Os produtos obtidos apresentam, em regra, razoável capacidade gelificante, um elevado teor proteico e boa digestibilidade.

Os lípidos libertados durante a lavagem são outra importante fracção devido à sua composição em ácidos gordos polinsaturados de considerável valor terapêutico. A sua separação pode ser conseguida por centrifugação ou recorrendo a fluidos supercríticos ou quase-críticos. O interesse farmacológico e o elevado valor comercial destes produtos justifica a sua recuperação dado que pode contribuir para uma maior rentabilização do processo.

No quadro 3 apresenta-se um resumo dos produtos derivados que apresentam já potenciais aplicações industriais.

Convém, no entanto referir, que muitos dos compostos extraíveis têm utilizações muito limitadas devido aos altos custos de purificação, baixos rendimentos e uma influência notória das variações sazonais registadas nos recursos marinhos.

* Instituto Português de Investigação Marítima
Av. de Brasília, 1400 LISBOA

REFERÊNCIAS

J. K. Babbitt, *Food Technol.* **40** (1986) 97.
Y. Endo, K. Fujimoto, *Bul. Jap. Soc. Sci. Fish.* **36** (1989) 563.

A. Gildberg, I. Batista, E. Strom, *Biot. App. Biochem.* **11** (1989) 413.

F. Guerard, *Trav. Inst. Pêches Marit.* **49** (1978) 199.

N. Katoh, A. Hashimoto, N. Nakagawa, K. Amano, *Bul. Jap. Soc. Sci. Fish.* **55** (1989) 507.

M. Kinoshita, H. Toyohara, Y. Shimizu, *Proceedings of Chilling and Freezing of New Fish Products*, TRS, 1990.

T. Lanier, *Proceedings of the International Symposium on Seafood Including Surimi*, 1985.

F. Nishioka, T. Tokumaga, S. Fujiwara, S. Yoshiora, *Proceedings of Chilling and Freezing of New Fish Products*, TRS, 1990.

M. Nonaka, F. Hirata, H. Saeki, Y. Sasamoto, *Bul. Jap. Soc. Sci. Fish.* **55** (1989) 1575.

Z. Ooshiro, M. Perez Won, S. Nakagawa, T. Itakura, S. Hayashi, *Memoirs of Faculty of Fisheries Kagoshima University* **30** (1981) 369.

J. M. Regenstien, *Food Technol.* **40** (1986) 101.

T. Suzuki, S. Watabe, *Food Rev. Int.* **2** (1986) 271.

R. Takai, H. Watanabe, S. Mizusawa, H. Hasegawa, *Bul. Jap. Soc. Sci. Fish.* **44** (1984) 1363.

Flor do Cardo versus Quimosina no Fabrico de Queijos Artesanais

EUCLIDES PIRES*, CARLOS FARO*, ISABEL MACEDO*, CRISTINA ESTEVES*, JOSÉ MORGADO*, PAULA VERÍSSIMO*, DIAS PEREIRA**, DAVID GOMES**

Neste trabalho as enzimas coagulantes existentes nas flores dos cardos *Cynara cardunculus* L. e *Cynara humilis* L. foram caracterizadas em termos de especificidade e de parâmetros cinéticos. Os resultados obtidos mostraram que a *Cynara cardunculus* L. contém duas proteases, uma semelhante à quimosina e outra semelhante à pepsina, enquanto que a *Cynara humilis* L. contém apenas o componente semelhante à quimosina. Os baixos rendimentos e os sabores amargos referidos por Sá e Barbosa em queijo de vaca fabricados com a flor do cardo são, em parte, explicados neste trabalho por análise da actuação das enzimas daquela flor sobre as caseínas bovinas isoladas. A hipótese da preparação de coalhos com características específicas para um dado tipo de queijo por mistura de extractos das flores dos dois tipos de cardos é avançada.

A DESTABILIZAÇÃO DAS MICELAS DE CASEÍNA: PRIMEIRO PASSO NO FABRICO DO QUEIJO

O fabrico do queijo inicia-se por um processo de destabilização das micelas de caseína a que se segue a formação de uma rede proteica. O soro é então removido desta estrutura, em parte por um processo de contracção espontânea (sinérese) e por pressão exterior. No final desta fase o queijo apresenta já uma concentração de proteína 4-5 vezes superior à do leite.

De acordo com o modelo mais aceite, as micelas de caseína são constituídas por submicelas esféricas, com massa de 5×10^6 Da, ligadas entre si por pontes de fosfato de cálcio coloidal (Fig. 1A). Na parte central das submicelas encontram-se as caseínas α_{S1} , α_{S2} e β associadas por interações hidrofóbicas. A k-caseína dispõe-se à superfície das micelas com o segmento terminal amínico, mais hidrófobo, interagindo com a parte central da submicela e o segmento do C-terminal, mais hidrófilo, interagindo com o meio aquoso circundante. As submicelas com menor quantidade de k-caseína ocupam posições mais internas na micela enquanto que as com maior quantidade de k-caseína se situam na periferia (Fig. 1B). Para a estabilização desta estrutura contribuem a carga de superfície (potencial Zeta de -15 a -20 mV) o efeito estérico da protuberância do segmento hidrófilo da k-caseína, a presença de resíduos glicosilados e a hidratação.

A destabilização das micelas pode ser promovida por factores físico-químicos (abaixamento do pH e aumento da temperatura) ou por enzimas (proteases). O processo enzimático é, no entanto, o mais utilizado na primeira fase do fabrico do queijo. Neste processo a ligação Phe105-Met106 da k-caseína é hidrolisada o que leva à libertação da parte mais hidrófila da k-caseína. A remoção deste segmento facilita a interacção e consequente agregação das micelas.

Uma boa enzima para o fabrico do queijo caracteriza-se por um alto poder coagulante e uma baixa actividade de proteólise geral; isto é a enzima deverá atacar rapidamente a ligação Phe105-Met106 da k-caseína mas ter pouca actividade proteolítica em relação às outras caseínas. De facto uma proteólise excessiva das caseínas conduz a um baixo rendimento e ou ao aparecimento de sabores amargos.

O coagulante universalmente utilizado no fabrico do queijo é obtido a partir de extractos do quarto compartimento do estômago de ruminantes jovens (coallheira) e contém essencialmente quimosina e alguma pepsina. Neste trabalho compara-se as enzimas existentes nas flores de duas espécies de cardo, tradicionalmente utilizadas em Portugal na manufactura de queijos artesanais, com as enzimas existentes nos extractos de estômago de ruminantes jovens.

OBSERVAÇÕES DE VIEIRA DE SÁ E MANUELA BARBOSA SOBRE A UTILIZAÇÃO GENERALIZADA DOS EXTRACTOS DA FLOR DO CARDO NO FABRICO DO QUEIJO

Em 1972, num trabalho que se considera uma referência obrigatória nesta área, Sá e Barbosa estudaram a proteólise geral e as propriedades reológicas de queijos produzidos com extractos da flor do cardo e diferentes tipos de leite. Neste trabalho os autores mostraram que os extractos de cardo tinham, no que se refere a leite de vaca, uma actividade proteolítica geral mais elevada o que determinava um rendimento mais baixo, além disso, notaram o aparecimento de sabores amargos. Apesar destes inconvenientes, os autores concluíram que os extractos de cardo produzem excelentes queijos de ovelha e podem ser satisfatoriamente utilizados como substitutos de coalhos animais no fabrico de queijo de vaca de pasta mole. Naquele trabalho os autores avançaram ainda a hipótese de que a protease da flor do cardo hidrolizaria a k-caseína em posição diferente das outras enzimas coa-

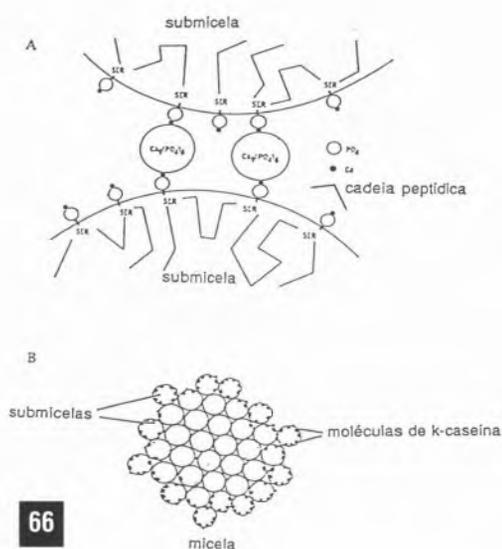


Fig. 1 — Representação esquemática das micelas da caseína. A — Aspecto molecular da ligação entre as submicelas. B — Localização periférica da K-caseína (adaptado de Schmidt, 1982)

gulantes. Na sequência destas observações e com vista à identificação dos locais das caseínas susceptíveis à clivagem pela protease da flor do cardo, iniciamos um estudo sistemático da acção desta protease sobre as caseínas isoladas de leite de vaca. Na fase subsequente que se encontra em curso no nosso laboratório, este estudo foi estendido às caseínas isoladas de leite de ovelha e às caseínas nos leites intactos de vaca e ovelha.

ACÇÃO DAS PROTEASES DA FLOR DO CARDO SOBRE AS CASEÍNAS BOVINAS κ , α_s1 e α_s2 e β

Amostras de caseínas bovinas isoladas e purificadas foram incubadas a pH 6,2-6,4 com extractos da flor do cardo preparados conforme o descrito por Faro (1991). Os produtos de digestão obtidos foram separados por HPLC, a sequência dos terminais amínicos determinada e os peptídeos identificados por comparação das sequências com as estruturas primárias das caseínas. Para o caso da κ -caseína concluiu-se que a ligação clivada é a Phe105-Met106, tal como sucede para o caso das outras enzimas coagulantes (Faro et al., 1992, Macedo et al., 1993). Estudos da cinética da hidrólise desta ligação mostram que o coeficiente proteolítico da enzima é da mesma ordem de grandeza mas que o K_m é mais baixo do que o determinado para outras enzimas coagulantes. Em conclusão poderá dizer-se que as diferenças obtidas nos queijos preparados com esta enzima em relação a outras enzimas, não

estão relacionadas com a acção sobre a κ -caseína.

No que se refere às caseínas α_s1 , α_s2 e β a situação é bastante diferente. Efectivamente, a flor do cardo mostrou-se capaz de clivar mais ligações nestas caseínas do que enzimas coagulantes comuns, Fig.2 (Morgado 1990) e Tabela I (Macedo, 1993).

Os resultados obtidos por Morgado (1990) e Macedo (1993) permitem avançar algumas explicações para o aparecimento de sabores amargos e baixos rendimentos referidos por Sá e Barbosa (1972) em queijos de vaca produzidos com a protease da flor do cardo. De facto, os sabores amargos em queijos são atribuídos em parte a peptídeos hidrofóbicos de pequena dimensão (Q superior a 1400 cal/mole e $MM < 6000$ Da) em geral provenientes da β -caseína. Os dados apresentados na Fig.2 e na Tabela I mostram que a protease da flor do cardo, para além de atacar a β -caseína, actua sobre a região volumosa e hidrofóbica, Ala163-Val167 da α_s1 caseína hidrolizando todas as ligações peptídicas deste segmento produzindo peptídeos potencialmente amargos. Por sua vez a α_s2 caseína, normalmente considerada resistente ao ataque por proteases ácidas, é também hidrolizada pela protease da flor do cardo com produção de um peptídeo amargo. Curiosamente este peptídeo tem características comuns a neuropeptídeos com actividade opioide. Finalmente, também a β -caseína, é mais atacada pela protease da flor do cardo do que pela quimosina na região Ala189-Tyr193 com a produção de vários peptídeos, quatro dos quais potencialmente amargos.

No que se refere ao rendimento, este é necessariamente afectado pelo ata-

TABELA I. COMPARAÇÃO DAS LIGAÇÕES HIDROLIZADAS PELA QUIMOSINA E PELA PROTEASE DA FLOR DO CARDO NAS CASEÍNAS BOVINAS ISOLADAS.

Caseínas / Enzimas	α_s1	α_s2	β
Quimosina	Phe23-Phe24		Ala189-Tyr190 Leu192-Tyr193
Protease da flor do cardo	Phe23-Phe24 Phe145-Tyr146 Leu149-Phe150 Phe153-Tyr154 Leu156-Asp157 Ala163-Trp164 Trp164-Tyr165 Tyr165-Tyr166 Tyr166-Val167	Phe88-Tyr89 Tyr95-Leu96	Leu127Thr128 Leu165Ser166 Ala189-Phe190 Phe190Leu191 Leu191Leu192 Leu192-Tyr193

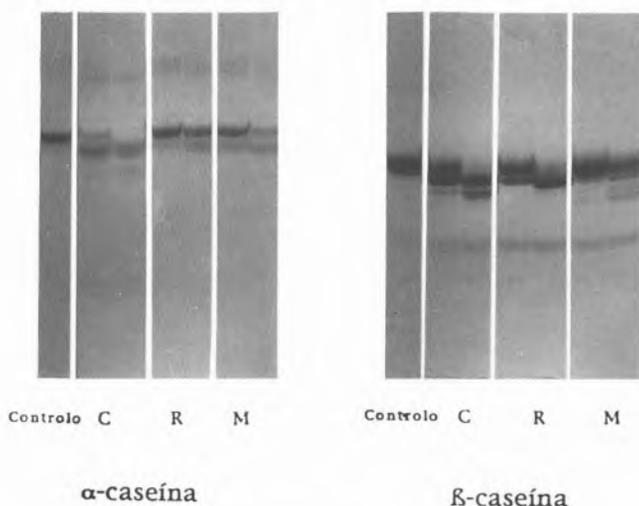
que mais extensivo às caseínas α_s1 , α_s2 e β pela protease da flor do cardo, produzindo-se eventualmente peptídeos que são arrastados com o soro durante a sinérese e prensagem do queijo. Em particular a remoção de parte do segmento do terminal carboxílico da β -caseína terá efeitos adversos na formação do coágulo e na sinérese uma vez que aquele segmento parece desempenhar um papel importante na estabilização dos polímeros que a β -caseína forma com a α_s1 -caseína.

Os resultados acima referidos indicam à partida que a protease da flor do cardo ataca com maior facilidade regiões volumosas e hidrofóbicas das caseínas isoladas do que a quimosina. Deve no entanto chamar-se a atenção para que actuação no leite intacto pode não ter necessariamente a mesma extensão já que a associação das caseínas em micelas poderá tornar inacessíveis ao ataque algumas daquelas regiões.

CONTÉUDO QUALITATIVO DAS PROTEASES DOS CARDOS MAIS UTILIZADOS NO FABRICO DO QUEIJO

No fabrico dos queijos artesanais utilizam-se com mais frequência duas espécies distintas de cardos — *Cynara cardunculus* L. e *Cynara humilis* L.. A *Cynara cardunculus* L., que apresenta um porte maior, existe em menor abundância, estando cada vez mais restringi-

Fig. 2 – Comparação da hidrólise das caseínas α e β pela protease de *Mucor miehei* (M-digestão de 10 e 45 min.)



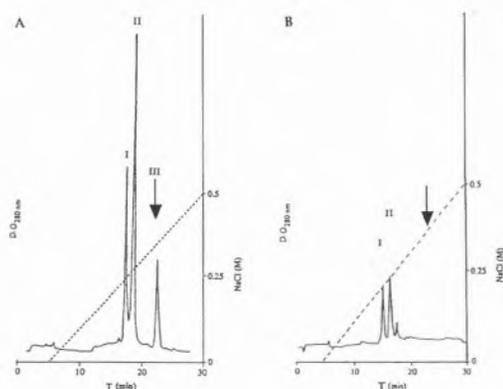


Figura 3 — Cromatografia em Mono Q das proteases de: A - *Cynara cardunculus* L. B - *Cynara humilis* L.

da a zonas onde lhe é dedicado algum cuidado. A *Cynara humilis* L., por seu lado, tem um porte menor e cresce espontânea e abundantemente na Zona Centro e no Alentejo. Tradicionalmente na Beira Alta, considera-se a *Cynara cardunculus* L como o cardo ideal para o fabrico do queijo da Serra, sendo mesmo cultivado por alguns produtores. Análise da flor do cardo vendida em estabelecimentos da Guarda revelou no entanto que uma boa parte da flor do cardo ali vendida é de *Cynara humilis* L., proveniente do Alentejo.

Isolamento e purificação das proteases das flores de *Cynara cardunculus* L e de *Cynara humilis* L., mostrou que o conteúdo qualitativo das enzimas presentes nestas duas espécies é diferente (Fig. 3). Face a este resultado passou-se à caracterização destas formas em termos de especificidade e de parâmetros cinéticos. A especificidade das formas isoladas foi investigada usando a cadeia β oxidase da insulina (Verissimo, 1994). Para o efeito, cada forma foi incubada com o substrato a pH 3 por 3 horas. Os fragmentos da insulina obtidos foram separados por RP-HPLC e a sequência do terminal amínico determinada por sequenciação automática. Os resultados obtidos mostram que as formas indicadas com I e II hidrolizam as ligações Leu15-Tyr16, Leu17-Val18 e Phe25-Tyr26. Por sua vez a forma III hidroliza as ligações Glu13-Ala14, Ala14-Leu15, Leu15-Tyr16, Leu17-Val18, Phe24-Phe25 e Phe25-Tyr26. Os parâmetros cinéticos K_m , K_{cat} e K_m/K_{cat} foram também investigados utilizando como substrato o peptído cromofórico Leu-Ser-Phe(NO₂)-N eu-Ala-Leu-OME (Tabela II). Como conclusão deste

TABELA II. COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DAS PROTEASES DE *CYNARA CARDUNCULUS* L. COM OS DA PEPSINA E QUIMOSINA BOVINA

Enzimas	K_m (mM ⁻¹)	K_{cat} (s ⁻¹)	K_{cat}/K_m (mM ⁻¹ /s ⁻¹)
Cardosina A	1.08	23.6	21.87
Quimosina	0.98	25.1	25.6
Cardosina B	0.08	85.5	1057
Pepsina	0.03	54	1640

estudo pode dizer-se que, em termos de especificidade e de parâmetros cinéticos as formas I e II são semelhantes entre si e semelhantes à quimosina e que a forma III é semelhante à pepsina. Pode ainda concluir-se que a *Cynara cardunculus* L. possui uma componente semelhante à quimosina e outra semelhante à pepsina enquanto que a *Cynara humilis* L. contém apenas um componente semelhante à quimosina.

A designação vulgar para estas proteases, proposta e aceite pela maioria dos cientistas presentes no 5º Congresso Internacional das Proteases Aspárticas realizado em Setembro de 1993 no Japão, foi a de Cardosin (do radical cardo + sin) (Faro et al. 1993).

IMPLICAÇÕES DO TIPO DE CARDO UTILIZADO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E ORGANOLÉPTICAS DO QUEIJO

A presença de um componente proteolítico adicional com especificidade diferente em *Cynara cardunculus* L. levanta a questão de qual o efeito deste componente nas propriedades reológicas e organolépticas dos queijos preparados com este cardo em comparação com os preparados com *Cynara humilis* L..

Um estudo ainda muito preliminar feito com leite de ovelha (Esteves 1994) aponta para a diminuição da dureza e da adesividade, medidas nas fases iniciais, dos queijos produzidos com *Cynara cardunculus* L. (Tabela III).

O trabalho descrito nesta comunicação, para além de esclarecer alguns aspectos físico-químicos da actuação da

protease da flor do cardo, chama a atenção, pela primeira vez, para as diferenças qualitativas no conteúdo das proteases presentes nas flores dos cardos mais vulgarmente utilizadas no fabrico de queijos artesanais. Tal como já se faz na preparação industrial de coalhos animais, onde se doseiam as proporções de quimosina e pepsina, também no caso do cardo, a mistura de extractos de flores das duas espécies de cardo parece ser um caminho a seguir para a obtenção de coalhos com proporções dos dois componentes adequadas ao tipo de queijo em vista.

* Departamento de Bioquímica da Universidade de Coimbra

* Escola Superior Agrária de Coimbra

REFERÊNCIAS

- C. L. Esteves, *Tese de Mestrado* (em preparação).
- C. J. Faro, *Tese de Doutoramento*, Universidade de Coimbra. Coimbra, Portugal, 1991.
- C. J. Faro, *Biotechnol. Lett.* **14** (1992) 841.
- I. Macedo, *Tese de Doutoramento*, Universidade de Coimbra. Coimbra, Portugal, 1994.
- I. Macedo, *J. Agric. Food Chem.* **41** (1993) 1537.
- J. Morgado, *Tese de Mestrado*, Universidade de Coimbra. Coimbra, Portugal, 1991.
- V. Sá, M. Barbosa, *J. Dairy Res.* **39** (1972) 335.
- D. Schmidt, (Fox, PF ed., *Eis. Appl. Sci. Publ.* New York, vol. 1, 61), *Developments in Dairy Chemistry*, 1982.
- P. Verissimo, *Tese de Doutoramento* (em preparação)

TABELA III. PARÂMETROS TEXTURAIIS DE COALHADAS PRODUZIDAS POR *CYNARA CARDUNCULUS* L. E POR *CYNARA HUMILIS* L.

	Dureza (10 ⁻³ N)	Adesividade (10 ⁻¹ M ²)
<i>C. cardunculus</i>	107,8	0,4
<i>C. humilis</i>	166,6	0,6

CIÊNCIAS FÍSICO-QUÍMICAS

Manuais para o ano lectivo 94/95



LUCINDA MENDONÇA
MARTA RAMALHO



10º

TERESA SÁ

NOVOS PROGRAMAS



ALDA PEREIRA
CONCEIÇÃO GONÇALVES



10º

FILOMENA CAMÕES
ALDA PEREIRA

**TODOS EM
FORMATO GRANDE!
TODOS A CORES
E PROFUSAMENTE
ILUSTRADOS!**



Texto Editora

O Alquimista



Pormenor de "O Alquimista", de David Téniers (séc. XVII)

Aurélio Augurelo, poeta não de ínfimo nome, ofereceu a este Romano Pontífice [Leão X] um livrinho em verso, em que tratava da Crisopeia, ou Arte aurifatória, que promete e ensina a tirar ouro dos outros metais, por via de operações químicas. O papa, que não ignorava os embustes dos professores de tal Arte, lhe mandou dar uma bolsa vazia, dizendo: *Se é verdade o que promete, basta que lhe dêmos onde guarde o ouro.*

Os nomes ou elogios que os químicos dão à Pedra Crisopeia, ou filosofal (que é o mais abstruso mistério de sua Arte, em cujo alcance suam todos eles há muitos séculos), verdadeiramente são magníficos e excitadores de grandes esperanças. Chamam-lhe Céu, Mistério, Crisoperma ou Semente de Ouro, Terra Bendita, Água de Vida, Água Seca, Árvore da Vida, Selo de Salomão, Fogo da Natureza, Leite de Virgem, Mercúrio dos Filósofos, Dragão Águia, Medicamento de todas as Enfermidades, Copo de Pândora, Terra de Promissão, Sagrada Obra da Terra e outros semelhantes. Não são menos arrogantes e especiosos os títulos que põem nos seus livros os autores que desta matéria escrevem. Aqui vereis o *Aureum saeculum redivivum* de Henrique Madatano, e a *Demonstratio Naturae* de Mehung; acolá o *Summarium Philosophicum* de Nicolau Flamel; e o

Bezerra de Ouro, que o mundo adora, e ora de João Frederico Helvécio: e La Fontaine des amoureux de Science: A fonte dos amantes da Ciência, que compôs João de la Fontaine, ano 1413.

(...)

A matéria desta Pedra filosofal, convêm os mais doutos que é enxofre e azogue; mas outros, não há coisa vil e imunda que lhe não metam: escória de ferro, cabelos, sapos, cascas de ovos, sangue humano e até o menstro fêmeo. Se os efeitos são verdadeiros, ou não, é questão assaz debatida entre os doutores, porque uns afirmam confiadamente que sai ouro, ainda mais perfeito que o natural; e o referido poeta Aurélio Augurelo diz ser tanta a virtude da dita Pedra que

*Ipsi ut tenui projecto parte per undas,
Æquoris argentum si vinum tum foret æquor,
Omne vel immensum verti mare posset in aurum:*

A parte dela mínima, lançada
No mar, se só azogue o mar tivera
Em ouro o mar imenso convertera.

Outros negam, e têm para si que todas as relações e experiências que há pela parte contrária são embustes de químicos ou ilusões da Mágica demoníaca; e eles mesmos, encontrando-se nos preceitos da Arte, se desonram com nomes afrontosos e descobrem as suas trapaças. E

Paracelso, que é um deles, não duvidou escrever que por esta causa tinham sido enforcados só dos seus discípulos vinte e um.

Outros, finalmente, tomam pelo caminho do meio, como mais prudential, e sentem que é possível, por força da Arte, a dita Crisopeia e sua virtude de transmutar os outros metais em ouro, porém que este ouro é espúrio e análogo, e a experiência mostra não ter todas as qualidades do natural.

De que a este ouro faltam muitas qualidades do natural, sustenta o sapientíssimo padre Atanásio Kirker, que foi um dos mais curiosos e aplicados indagadores da natureza que conheceu o século passado, o qual afirma, e prova, que esta tal pedra filosofal é um mero embuste, e que o que os antigos chamaram assim não é o que os alquimistas agora pretendem; mas concede que se pode fazer ouro adúlterino, o qual provado muitas vezes no fogo, descobre enfim sua falsidade.

(...)

E, se o ouro que fazem os verdadeiros alquimistas, levados do amor da ciência, ainda assim não é verdadeiro, qual será o que fazem os demais embusteiros, levados da avareza? A turba destes é inumerável, dos quais dizem discretamente Caetano, que o seu ouro pára em fumo, e Pineda, que: *Hoc non est aurum coquere, sed decoquere*; e ordinariamente dão em ladrões e falsificadores de moeda, e invocadores e pactários do demônio, para que os ajude na obra que eles tanto desejam e nunca alcançam. Mas até o mesmo demônio faz escárnio deles, de que traz um gracioso caso Bodino, que refere como a uns alquimistas franceses

Grande torrão de ouro nativo (Brasil, 1732)
com 20,4 kg (Palácio Nacional da Ajuda, Lisboa)



lhes entornou e os borrifou o demônio com os mesmos metais derretidos que ele lhes ensinara, dando juntamente uma grande risada. E, fazendo-lhe eles queixa do agravo, que não esperavam de seu familiar, e nova instância que se dignasse de lhes ensinar a verdade, respondeu: *Travaillez; hardiment*: Trabalhai animosamente. Com que, os tornou a deixar metidos na sua ilusão. E aqui se mostra verificado que a sede insaciável dos avaros até dentro dos infernos vai gostosamente buscar ouro.

Outro caso peregrino, em que se mostra o ardil com que estes embusteiros encravam os que crêem neles, refere Gomes à Medis, e dele o citado Martin Del-Rio [jesuíta catedrático em Salamanca], cuja substância é a seguinte: Nos anos passados (diz ele) em Paris um escolar, homem de meia-idade, mui versado nas ciências, e particularmente na química, que, não obstante o embaraço dos seus negócios, folgava de a exercitar ocultamente, e o seu engenho era astutíssimo para fingir, a sua lábia mui apta para persuadir. Neste tempo, em que havia guerras entre o imperador Carlos V e el-rei Francisco, de França, a quem era mui aceito, se passou por causa de seus negócios a Lovaina, e depois deu consigo em Antuérpia, onde se meteu com quatro mercadores ricos espanhóis, porque sabia a língua destramente. E, vindo-se um dia a falar dos empregos de cada um, e dos avanços, perigos e quebras dos cabedais, ele, sorrindo-se falsamente, disse: Vós outros mesmos tendes a culpa, pois não quereis tomar pelo caminho mais breve, mais seguro e mais lucroso. Que caminho é esse? perguntaram os mercadores. Porventura (respondeu o embusteiro) não é bom o trato em que, sem pôr o meu pé fora de casa nem uma só tábuca sobre o mar, peço sem dúvida alguma a olhos vistos avanços cento por cento? Que trato é esse? (replicaram os mercadores). Vós estais zombando. Não zombo (acudiu este, fingindo-se meio colérico, para abandonar o siso com que falava) e pouco disse, em os avanços, eram de cento por cento: pois, se o engenho se aplica, bem pode dar duzentos ou trezentos por cento. Homem (dizem eles, mui atizados do desejo de ter), declarai-nos esse segredo, por vossa vida. Respondeu, levando-os pouco e pouco ao precipício que pretendia. Dai-me, vós outros, palavra de o não comunicar a pessoa viva. Sim, damos; que segredo é esse? Então, como quem descobre a misteriosa cortina de Apolo Delfico: É (disse) a celebrada, mas igual-

mente perseguida Arte aurifatória. E não quero esperar a que me argumenteis, nem oponhais dúvidas; de uma vez fecho a porta a todas, remetendo-me à experiência, que me ofereço fazer diante de vossos olhos, cada vez que quiserdes; e, conforme as quantidades, que me derdes para meter no fogo, assim vereis proporcionada a multiplicação delas. Já os mercadores estavam encravados no engano, nem lhes ocorria dúvida alguma fundamental que perdesse a oferta tão ingénua, patente e desinteressada. Ajuntaram logo entre si quinze dobrões, que foram os que ele disse que bastavam para a primeira mostra. O qual chamou logo um criado de um dos mesmos mercadores, e, metendo-lhe na mão dois reais, disse mui esperto: Vai ali a qualquer boticário, e pede a pedra *Onastro*, e, se não houver troco, deixa todos os dois reais, por não esperarmos mais, e traz depressa. E já o criado estava na porta, quando tornou a chamá-lo, dizendo: Ouve tu? Vai direito à botica defronte da porta da Sé, que ontem vi vender aí destas pedras, melhores que em qualquer parte. E é de saber que o embusteiro tinha de antemão vazado a quantidade de ouro, que determinava fundir com os quinze dobrões e feito dela uma massa em forma de pedra, pintada fortemente com tintas pegadas com fogo, a qual entregou ao boticário, concertando com ele bem pago, como determinava mandá-la buscar, e que não duvidasse vendê-la barata, porque assim convinha. E até o nome da pedra malício eu que continha irrisão dissimulada, porque *Onos* em grego quer dizer *asno*, e a partícula *Aster* entre os latinos bem se sabe que é aumentativa para a parte deterior, como se vê em *Oleaster* de *Olea*, *Mentaster* de *Menta*, etc., com que a pedra *Onastro* vinha a ser o mesmo que a pedra *Asneirão*. Trouxe, pois, o criado a dita pedra, que por ela estava esperando; fecham-se todos na oficina do alquimista mais retirada. Começa ele a lavar a pedra; e os mercadores, pegando dela, ora um ora outro, todos se admiravam; este dizia: Como é pesada para tão pequena! Aquele: Como é lustrosa, e com galantes veias! Outro respondia: O que lhe eu gabo mais é custar tão barata, mas é que lhe não conhecem as propriedades.

Entretanto a fornalha já estava acesa, e os vasos e instrumentos preparados. O alquimista, mui destro e ágil, punha e dispunha aqui e acolá as coisas necessárias, que todas vinham a ser superfluas. Pega logo dos quinze dobrões, que eram a raiz quadrada da multiplicação prometida; começa-os a morder; mete-os



Padre Manuel Bernardes (1644-1710)

debaixo do martelo, murmurando, a trechos, certas palavras, quando os ia espalmado; lança-os a fundir, juntamente com a pedra "Asneirão". Os olhos de todos estavam lá na obra não só postos mas como pregados uniformemente.

Separou o fogo as tintas da pedra e tudo o mais que se tinha misturado; e, finalmente, saiu de ouro a quantidade verdadeira, que se tinha lançado; mas, ao parecer dos mercadores, tresdobrada. Mandou logo o alquimista que dois deles fossem examiná-la ao contraste; e, achando-se ser ouro sem liga alguma, e de toda a conta, voltaram contentíssimos; e, dando aos outros as novas, tal foi a exultação de todos que parecia não caberem em si de gozo. Assim, às portas fechadas, se juramentaram logo de não revelar o mistério da pedra "Asneirão" a pessoa viva. Seguiu-se o dar as graças ao alquimista por tão sinalado benefício, e o repartir com ele do ouro que saíra, e o rogar-lhe repetisse a experiência em qualquer dos seguintes dias, entrando cada um com mil moedas e oferecendo entrar com mais no terceiro lanço. Com efeito, veio à sua mão a dita quantidade, pedindo ele demora só de um dia, para prevenir maiores vasos. E naquela noite montou em cavalos à ligeira para França, levando as quatro mil moedas; e pela manhã não acharam os mercadores mais que os troços e destroços da oficina, cova daquele melhor Caco, e nas suas bolsas os que causara não tanto a pedra *Onastro* quanto a sua credulidade néscia e cobiça desmoderada.

Padre Manuel Bernardes
in *Nova Floresta* (vol. IV)

Ensino da Química e da Engenharia Química nas Universidades Portuguesas

parte I

Universidade de Coimbra Faculdade de Ciências e Tecnologia Departamento de Química



NÓTULA HISTÓRICA

O ensino da Química em Portugal teve início com a reforma da Universidade de Coimbra de 1772 e que ficou conhecida como Reforma Pombalina. Entre as medidas de grande alcance desta reforma conta-se a introdução do método experimental de estudo das ciências. Foram criadas duas novas Faculdades, a de Matemática e a de Filosofia, funcionando nesta última o curso filosófico que tinha a duração de quatro anos. O último ano era ocupado com o estudo de "Química Teórica e Prática". Ordenavam os novos Estatutos a construção dum Laboratório destinado à Química, edifício que ficou concluído no início do ano 1775/76. Existe no Departamento uma planta prévia do edifício rubricada pelo punho do Marquês, o que mostra o empenho deste na reforma universitária que empreendeu. Assim nasceu o "Laboratório Chymico" que serviu de instalação do Departamento de Química durante duzentos anos.

Embora no decurso do século XIX fossem aparecendo no País algumas instituições dedicadas à Química, o Laboratório Chymico foi a única existente a nível universitário até à criação das Universidades de Lisboa e Porto ou seja, durante aproximadamente um século e meio.

Apesar da Reforma Pombalina não ter sido levada ao fim, o interesse pelo cultivo da química na fase inicial é

manifesto, sendo de registar nesta época o aparecimento em 1788 de *Elementos de Chymica* de Vicente de Seabra, obra apresentada na linguagem da nova nomenclatura, e escrita um ano antes da publicação do *Traité Élémentaire de Chimie* de Lavoisier que marca o culminar da revolução da química.

A história perturbada do Portugal do século XIX não permitiu à Universidade acompanhar de perto os movimentos que lançaram as bases das ciências modernas. A decadência científica foi-se acentuando entre nós e por meados do século a Universidade encontrava-se numa situação confrangedora. A partir dos meados do século registou-se um esforço no sentido da recuperação que se traduziu na adaptação das instalações às exigências da nova química, na aquisição de equipamento laboratorial, na organização da biblioteca, na publicação de livros de textos e na ligação a centros estrangeiros.

Com a reforma de 1911 a Faculdade de Filosofia e a de Matemática foram reunidas numa só constituindo a Faculdade de Ciências sendo esta subdividida em ramos científicos, pertencendo a Química à secção das Ciências Físico-Químicas, Grupo de Química. O curso filosófico foi-se abrindo às especialidades científicas que se foram individualizando e com a reforma de 1911, a Faculdade concedia o grau de bacharel em ciências Físico-Químicas constituído por duas disciplinas de Matemática, cinco de Física, seis de

Química, três de Mineralogia e Geologia, uma de Bioquímica e uma de Zoologia. Em 1918 a Faculdade passou a conceder o grau de Licenciatura em Ciências Físico-Químicas e em 1964 foi feita a separação da Licenciatura em Física e da Licenciatura em Química.

A arrancada da química portuguesa dá-se efectivamente nos anos 20-30, cabendo à Química de Coimbra um papel importante pela sua posição pioneira. Reconheceu-se que o nosso atraso só podia ser vencido através da investigação científica e, apesar da carência de meios, foram envidados todos os esforços para enraizar nos nossos laboratórios esta componente de actividade universitária. Os melhores escolares foram enviados para centros estrangeiros e no regresso criaram núcleos científicos nas principais áreas da química que depressa atingiram nível europeu.

Em 1972, com a criação dos cursos de engenharia, a Faculdade de Ciências passou a Faculdade de Ciências e Tecnologia, reforma que ao estender o ensino para as ciências aplicadas, veio revigorar o papel da química na Faculdade.

Em 1974 o Departamento deixou o velho edifício pombalino e passou para as novas instalações, especialmente construídas para o fim, situadas na zona universitária da Alta de Coimbra as quais reúnem excelentes condições para responder às necessidades do ensino e da investigação da química.



O DEPARTAMENTO NA ACTUALIDADE

O Departamento de Química é uma unidade de ensino e investigação integrada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

O corpo docente é constituído por 26 professores com o grau de doutor, dos quais 11 são professores catedráticos, 2 professores associados e 13 professores auxiliares. O número de assistentes estagiários e de assistentes é 16, todos a realizar, em simultâneo com o desempenho das funções docentes, trabalho de investigação com vista a obtenção dos graus de mestre ou de doutor. O quadro técnico do Departamento é constituído por 4 técnicos superiores e 50 técnicos de formação média.

O Departamento ministra o ensino da química das licenciaturas da especialidade e assegura o ensino de várias disciplinas de química para outras licenciatu-

ras. O número de alunos, actualmente, das licenciaturas em química é 450 e o número total de alunos das licenciaturas que frequentam o Departamento é superior a 2.300. O peso no ensino dos alunos das licenciaturas, douras especialidades, avaliado em ETI, é 180 num total de 640 correspondente a toda a actividade docente do Departamento a nível de licenciatura.

Além dos cursos de licenciatura funcionam regularmente cursos de mestrado em várias áreas de especialidade. O número de alunos a frequentar actualmente estes cursos é 21. Encontram-se ainda a preparar doutoramento 10 candidatos.

A investigação científica está organizada em grupos ou linhas de investigação as quais integram um Centro de Investigação.

O número de investigadores do Centro é 45, dos quais 16 possuem o

grau de doutor, 6 o de mestre e 23 o de licenciado. A maioria dos investigadores com o grau de licenciado ou mestre realizam trabalho de investigação com vista ao de doutoramento. A produção científica cifra-se numa média de 40 publicações por ano.

ENSINO

O Departamento ministra ensino conducente aos graus de licenciatura, mestrado e doutoramento.

LICENCIATURA. São oferecidos actualmente três tipos de licenciatura em Química: QUÍMICA (Ramo Científico), QUÍMICA (Ramo Educacional) e QUÍMICA INDUSTRIAL. A primeira está orientada para a investigação científica; a segunda, para a preparação de professores do ensino secundário e a última, para formação de químicos destinados a laboratório da indústria e ao desenvolvimento tecnológico. Naturalmente que esta diferenciação a nível de licenciatura deve ser entendida como uma tendência para dar aos alunos uma preparação mais adequada ao objectivo da respectiva licenciatura e que é tida em conta na estruturação dos planos de estudo. Todavia, há a preocupação de dar a todos os licenciados uma preparação que os habilita ao exercício da profissão em qualquer área da química.

Os planos curriculares das licenciaturas foram actualizados em 1992 tendo em vista alcançar os seguintes objectivos: actualização científica dos cursos, melhor adaptação dos conteúdos programáticos às necessidades reais, melhoria do rendimento escolar, maior solidez de formação científica e profissional dos futuros licenciados, economia dos recursos disponíveis.

A organização dos novos planos de estudo foi subordinada aos seguintes pontos:

1. Redução da carga horária de modo a deixar ao aluno tempo livre para sedimentar os conhecimentos que lhe são ministrados nas aulas e para poder desenvolver o gosto pelo estudo. O número de disciplinas foi reduzido ao essencial eliminando-se a repetição desnecessária de matérias. As licenciaturas compreendem 120 unidades de crédito.

2. Redução do número de disciplinas a decorrer simultaneamente a fim de evitar a dispersão da atenção dos alunos. O número de disciplinas professadas em cada semestre, excluindo as dedicadas a trabalhos de laboratório, é 3.

3. Passagem gradual do ensino

básico, feito em disciplinas de duração anual, para o ensino especializado, ministrado em regime mais intensivo de disciplinas semestrais.

4. Transição do regime de disciplinas de frequência obrigatória para o de disciplinas de opção com o avanço do curso, ao mesmo tempo que do ensino de matérias fixadas se vai passando para uma aprendizagem em que se deixa ao aluno uma maior iniciativa no desenvolvimento dos temas ou na condução dos trabalhos de laboratório.

5. Organização dos trabalhos de laboratório em disciplinas próprias, permitindo uma melhor estruturação das aulas práticas, uma diminuição da carga horária, uma economia de material de laboratório, e uma melhor preparação científica e técnica.

6. Actualização dos planos de estudo em relação à evolução do conhecimento científico e melhor adaptação do ensino à actividade profissional.

A licenciatura em química científica é obtida em 4 anos requerendo 120 unidades de crédito distribuídas pelas seguintes áreas:

Matemática	16
Química-Física	12
Física	12
Outras	5
Química	75

As 75 unidades de crédito de química incluem 20 em disciplinas à escolha do aluno, 12 em estágio científico e as 43 restantes em disciplinas fixas cobrindo áreas fundamentais de química.

A licenciatura do ramo de formação educacional é obtida após 5 anos de estudo na parte curricular onde o aluno tem que obter 120 unidades de crédito e um ano exclusivamente dedicado a um estágio pedagógico profissionalizante. As 120 unidades de crédito têm a seguinte repartição por áreas científicas:

Matemática	16
Química-Física	9
Física	16
Ciências da Educação	30
Química	49

A licenciatura em Química Industrial exige 4 anos de estudo perfazendo 121 unidades de crédito. A sua distribuição por áreas é a seguinte:

Matemática	16
Química-Física	6
Física	9
Tecnologia Química	25
Química	63
Economia	2

As opções oferecidas ao aluno perfazem 8 unidades de crédito que podem ser obtidas nas áreas de Química ou Tecnologia Química. O estágio científico pode ser realizado nos laboratórios da Universidade ou laboratórios exteriores que reúna condições para isso.

A classificação de Licenciaturas é a média ponderada de todas as disciplinas em que o peso de cada disciplina para o cálculo da média é o número de unidades de crédito que lhe correspondem.

A avaliação do aluno é feita através de provas de frequência e exame final. Os alunos que obtiveram nas provas de frequência uma classificação que garanta a aprovação poderão ficar dispensados do exame final.

A formação dos licenciados constitui uma preocupação do Departamento que tem procurado através da actualização curricular, de esquemas pedagógicos, do ajuste dos programas ao mercado de emprego, de incentivos ao desenvolvimento da capacidade de iniciativa e do gosto pela pesquisa científica assegurar-lhes uma boa preparação. O nível universitário dos cursos é o único padrão de referência para avaliar o rendimento escolar. Este é agravado em Portugal pelo sistema de ensino, pela deficiência de condições em que se processa e, assim como, pela mentalidade que se tem sobre o objectivo dum curso superior.

Não se dispõe de dados estatísticos actualizados que permita uma análise objectiva de rendimento dos alunos nas várias disciplinas. A Comissão Pedagógica do Departamento está a instalar um serviço de estatística que possibilite um levantamento de toda a actividade docente. São essenciais dados relativamente à média de anos que o estudante leva a concluir o curso e o número dos que desistem por incapacidade. Mesmo sem dados concretos devemos admitir que o rendimento escolar é insatisfatório, no tocante à preparação desejável e à percentagem de aprovação nos exames.

MESTRADO. No Departamento funcionam com carácter regular cursos de mestrado nas especialidades de CONTROLE QUÍMICO DA QUALIDADE, PROCESSOS QUÍMICOS e QUÍMICA - FÍSICA. Os cur-

sos têm a duração de dois anos e a obtenção do grau requer o aproveitamento nas disciplinas da parte curricular que perfazem 16 unidades de crédito e aprovação numa tese, elaborada para o efeito, sobre um projecto de investigação.

Os cursos de mestrado têm por objectivo conferir formação avançada em domínios especializados e desenvolver a capacidade dos alunos para a investigação científica. Assim, este grau habilita ao exercício de actividades profissionais a nível superior e à continuação dos trabalhos com vista à obtenção do grau de doutor.

As especialidades de Controlo Químico da Qualidade e de Processos Químicos visam à preparação de especialistas em domínios ligados ao desenvolvimento tecnológico em áreas de impacto na economia actual. A especialidade em Química-Física é de natureza mais académica.

Cada uma das especialidades de mestrado consta de 6 unidades de crédito em disciplinas fixas, 2 numa disciplina à escolha do aluno e 8 em seminário. A existência dum disciplina optativa dentro dum leque constituído por duas ou três e a escolha dos temas de seminário tem por finalidade proporcionar ao futuro diplomado uma especialização em certas áreas abrangidas pelo mestrado.

DOCTORAMENTO. O Centro de Investigação do Departamento prepara pessoas com grau de licenciatura e de mestre para doctoramento. Este grau é obtido através da realização de trabalhos de investigação e da aprovação numa tese elaborada para o efeito, sobre temas que incidem nas linhas de investigação dos grupos que integram o Centro. O tempo necessário para a obtenção do grau é variável situando-se em média nos 4 anos.

A obtenção do grau requer a aprovação num exame de defesa da tese apresentada e dum trabalho complementar de acordo com a lei. Estão dispensados da prova complementar os candidatos possuidores do grau de mestre e os que tenham obtido a aprovação de Muito Bom nas provas de aptidão científica e pedagógica prestadas para assistente.

INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

O Centro de Química de Coimbra é a unidade especificamente dedicada à promoção de investigação científica no Departamento de Química. Desde o final da década de 20 que a actividade de investigação se processa através de estruturas com uma certa independência da administração

Superior sensibilidade GC/MS para qualquer amostra.



**A nova PLACA-ELECTRÓNICA (WAVE-BOARD)
aplicada no SATURN 3 introduz padrões que nenhum
quadrupolo de bancada é capaz de igualar.**

De certeza que não estará interessado em comprar um novo GC/MS de bancada sem primeiro se inteirar da nova tecnologia da Placa Electrónica (WAVE-BOARD) usada no SATURN 3.

Esta proporciona a sensibilidade e selectividade que precisa mesmo quando das mais complexas aplicações.
Peça-nos literatura e lista de referências.

varian 

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO
CAMPOS & CA., LDA.

NO PORTO
Rua Senhora da Penha,
110-114
4450 Matosinhos
Telef.: (02) 9531183
Fax: (02) 9531430

EM LISBOA
Rua Antero de Quental,
17-1º / 1100 Lisboa
Telef.: (01) 3520194
Fax: (01) 353382

ISO 9001
REGISTERED

LICENCIATURA EM QUÍMICA Ramo Científico PLANO CURRICULAR

Disciplina	Regime	UC	Carga Horária			
			1º Semestre		2º Semestre	
			T	P	T	P
1º ANO						
Análise Matemática I	A	8	3	3	3	3
Álgebra Linear e Geometria Analítica	S	4			3	3
Física Geral	A	9	3	3*	3	3*
Química Geral	A	6	3		3	
Lab. Química I	A	6		8		8
2º ANO						
Complementos de Análise Matemática	S	4	3	3		
Química Computacional	S	4			3	3
Termodinâmica Química	S	3	3			
Cinética Química	S	3	3		3	
Química Orgânica	A	6	3		3	
Química Analítica	S	3			3	
Lab. Química II	A	6		8		8
3º ANO						
Física da Matéria Condensada	S	3			3	
Química Inorgânica	S	3	3			
Química Quântica	S	3	3			
Mecânica Estatística	S	3			3	
Métodos Instrumentais de Análise	S	3			3	
Indústria Química	S	3			3	
Lab. Química IIIA	S	3		8		
Lab. Química IIIB	S	3				8
4º ANO						
Opção I	S	4	3	3		
Opção II	S	4	3	3		
Opção III	S	4	3	3		
Opção IV	S	4			3	3
Opção V	S	4			3	3
Estágio	A	12	15		15	

* A disciplina tem ainda 1,5 horas semanais de aulas teórico-práticas

LICENCIATURA EM QUÍMICA INDUSTRIAL PLANO CURRICULAR

Disciplina	Regime	UC	Carga Horária			
			1º Semestre		2º Semestre	
			T	P	T	P
1º ANO						
Análise Matemática I	A	8	3	3	3	3
Álgebra Linear e Geometria Analítica	S	4			3	3
Física Geral	A	9	3	3*	3	3*
Química Geral	A	6	3		3	
Lab. Química I	A	6		8		8
2º ANO						
Complementos de Análise Matemática	S	4	3	3		
Química-Física	A	6	3		3	
Química Computacional	S	4			3	3
Química Orgânica	A	6	3		3	
Química Analítica	S	3			3	
Lab. Química II	A	6		8		8
3º ANO						
Química Inorgânica	S	3	3			
Química Bio-orgânica	S	3	3			
Métodos Instrumentais de Análise	S	5	3	3		
Dinâmica de Fluidos	S	3			3	
Estequiometria Industrial	S	4	2	3		
Fenómenos de Transferência	S	5			3	3
Lab. Eng. Química	S	2		6		
Lab. Química IIIB	S	3				8
4º ANO						
Operações Unitárias I	S	4			2	3
Operações Unitárias II	S	5	3	3	3*	
Economia	S	2	2			
Opção I	S	4			3	3
Opção II	S	4			3	3
Estágio	A	12	15		15	

* A disciplina tem ainda 1,5 horas semanais de aulas teórico-práticas

da Universidade. Este modelo tem permitido uma certa flexibilidade e capacidade para angariação de meios que se tem revelado indispensável. O Departamento disponibiliza instalações adequadas para as actividades do Centro, integrando no seu património os bens angariados por este. O modelo tem-se revelado de utilidade mútua.

A investigação e a pós-graduação só se tornam viáveis devido à existência da estrutura do Centro. O Centro de Química tem hoje grupos de investigação dirigidos por professores do Departamento com interesses específicos em diversas áreas de Química num leque razoavelmente alargado. As linhas de investigação actuais são:

1. *Termodinâmica de Soluções e Fenómenos de Interface*
2. *Fotoquímica e Espectroscopia Molecular*
3. *Química e Tecnologia de Produtos Naturais e Macromoléculas*
4. *Processos Químicos e Síntese Orgânica*
5. *Electroquímica. Difusão e Termodifusão e Soluções de Electrólitos*
6. *Química Teórica e Computacional*
7. *Química - Física Molecular*
8. *Estrutura e Dinâmica Moleculares por Espectroscopia RMN*

Além dos interesses em termos de ciência alguns grupos de investigação apoiam e mantêm ligações com estruturas associativas e empresariais de que resulta investigação de carácter dirigido a problemas de produção e de desenvolvimento e prestação de serviços.

BIBLIOTECA

A biblioteca de um departamento universitário é uma peça de trabalho indispensável e assim foi entendida desde sempre. Por esta razão a Biblioteca do Departamento possui valiosas colecções das principais revistas científicas publicadas no mundo inteiro. Além da informação científica actual nela se encontra uma vasta decompotação sobre a evolução da química. O número de assinaturas de revistas internacionais ultrapassa 450.

A Biblioteca é procurada por grande número de químicos de todo o País. A posição única que ocupa levou a conceder-lhe em 1980 o estatuto de Biblioteca Universitária de Química.

*Prof. Dr. Simões Redinha
Presidente do Departamento de Química*

LICENCIATURA EM QUÍMICA Ramo de Formação Educacional PLANO CURRICULAR

Disciplina	Regime	UC	Carga Horária			
			1º Semestre		2º Semestre	
			T	P	T	P
1º ANO						
Análise Matemática I	A	8	3	3	3	3
Álgebra Linear e Geometria Analítica	S	4			3	3
Física Geral	A	9	3	3*	3	3*
Química Geral	A	6	3		3	
Lab. Química I	A	6		8		8
* A disciplina tem ainda 1,5 horas semanais de aulas teórico-práticas						
2º ANO						
Complementos de Análise Matemática	S	4	3	3		
Química-Física	A	6	3		3	
Química Computacional	S	4			3	3
Química Orgânica	A	6	3		3	
Química Analítica	S	3			3	
Lab. Química II	A	6		8		8
3º ANO						
Química Inorgânica	S	3	3			
Química Bio-orgânica	S	3			3	
Métodos Instrumentais de Análise	S	3			3	
Óptica e Fenómenos Ondulatórios ou	S		3		3	
Física da Matéria Condensada						
Electromagnetismo	S	3	3	3		
Pensamento Científico Contemporâneo	S	2	2			
Lab. Química IIIA	S	3	2	8		
Lab. Química IIIB	S	3				8
4º ANO						
Tópicos de Química	A	8	2	6	2	6
Psicologia Educacional	A	8	3*		3*	
Métodos e Técnicas de Educação	A	8	3*		3*	
Didáctica da Física I	S	4	5			
Monografia de Química	A	6	15			

DISCIPLINAS DE OPÇÃO ACTUAIS

Licenciatura em Química – Ramo Científico

Métodos Estatísticos e Controle Químico da Qualidade
 Controle de Instrumentação Analítica
 Macromoléculas I
 Química de Polímeros
 Síntese Química
 Termodinâmica de Soluções
 Química Física Orgânica
 Química Física Molecular
 Tratamento de Águas e Efluentes
 Métodos Físicos de Análise Química
 Fotoquímica
 Macromoléculas II
 Química Teórica
 Métodos Espectroscópicos
 Mecanismos de Reacção
 Química e Sociedade

Licenciatura em Química Industrial

Métodos Estatísticos e Controle Químico da Qualidade
 Controle de Instrumentação Analítica
 Engenharia Bioquímica I
 Química de Polímeros
 Métodos Espectroscópicos
 Reactores Químicos I
 Tratamento de Águas e Efluentes
 Tópicos de Química Analítica
 Engenharia Bioquímica II
 Síntese Química
 Química e Sociedade
 Reactores Químicos II

Universidade da Beira Interior Departamento de Química



A UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

A Universidade da Beira Interior (UBI) situa-se na cidade da Covilhã, na região da Beira Interior a qual integra os distritos da Guarda e de Castelo Branco. A UBI foi instituída pelo decreto-lei nº 76B/86, de 30 de Abril, e sucede ao Instituto Universitário da Beira Interior (IUBI), criado por sua vez pela lei nº 44/79, de 11 de Setembro, sendo as primeiras licenciaturas a serem ministradas as de Engenharia Têxtil e Gestão de Empresas.

Nos termos da Lei da Autonomia Universitária (lei nº108/88), os Estatutos da UBI foram homologados pelo

Ministro da Educação, através do Despacho Normativo nº82/89, publicado no D.R. nº 199, II Série, de 30/08/89.

A UBI desenvolve as suas actividades de acordo com um modelo de organização matricial cuja base assenta em programas que podem ser de ensino, investigação ou prestação de serviços à comunidade. O desenvolvimento dos diferentes programas tem por base as Unidades Orgânicas (Unidades Científico-Pedagógicas e Centros) e os Serviços. A Universidade tem como unidades permanentes os Departamentos - entendidos não no sentido clássico - que desenvolvem a sua actividade ao nível da gestão dos mesmos e da cria-

ção e transmissão de conhecimentos, no domínio de uma disciplina ou grupo de disciplinas. Os Departamentos, envolvendo áreas científicas afins são a base da organização das principais unidades orgânicas da Instituição - Unidades Científico-Pedagógicas. Os Centros, os Serviços de Documentação, os Serviços Gráficos e de Publicações e as Oficinas Gerais são unidades de apoio destinadas a fornecer os meios especializados necessários ao ensino, à investigação e à prestação de serviços. Os restantes Serviços são estruturas administrativas, técnicas e auxiliares que garantem o funcionamento da Universidade.



O DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

No Departamento de Química, as actividades de investigação, de ensino e de prestação de serviços à comunidade são exercidas por 8 professores e 24 assistentes apoiados por 7 técnicos profissionais, 1 técnico administrativo e 1 técnico superior.

A prestação de serviços à comunidade tem-se traduzido, essencialmente, na realização de análises químicas de águas naturais e de efluentes líquidos.

As actividades de ensino consistem na leccionação de disciplinas na área de Química das licenciaturas em Química Industrial, cujo plano de estudos se desenvolve a seguir, em Física Aplicada (Química Geral I e II) e Física-Ensino (Química Geral I e II, Química Analítica e Química-Física) assim como das Engenharias Civil (Química Geral), Têxtil (Química Geral I e I, Química Orgânica I e II, Química Analítica e Métodos Instrumentais de Análise) e Papel (Química Geral I e II, Química Orgânica I e II, Química Analítica, Polímeros, Processos Químicos Unitários I e II e Tratamento de Efluentes).

A investigação desenvolve-se nas áreas de Química Inorgânica (Estado Sólido), Química Orgânica (Produtos Naturais e Síntese), Química-Física (Electroquímica), Bioquímica e Química do Ambiente. Mais de metade dos assistentes obtiveram aprovação em Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica ou Mestrado e desenvolvem trabalhos de investigação naquelas áreas, tendo em vista a obten-

ção do grau de Doutor.

Os laboratórios situam-se em três pisos distintos, estando quatro, com cerca de 120 m² cada e destinados a aulas práticas, localizados no piso inferior. Nos outros dois, encontram-se gabinetes e seis laboratórios de menor dimensão, onde se desenvolve o trabalho de investigação, incluindo o trabalho relativo ao Projecto do 5º ano da licenciatura.

O edifício foi construído tendo em conta as principais normas de segurança: corredores largos, saídas assinaladas, alarme sonoro, luzes de presença que permitem iluminar os corredores em caso de corte de energia eléctrica, portas com barra anti-pânico, etc. Nos laboratórios existem tanques onde é possível recolher os efluentes líquidos, diluí-los e fazer algum tratamento químico simples antes de serem lançados na rede de esgotos municipal. Prevê-se que a curto prazo seja feito um controlo regular das características dos efluentes.

LICENCIATURA EM QUÍMICA INDUSTRIAL

A licenciatura em Química Industrial foi criada em 1989 com a estrutura curricular fixada pela portaria nº 747/89 de 31 de Agosto. Com esta licenciatura pretende-se proporcionar aos futuros licenciados uma sólida formação em Química e o desenvolvimento das suas capacidades de investigação que lhes permitam interpretar as operações químicas industriais e intervir nelas, tendo em vista o seu aper-

feiçoamento. A duração normal do curso é de 5 anos lectivos e são necessárias 160 unidades de crédito para a concessão do grau. As unidades de crédito estão distribuídas pelas seguintes áreas científicas:

1) Obrigatórias

Química	76
Matemática e Informática	29
Física e Electrónica	23
Economia e Gestão	6
Projecto	22

2) Optativas

Química	4
Matemática e Informática	4

Podem frequentar esta licenciatura os alunos que satisfaçam as condições de candidatura estabelecidas para o acesso ao Ensino Superior, sendo obrigatória a realização das provas específicas de Matemática e Química.

Como se mostra no Quadro I, o curso encontra-se organizado em regime de unidades de crédito e apenas formalmente estruturado em anos e semestres. As disciplinas do plano de estudos são semestrais, sendo a sua duração de 15 semanas, excluindo o período de exames. Procura-se que os alunos sejam avaliados numa forma contínua, ao longo dos semestres, essencialmente através de testes e relatórios de modo que os períodos de exames sejam curtos e destinados apenas aos alunos que pretendem aumentar as suas classificações ou que não conseguiram obter aprovação no fim do período lectivo. Existem três épocas de exames, uma no final de cada semestre e a terceira em Setembro, sendo esta uma época de recurso para disciplinas do 1º e 2º semestres.

No quadro II indica-se a evolução do número de alunos por ano curricular (em termos de unidades de crédito). Pode observar-se que a percentagem de alunos que está a terminar o curso sem reprovacões é cerca de 10%. No entanto, será necessário esperar algum tempo para que seja possível analisar a evolução da percentagem de aprovações e o impacto que estes licenciados podem ter na Sociedade.

*Prof.ª Dr.ª Isabel Ferra
Presidente do Departamento de Química*

QUADRO I Plano Curricular

Ano	Disciplinas	Semestre	Unidades de crédito	Carga Horária						
				1º S		2º S		TP	TP	
				T	P	T	P			
1º	Análise Matemática I	1º	4	3	3					
	Física Geral	1º	3	3						
	Estrutura e Propriedades da Matéria	1º	4	3	3					
	Química Experimental	1º	2	1	3					
	Progamação	1º	2	1	3					
	Análise Matemática II	2º	4				3	3		
	Álgebra Linear e Geometria Analítica	2º	4				3	3		
	Física Experimental	2º	4				3	3		
	Química das Soluções	2º	4				3	3		
Total			31		23			24		
2º	Análise Matemática III	1º	4	3	3					
	Probabilidade e Estatística	1º	3	2	2					
	Mecânica	1º	4	3	3					
	Química Analítica	1º	4	3	3					
	Cristalografia	1º	3	2	3					
	Análise Matemática IV	2º	4				3	3		
	Análise Numérica	2º	4				3	3		
	Electromagnetismo	2º	4				3	3		
	Química Inorgânica I	2º	4				3	3		
Total			34		27			24		
3º	Termodinâmica e Mecânica Estatística	1º	4	3	3					
	Química Orgânica I	1º	4	3	3					
	Electrónica	1º	4	3	3					
	Química Inorgânica II	1º	4	3	3					
	Química-Física I	2º	4				3	3		
	Processos Químicos	2º	4							6
	Espectroscopia	2º	4				3	3		
	Química Orgânica II	2º	4				3	3		
Total			32		27			24		
4º	Métodos Instrumentais de Análise	1º	4	3	3					
	Química-Física II	1º	4	3	3					
	Química Macromolecular	1º	4	3	3					
	Operações Unitárias I	1º	4				6			
	Operações Unitárias II	2º	4							6
	Bioquímica	2º	4				3	3		
	Análises Industriais	2º	3				2	3		
	Tratamento de Efluentes	2º	4				3	3		
Total			31		24			23		
5º	Economia	1º	3	3						
	Organização e Planeamento Industrial	1º	3	3						
	Química Alimentar (OP)	1º	4	3	3					
	Química dos Produtos Naturais (OP)	1º	4	3	3					
	Tecnologia de Informação (OP)	1º	4	3	3					
	Biotechnology (OP)	1º	4	3	3					
	Química Teórica (OP)	1º	4	3	3					
	Projecto	A	22							
Total			32							

QUADRO II – EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE ALUNOS

Ano lectivo	1º ano	2º ano	3º ano	4º ano	5º ano	Total
1989/90	45					45
1990/91	78	17				95
1991/92	93	32	10			135
1992/93	96	44	23	5		168
1993/94	96	56	29	14	5	200

Universidade do Minho Departamento de Química



O Departamento de Química da Universidade do Minho está situado no Campus de Gualtar em Braga desde Junho de 1993. As infra-estruturas são modernas e adequadas e os alunos têm à sua disposição laboratórios de ensino bem equipados. O campus tem uma biblioteca em edifício próprio, onde a consulta de publicações pode ser efectuada nas salas de leitura ou por requisição domiciliária. O número de publicações tem vindo a ser reforçado, especialmente a bibliografia mais consultada pelos alunos. Há, contudo, uma grande carência de revistas de especialidade não se prevendo novas assinaturas num futuro próximo.

O Departamento de Química integra dois grupos disciplinares - Síntese Orgânica e Química-Física e Química Analítica. O seu corpo docente é constituído por 32 docentes dos quais 15 são doutorados e 8 estão equiparados a bolseiro com vista ao seu doutoramento.

O Departamento de Química junta-se com os Departamentos de Biologia e de Engenharia Biológica da Universidade do Minho constituem o Polo III do Instituto de Biotecnologia e Química Fina. Os 10 projectos de investi-

gação em curso são desenvolvidos em colaboração com Universidades estrangeiras. No âmbito destes projectos têm vindo a desenvolver trabalho de investigação conducente ao doutoramento os assistentes do Departamento e bolseiros.

O Departamento de Química oferece os cursos de licenciatura em **Ensino de Física e Química** e em **Química: Ramo Controlo de Qualidade de Matérias Plásticas e Ramo Controlo de Qualidade de Materiais Têxteis**.

A licenciatura em Ensino de Física e Química foi criada pela Portaria nº 919/83, de 7 de Outubro e reestrurada pela Resolução SU-7/90 do Senado Universitário. É leccionada em colaboração com o Departamento de Física e o Instituto de Educação. O seu plano de estudos é o indicado no Quadro I e a distribuição das unidades de crédito pelas áreas científicas encontra-se no Quadro II. O estágio pedagógico está incluído no plano de estudos e o licenciado pode candidatar-se ao concurso de professores efectivos do 4º grupo e subgrupos 4º A e 4º B.

Durante o ano lectivo de 1992/93 frequentaram este curso 207 alunos. As taxas de aprovações em 1992/93 foram

de 52% para o 1º ano, 55% para o 2º ano, 59% para o 3º ano, 94% para o 4º ano e 100% para o 5º ano. A média dos alunos finalistas foi de 13 valores.

A licenciatura em Química foi criada pela Portaria nº 420/85, de 5 de Julho e reestrurada pela Resolução SU-6/90 do Senado Universitário.

A licenciatura em Química pretende ser inovadora em termos do perfil do licenciado que, para além de uma formação sólida em química, adquire também uma formação no domínio da ciência dos materiais específicos da sua especialidade e no controlo de qualidade. Esta licenciatura é assegurada em colaboração com o Departamento de Engenharia de Polímeros e com o Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho.

O plano de estudos das duas especialidades da licenciatura em Química são os indicados nos Quadros III e V. As áreas científicas e a distribuição de unidades de crédito encontram-se nos Quadros IV e VI.

No ano lectivo de 1992/93 frequentaram este curso 272 alunos. As taxas de aprovações em 1992/93 foram, respectivamente, para os ramos de Matérias Plásticas e de Materiais Têxteis, 59% e 49% para o 1º ano, 46% e 52% para o 2º ano, 74% e 69% para o 3º ano e 98% e 92% para o 4º ano-1º semestre. Terminaram o curso 10 alunos com média de 13 valores.

O Departamento de Química ministra, ainda, 9 disciplinas a alunos de vários cursos de Engenharia e da Licenciatura em Ensino de Biologia e Geologia.

A avaliação dos alunos segue um regime misto de avaliação contínua, através dos trabalhos práticos, e periódica efectuada em exame final.

Os regime dos cursos é semestral e a duração de cada semestre é de 13 semanas. No final de cada semestre e, após um intervalo de uma semana, tem



QUADRO I — LICENCIATURA EM ENSINO DE FÍSICA E QUÍMICA

Plano de estudos

Ano	Disciplinas	Regime	Escolaridade	UC
1º	Introdução à Química-Física	S2	2+3	3,0
	Reacções Químicas	S2	2+3	3,0
	Métodos em Química Orgânica	S1	2+2	3,0
	Física Geral I	A	2+4	8,0
	Álgebra Linear e Geometria Analítica	S1	2+3	4,0
	Análise Matemática	A	3+3	10,0
	Introdução à Programação	S2	1+3	2,0
	História e Filosofia da Educação	A	2+2	5,5
TOTAL				38,5
2º	Química-Física I	S1	2+3	3,0
	Funções Químicas e Moléculas	A	2+3	6,5
	Química das Soluções	S2	2+3	3,0
	Física Geral II	A	3+5	11,0
	Complementos de Análise Matemática	S1	2+3	4,0
	Métodos Estatísticos	S2	2+2	3,5
	Psicologia do Desenvolvimento	A	2+2	5,5
	Prática Pedagógica I :Anál. Rel. Ped.	A	0+3	2,0
TOTAL				38,5
3º	Química Inorgânica	S1	2+3	3,0
	Química Analítica I	S2	2+3	3,0
	Química Sintética	S1	2+6	4,0
	Mecânica Quântica	S1	3+2	4,5
	Física Atómica e Nuclear	S2	2+4	4,0
	Electrónica	S2	2+4	3,5
	Sociologia da Educação	S1	2+2	3,0
	Desenvolvimento Curric. e Mod. Ens.	A	2+2	5,5
	Prática Pedagógica II: Tecnol. Educac.	A	0+3	2,0
TOTAL				32,5
4º	Química Analítica II	S1	2+3	3,0
	Óptica e Radiação	S1	2+4	3,5
	Física do Estado Sólido	S1	2+4	3,5
	Opção I (Química)	S1	2+4	3,5
	Opção II (Química)	S2	2+4	3,5
	Opção III (Física)	S2	2+4	3,5
	Opção IV (Física)	S2	2+2	3,0
	Metodologia do Ens. Física e Química	A	2+3	6,5
	Organização e Administração Escolar	S2	2+2	3,0
TOTAL				33,0
5º	Estágio Pedagógico	A	2+2	

Regime: A (anual), S1 (1º semestre), S2 (2º semestre).
UC = unidades de crédito

QUADRO II — LICENCIATURA EM ENSINO DE FÍSICA E QUÍMICA

Área científica	UC
Química	41,5
Física	44,5
Ciências de Educação	33,0
Matemática	21,5
Informação	2,0
Total	142,5

lugar um período de 6 semanas onde todos os exames são obrigatoriamente realizados em 2 chamadas espaçadas entre si de 2 semanas.

Está em funcionamento um curso de **Mestrado em Química - Área de Especialização em Ensino** que tem 17 alunos inscritos. Está também em funcionamento e leccionado em colabora-

ção com outros departamentos da Escola de Ciências um curso de **Mestrado em Ciências do Ambiente - Especialização em Ensino e Especialização em Qualidade Ambiental**, com 17 e 8 alunos, respectivamente.

No que diz respeito à segurança nos laboratórios de ensino, para além

QUADRO III — LICENCIATURA EM QUÍMICA RAMO, CONTROLO DE QUALIDADE DE MATÉRIAS PLÁSTICAS

Plano de estudos

Ano	Disciplinas	Regime	Escolaridade	UC
1º	Introdução à Química-Física	S2	2+3	3,0
	Química Inorgânica	S1	2+3	3,0
	Reacções Químicas	S2	2+2	3,0
	Métodos em Química Orgânica	S1	2+3	3,0
	Química Experimental I	S1	1+4	2,5
	Química Experimental II	S2	1+6	3,5
	Álgebra Linear e Geometria Analítica	S1	2+3	4,0
	Análise Matemática	A	3+3	10,0
	Introdução à Engenharia de Polímeros	S1	2+1	2,5
TOTAL				34,5
2º	Química-Física I	S1	2+3	3,0
	Funções Químicas e Moléculas	A	2+3	6,5
	Química das Soluções	S2	2+3	3,0
	Complementos de Análise Matemática	S1	2+3	4,0
	Métodos Estatísticos	S2	2+2	3,5
	Física	A	2+3	6,5
	Ciência e Comportamento de Polímeros	A	3+3	9,0
TOTAL				35,5
3º	Química Física II	S1	2+3	3,0
	Técnicas de Análise Química	A	2+3	6,5
	Estrutura Molecular	S2	2+3	3,0
	Electricidade e Magnetismo	S1	2+3	3,5
	Física Atómica e Nuclear	S2	2+4	4,0
	Electrónica	S2	2+3	3,0
	Degrad. e Efeitos Ambiente de Polímeros	S2	2+2	3,0
	Controlo de Qualidade de Embalagem	S1	2+4	3,5
	Processamento e Qual. de Mat. Plásticas	S1	2+4	3,5
	Comportamento Qual. de Mat. Plásticas	S1	2+4	3,5
TOTAL				33,0
4º	Análises Químicas	S1	2+6	4,5
	Técnicas Instrumentais	S1	1+2	2,0
	Direito Comunitário	S1	2	2,0
	Aplicações Sectoriais de Mat. Plásticas	S1	3	3,0
	Higiene e Segurança de Plásticos	S1	2+2	3,5
	Especificações de Qualidade	S1	2	2,0
	Fiabilidade e Controlo de Qualidade	S1	2+3	3,0
	Estágio (Projecto Individual)	S2	20	10,0
	TOTAL			

Regime: A (anual), S1 (1º semestre), S2 (2º semestre).

UC = unidades de crédito

dos equipamentos normais de segurança existentes em todo o departamento, foi preparado para distribuição aos alunos do primeiro ano, um guia de segurança. O uso de óculos e luvas é obrigatório em todas as aulas práticas. O tratamento de resíduos constitui um problema grave, pois não foi possível encontrar uma empresa especializada que os tratasse, especialmente dos clorados. O problema tem sido minimizado fazendo, sempre que possível, a sua

recuperação ou, em alternativa a queima controlada.

A atribuição de um rácio de 10 alunos por docente não permite novas contratações, a menos que sejam criados novos cursos. A aposta terá de ser na pós-graduação.

Prof.ª Dr.ª Maria Arlete Queirós
Directora do Curso de Química

QUADRO IV — LICENCIATURA EM QUÍMICA RAMO CONTROLO DE QUALIDADE DE MATÉRIAS PLÁSTICAS

Área científica	UC
Química	48,5
Matemática	21,5
Física	16,0
Ciência de Polímeros	21,0
Tecnologia de Plásticos	11,0
Produção e Sistemas	3,0
Direito	2,0
Estágio	10,0
Total	133,0

QUADRO V — LICENCIATURA EM QUÍMICA, RAMO CONTROLO DE QUALIDADE DE MATERIAIS TÊXTEIS

Plano de estudos

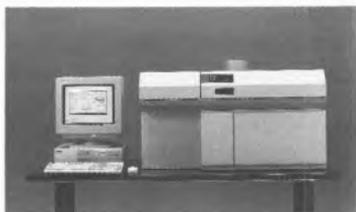
Ano	Disciplinas	Regime	Escolaridade	UC
1º	Introdução à Química-Física	S2	2+3	3,0
	Química Inorgânica	S1	2+3	3,0
	Reacções Químicas	S2	2+3	3,0
	Métodos em Química Orgânica	S1	2+2	3,0
	Química Experimental I	S1	1+4	2,5
	Química Experimental II	S2	1+6	3,5
	Álgebra Linear e Geometria Analítica	S1	2+3	4,0
	Análise Matemática	A	3+3	10,0
	Introdução à Engenharia de Têxtil	S2	2+2	3,5
TOTAL				35,5
2º	Química-Física I	S1	2+3	3,0
	Funções Químicas e Moléculas	A	2+3	6,5
	Química das Soluções	S2	2+3	3,0
	Complementos de Análise Matemática	S1	2+3	4,0
	Métodos Estatísticos	S2	2+2	3,5
	Física	A	2+2	6,5
	Matérias Primas	A	2+3	6,0
	Controlo da Qualidade Têxtil I	S2	2+2	3,0
TOTAL				35,5
3º	Química Física II	S1	2+3	3,0
	Técnicas de Análise Química	A	2+3	6,5
	Estrutura Molecular	S2	2+3	3,0
	Electricidade e Magnetismo	S1	2+3	3,5
	Electrónica	S2	2+4	4,0
	Química Têxtil Macromolecular	S2	2+3	3,0
	Controlo da Qualidade Têxtil II	S2	2+3	3,0
	Tingimento e Ultimação I	S1	2+3	3,0
	Tingimento e Ultimação II	S1	2+3	3,0
TOTAL				32,0
4º	Análises Químicas	S1	2+6	4,5
	Técnicas Instrumentais	S1	1+2	2,0
	Direito Comunitário	S1	2	2,0
	Opção I	S1	2+3	3,0
	Opção II	S1	2+3	3,0
	Especificações de Qualidade	S1	2	2,0
	Fiabilidade e Controlo de Qualidade	S1	2+3	3,0
	Estágio (Projecto Individual)	S2	20	10,0
TOTAL				29,5

Regime = A (anual), S1 (1º semestre), S2 (2º semestre).

U C= unidades de crédito

QUADRO VI — LICENCIATURA EM QUÍMICA RAMO CONTROLO DE QUALIDADE DE MATERIAIS TÊXTEIS

Área científica	UC
Química	48,5
Matemática	21,5
Física	16,0
Ciência Têxtil	22,0
Tecnologia Têxtil	11,0
Produção e Sistemas	2,0
Direito	2,0
Estágio	10,0
Total	134,0



1º Sistema ICP-MS de bancada da Hewlett-Packard (Modelo 4500)

Trata-se de um modelo de bancada com limites de detecção da ordem de ppt ou subpartes de ppt para a maioria dos elementos. Algumas das características a salientar deste modelo são: Controlo por computador de todos os parâmetros de operação incluindo as rotinas de "autotuning"; Ajuste automático da posição do plasma; Software "easy-to-use" baseado no HP Mustang DOS Chemstation; "Interface Shield Torch" para detecção em ppt de K, Ca e Fe e Oito ordens de intervalos dinâmicos lineares de 10 ppt a 100 ppm.

Contacto:
SOQUÍMICA - Sociedade de Representações de Química, Lda.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15 - 1500 Lisboa
Tel. (01)7165160 - Fax (01)7165169

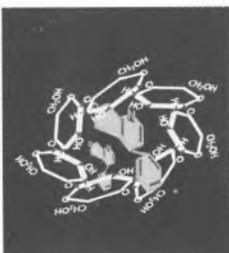


LiChrolut EN - A escolha lógica para o enriquecimento de amostras no sector ambiental

A utilização cada vez maior de pesticidas na agricultura está a tornar-se uma preocupação mundial. O número crescente de substâncias e os baixos limites admissíveis nas recentes legislações trouxeram alguns problemas analíticos. A pré-concentração dos contaminantes das amostras por extracção líquido-líquido foi já ultrapassada pela extracção sólido-líquido, principalmente com fases ligadas de C-18. No entanto, a eficiência do enchimento C-18 em pesticidas polares e solúveis em água (nomeadamente os produtos de degradação da Antarzina) é bastante reduzida.

O novo enchimento *LiChrolut EN* apresenta um enorme poder de adsorção/desorção de modo a obter elevada taxa

de recuperação, mesmo com pequenos volumes de eluente. Em boas condições de extracção, apenas são necessárias 200 mg de enchimento para obter limites de detecção entre 10-100 ng/l para pesticidas. Neste método é utilizada a Unidade de Extracção *LiChrolut*. Combinando a Unidade de secagem *LiChrolut* é ainda possível com um gás inerte, a secagem do adsorvente, a eluição e a concentração do eluato.



Separação de enantiómeros

A Merck fabrica uma vasta gama de fases estacionárias para HPLC que encontram aplicações no domínio das técnicas de separação analítica e preparativa de enantiómeros. De entre as fases estacionárias podem-se referir-se: fases "Pirkle" (Chira-Sep DNBPG), fases com ciclodextrina (ChiraDex), sílica-gel revestida a polímero (ChiraSpher), fases de celulose (triacetato de celulose), etc. A ChiraDex em particular demonstra uma larga enantioselectividade para numerosas substâncias farmacêuticas. A ChiraDex Gamma, por seu lado, apresenta uma óptima selectividade para a separação de FMOC aminoácidos quirais e FMOC péptidos.

A Merck oferece-lhe uma solução para a separação da sua mistura racémica através de uma base de dados que permite seleccionar não só a fase estacionária mais adequada como também as melhores condições cromatográficas de separação.



Placas CCF alumínio RP-18 F254

A cromatografia em camada fina permite um controlo de qualidade simples e seguro. Em comparação com outras técnicas cromatográficas tem a vantagem de

permitir uma determinação em simultâneo de diversas amostras e uma redução do consumo de fase móvel por amostra.

Como fase estacionária em placa de vidro a sílica-gel com modificação RP-18 já existe há alguns anos. Uma das vantagens é a utilização de misturas em que não é necessário recorrer a hidrocarbonetos clorados e a outra é a de permitir testar solventes de fase reversa para posterior extrapolação para o HPLC. Utilizando as novas placas de alumínio RP-18 F₂₅₄ a eficiência do trabalho aumenta sem custos adicionais. Para além de serem mais económicas estas placas são mais fáceis de manusear (incluindo o seu corte). Estão disponíveis nas dimensões de 20x20 ou 5x7,5 cm.

Contacto:
MERCK Portuguesa, Lda.
Rua Alfredo da Silva, 3C - 1300 Lisboa
Tel. (01)3621434 - Fax (01)3621445



Gilson Auto-injector 234: a automatização do seu laboratório a baixo custo

Com esta inovação da *Gilson*, o seu laboratório pode agora beneficiar de um auto-injector muito económico que lhe vai permitir fazer automaticamente diluições, adicionar padrão interno e re-injectar padrões.

A sua utilização é extremamente simples, não sendo necessários conhecimentos específicos do operador para a sua programação. Este sistema usa um simples braço XYZ de precisão e um diluidor que pode injectar 5 l de amostra com um CV<0,8%. Capacidade para 120 microtubos de 0.8 ml (com 8 posições prioritárias e 1 para um tubo de 20 ml), podendo dispôr à escolha de 10 "racks" diferentes, incluído 3 termostatizados conectáveis com um sistema Peltier (*Gilson* modelo 832) ou com uma unidade crio-termostática.

O volume de injeção é seleccionável de 1 a 500 l em intervalos de 1 ml, com 1 a 9 injeções por tubo e em 3 modos diferentes: loop total, loop parcial, ou ainda no centro do loop onde não há perda de amostra.



Pipetman P 10 ml - A pipetagem rigorosa de macro-volumes

A *Gilson* que continua a ser uma marca de referência em micropipetas automáticas, acaba de lançar no mercado um novo modelo, a P 10 ml, para volumes de 1 a 10 ml com uma precisão 0,16% no máximo da escala. Tal como acontece com os restantes modelos da *Gilson*, a P 10 ml é segura, precisa e ajustável à sua mão.



Espectrofotômetro de absorção atômica (CHEMTECH, modelo CTA-2000)

Este aparelho, ao trabalhar em ambiente Windows, oferece níveis de controle, acessibilidade, segurança e automatização difíceis de obter, a tão baixo custo, em qualquer outro aparelho disponível no mercado.

Selecionando o método pretendido, o modelo CTA-2000 ajusta automaticamente o comprimento de onda, voltagem PMP, largura de fenda, ganho e linha de base. O elemento a analisar é escolhido através de uma simples operação "point and click" na clássica Tabela Periódica. Este modelo possui um forno de grafite capacitivo, ideal para laboratórios que requerem um sistema de baixa corrente, sendo totalmente automático e de fácil substituição e afinação (30 s).

O sistema CTA-2000 é fornecido com modos de absorção e de emissão, suporte para 4 lâmpadas, lâmpadas de deutério

para correção do ruído de fundo, queimador de ar/acetileno, monocromador de =185-785 nm (expansível a 190-930 nm), feixe duplo, dispositivo de scanning, computador (com écran policromático) e impressora. Como opção pode ainda englobar queimadores de óxido nítrico, gerador de hidretos, analisador de Hg, célula para espectrofotômetro e diversas lâmpadas.

Contato:
REAGENTE 5 - Química e Electrónica, Lda.
Av. Fernão de Magalhães, 481 - 4300 Porto
Tel. (02)5102694 - Fax (02)5102695

Análises de VOC na água com o P&T 850

O modelo P&T 850 é o novo sistema "Purge & Trap" da *Fisons* que pode ser acoplado "on-line" ao cromatógrafo de fase gasosa GC ou GC-MS. O P&T é baseado no LSC 3000 da *Tekmar*, especialista nesta área há muitos anos. O sistema foi optimizado com a experiência de *FISPA*, especialistas em cromatografia em fase gasosa com colunas capilares e dotado de "cold-trap" de alta resolução. Estas adaptações são essenciais para melhorar a reprodutibilidade e a quantificação deste tipo de compostos orgânicos voláteis (VOC). O sistema funciona com alta eficiência, dispensando um "split" de desorção e assim assegura a introdução da totalidade da amostra na coluna capilar. Como consequência os limites de detecção vêm assim aumentados.



Análises de VOC no ar com o TD 800

O modelo TD 800 é o novo sistema de Termo-Desorção da *Fisons* que pode ser acoplado "on-line" ao cromatógrafo de fase gasosa GC ou GC-MS. Este modelo é baseado no AEROTRAP 6000 da *Tekmar*. O sistema TD 800 permite analisar compostos orgânicos voláteis no ar com tubos ou "canisters" recorrendo a uma interface específica. O módulo básico consiste num

sistema compacto e simples com painel frontal de controle de sistema. A parte analítica, em tubo de níquel aquecido, garante a integridade da amostra. A humidade das amostras pode ser eliminada e, assim, amostras com elevada percentagem de água poderão ser analisadas quase sem problemas. O software específico *Tek-Link* em ambiente Windows 3.1 permite controlar o sistema a partir de um computador.



NA 2000 da Fisons - O método alternativo para análises de Análises Kjeldahl

Desde há várias décadas que o método Kjeldahl é usado para determinar a quantidade de azoto (das proteínas) em produtos alimentares, produtos animais, cereais e outros materiais biológicos. O analisador de proteínas da *Fisons* é a alternativa ideal para este tipo de análises. O sistema é altamente eficiente e rápido: depois da pesagem das amostras, a sua introdução num amostrador automático (tipo carrossel) permite obter resultados em minutos.



A espectrometria de massa em imagens

Trata-se de um livro com bastante interesse, do Dr. Luis Esteban, com mais de 190 ilustrações a cores, demonstrativas dos conceitos e métodos utilizados em espectrometria de massa. O livro é publicado em espanhol e inclui os seguintes capítulos: Conceitos básicos; Teoria geral da ionização por impacto electrónico; Espectros de massa; Sistemas de introdução de amostras gasosas, líquidas e sólidas; Anali-

sadores (magnéticos, quadropolares, TOF, armadilha de iões, ressonância ciclotrónica); Sistemas de ionização, técnicas "brandas" (GC-MS, LC-MS, ICP-MS, GD-MS); Iões metaestáveis; Sistemas em tandem (MS/MS, BE, EB, EBE, QQQ, etc.); A análise isotópica em espectrometria de massa e Técnicas especiais.

O texto acessível deste livro prende tanto o leitor experiente na técnica como o mais iniciado. Aliás o comentário do Prof. García Domínguez do Instituto Rocasolano é elucidativo "ao folhear superficialmente o livro, fica-se com a sensação que as magníficas imagens descrevem por si só, tudo o que se pretende transmitir ao leitor".

Contacto:
DIAS DE SOUSA, Lda
Quinta da Piedade, Lote 15, r/c - 2625 Póvoa de Sta Iria
Tel. (01)9592316 - Fax (01)9590813



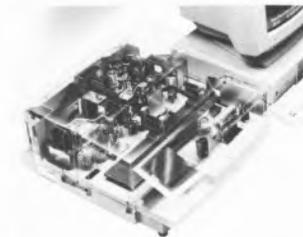
Espectrofotómetros de UV-VIS (ATI Unicam) - Sistema integrado único de calibração/validação

Os espectrofotómetros UV3 e UV4 de duplo feixe, podem agora ser equipados com um conjunto de filtros que verificam a calibração do aparelho com padrões internacionais. A unidade UVC foi desenhada para ajudar os utilizadores que tenham que cumprir as normas GLP (Good Laboratory Practice), EN 45001, ISO/IEC guia 25 e ISO 9000, onde os aparelhos devem ser apropriadamente mantidos e calibrados, assim como os registos de calibração facilmente acessíveis. Os modelos UV3 e UV4 (optimizados para cumprimento das farmacopeias internacionais) incluem feixe verdadeiro, com modulador "hatten" de baixa inércia (ciclos de medição cada 5 milissegundos), redes halográficas, todos os elementos ópticos são cobertos por quartzo (atingindo 90% da reflexão) e cada aparelho é acompanhado com um catálogo de especificações e um certificado de calibração.

Os espectrofotómetros ATI-UNICAM oferecem testes válidos em: exactidão do

comprimento de onda e da absorvência, ruído e radiação parasita. Estes critérios de medida atingem a gama de calibrações recomendada nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentar.

A unidade CVU permite testar a especificação em 10 minutos. A verificação completa incluindo ruído e radiação parasita podem ser feitos numa hora. O "software" Vision, baseado no MS Windows foi desenvolvido tendo em mente os requisitos de validação do operador. Inclui auditorias que registam todas as modificações feitas aos dados obtidos. Identificações de amostra, operador, hora e data, garantem uma completa informação.



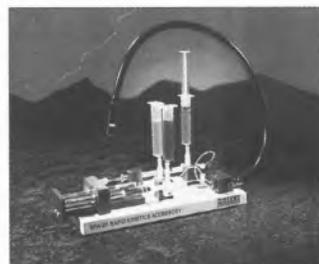
Contacto:
UNICAM - Sistemas Analíticos
Rua Gonçalves Crespo, 22-A
2795 Linda-a-Velha
Tel. (01)4142480 - Fax (01)4142006



Módulos industriais para detecção de gases (A & R Designs)

Muitos gases inflamáveis e tóxicos podem ser detectados (com os módulos industriais) em mono ou canal múltiplo, com alto grau de selectividade e resposta rápida. Todos os módulos da A & R Designs possuem leitura digital e alarmes sonoros e visuais. Adicionalmente pode ser instalado um "relay" para accionar ventoinhas, bombas, etc. A fácil instalação e o seu baixo custo são dois factores atractivos na escolha destes detectores.

Contacto:
ILC - Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda.
Rua Dr. Álvaro de Castro, 77 - 1600 Lisboa
Tel. (01)7962172 - Fax (01)7937035



Hi-Tech Scientific (SFA 20) - Cinética Rápida Acessório para "Stopped Flow" de espectrofotómetros e espectrofluorímetros

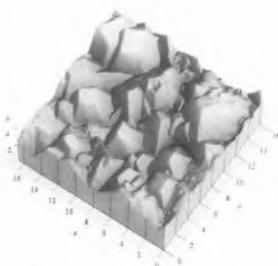
A série SFA-20 da Hi-Tech Scientific lançou uma nova gama de acessórios para cinética rápida usando a técnica de Fluxo Interrompido (Stopped Flow). Baseado no já clássico SFA-12, oferece maior versatilidade de modo a permitir desde a mais simples aplicação didáctica ao uso em investigação avançada e consumindo pequenas quantidades de reagentes, o que se torna particularmente útil quando estes são dispendiosos.

Esta série encontra-se disponível nas versões simples e multi-mistura, utiliza seringas estanques de alta qualidade de fácil substituição e com capacidades entre os 250 l e 5 ml. As seringas são montadas fora do circuito termostaticado das amostras, para evitar a possibilidade de quaisquer fugas a baixas temperaturas e permitir um intercâmbio fácil em aplicações envolvendo misturas de composição variável.

Na versão multi-mistura um "loop" de 10 l adicional proporciona a adição atrasada de um terceiro reagente. A montagem é feita numa base rígida que permite que a paragem do fluxo seja precisa e instantânea.

A célula de fluxo serve em qualquer espectrofotómetro ou espectrofluorómetro UV/VIS que aceite células de 1 cm (percurso óptico) e 15 mm de altura de feixe. Podem ser adquiridas células especiais para instrumentos com outra altura de feixe ou geometria óptica. Outras alternativas incluem células com capacidade inferior e CD para uso com espectropolarímetros de dicroísmo circular.

Contacto:
BIODINÂMICA - Biónica Aplicada, Lda
Rua da Guiné, 8 C/V Esq. - 1100 Lisboa
Tel. (01)8150760 - Fax (01)8150770



Microscópios SPM

A *Park Scientific Instruments* e a *Criolab* levarão a efeito de 21 a 23 de Novembro um encontro subordinado ao tema "Microscopia STM e AFM", onde os participantes poderão operar as suas próprias amostras no equipamento *Park*. A *Criolab* preparou-se para poder oferecer localmente o apoio pós-venda, de qualidade, que os seus clientes conhecem. No seu interesse contactar:

Contacto:
CRIOLAB, Lda
 Apartado 3199 - Leça da Palmeira - 4450 Matosinhos
 Tel. (02)9964845 - Fax (02)9964847

Uma nova tecnologia de evaporadores para tratamento de águas residuais

A empresa Finlandesa *Hadwaco* desenvolveu um novo sistema, patenteado, para o tratamento de águas residuais industriais, que permite a construção de unidades de produção de ciclo fechado. O sistema baseia-se na tecnologia de evaporação, e o seu núcleo é um elemento de transferência de calor, de plástico, sobre o qual a água ferve.

As vantagens dos elementos de plástico são que oferecem uma boa resistência química e que se pode construir superfícies de transferência de calor grandes a um custo baixo.

A evaporação é considerada em geral como um método ideal mas dispendioso de tratamento de águas residuais, devido a custos de investimento e operacionais elevados. Num evaporador convencional, a superfície de transferência de calor é o item de maior custo individual.

A empresa *Hadwaco* afirma que os custos de evaporação e o seu consumo de energia podem ser diminuídos pela utilização de novos materiais e através de uma melhor concepção do evaporador. Em consequência da nova tecnologia, a evaporação

tornou-se uma alternativa competitiva no tratamento de águas residuais industriais.

A tecnologia baseia-se na evaporação, isto é, a corrente de efluente é concentrada por vaporização do seu teor de água. As substâncias secas permanecem no concentrado e a água limpa pode ser reconduzida à instalação industrial como água de processamento. Graças a uma pressão operacional baixa, a água ferve a 50° C. Em princípio o processo funciona como uma bomba de calor, o que significa que a pressão do vapor e a temperatura são aumentadas por meio de um ventilador, e o vapor é então utilizado como o meio que fornece o calor para evaporação de mais efluente.

Os dispositivos deste tipo chamam-se evaporadores MVR (Mechanical Vapour Recompression — Recompressão Mecânica do Vapor). Em condições de funcionamento normal o evaporador *Hadwaco* não necessita de qualquer adição de calor, somente energia eléctrica para os ventiladores e as bombas. Tem sido anunciado que o consumo de energia eléctrica é de 8-9 kWh por tonelada de água evaporada, o que significa que aproximadamente 120 litros de água limpa podem ser produzidos por um kWh de energia eléctrica.

A tecnologia tem sido testada com sucesso em condições reais em instalações piloto, por exemplo na fábrica de pasta de papel *Kymi Kymmene* em *Kuusaniemi*, na Finlândia. Estão programados ensaios posteriores com vários tipos de águas residuais para a instalação piloto existente, que possui uma capacidade de 15 m³ / dia. Num evaporador à escala industrial podem ser necessárias capacidades até 10.000 m³ / dia.

Os evaporadores são construídos em módulos, cada um dos quais com uma capacidade de 300 m³ / dia.

As aplicações mais importantes são na indústria de polpa de papel. O objectivo é a construção de instalações de produção sem efluentes, nas quais a água que foi limpa é reciclada e o concentrado é solidi-



ficado por meio de operações de secagem ou incineração. Além das indústrias de polpa e de papel, a tecnologia pode ser também utilizada no tratamento de outros tipos de águas residuais industriais e para a evaporação de diversas soluções de processamento, como por exemplo nas indústrias de produtos alimentares e dos metais.

A *Hadwaco Ltd Oy* iniciou o funcionamento em Março do ano passado. A empresa é propriedade das empresas finlandesas *Oy Hakman AB*, *IVO Energy Conservation Fund* e *JP — Internacional Oy*.

De acordo com a empresa Finlandesa *Hadwaco*, a evaporação pode tornar-se uma alternativa competitiva para a indústria de tratamento de águas residuais industriais, graças a uma tecnologia recentemente desenvolvida. As instalações são compostas por módulos MVR, cada um dos quais possui uma capacidade de evaporação de 300 m³ / dia. A tecnologia foi apresentada pela primeira vez na Feira *Achema*, em *Frankfurt*, de 5 a 11 de Junho.

Contacto:
Hadwaco Ltd Oy
 Mr. Peter Koistinen ou Mr. Leif Ramm-Schmidt
 Emalikatku 10 B, FIN-04400
 JÄRVENPÄÄ, Finlândia
 Telefone: +358 0 291 261, - Fax: +358 0 291 2389

Espectrofluorimetria*

FERNANDO PINA**

O FENÓMENO DA ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ PELAS MOLÉCULAS

A cor e a absorção. Muitos compostos exibem cor. Esta propriedade resulta do facto das moléculas não absorverem de igual modo a todos os comprimentos de onda que constituem o espectro da luz visível.

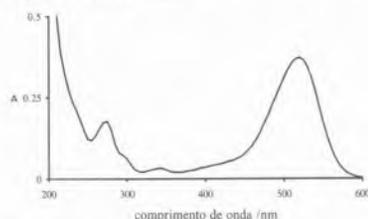


Fig. 1 - Espectro de absorção de uma antocianina, no caso a malvina, corante natural da *Malva Sylvestris*, donde lhe provém o nome, mas igualmente abundante noutras flores e frutos. É um dos corantes dos vinhos novos.

Por exemplo a malvina, um abundante corante natural, absorve eficazmente a luz visível numa banda estreita de comprimentos de onda centrada a 520 nm, isto é a luz verde do espectro. É por essa razão que a Malvina é vermelha. A cor dos compostos é a complementar da luz que absorvem. Um composto que absorva no azul é amarelo e vice versa. Uma solução que absorva a todos os comprimentos de onda é preta, e os compostos que não absorvem no visível são brancos. Ser branco não significa necessariamente que não absorva luz. A gama do ultravioleta (U.V.) é também luz, e temos acesso instrumental fácil à zona do U.V. entre os 200 nm e cerca de 380 nm (a 380 nm começa o azul). Se a nossa visão fosse sensível ao ultravioleta, os compostos que vemos brancos surgiriam com cores diversas. É que do ponto de vista físico-químico não há distinção qualitativa entre luz visível e luz U.V. Aliás a maior parte dos compostos (incluindo os de cor branca) absorvem no U.V..

A lei de Lambert-Beer. Para caracterizar o modo como a luz é absorvida pelas moléculas, utiliza-se o chamado espectro de absorção, que consiste na medição da absorvência em função do comprimento de onda, como se mostrou previamente na fig.1. Geralmente dissolve-se o composto num solvente que seja bastante transparente. A água é um bom exemplo destes solventes; o etanol outro. No espectro representa-se a absorvência em função do comprimento de onda (ou

de outra unidade) da radiação. De acordo com a lei de Lambert-Beer

$$A = \epsilon b C \quad (1)$$

onde A é a absorvência (ou absorvência), b o percurso óptico, C a concentração da espécie em solução, e ϵ o coeficiente de absorção molar. A absorvência por seu lado é igual

$$A = -\log_{10} T \quad (2)$$

sendo T a transmitância, igual à razão I/I_0 onde I é a intensidade da luz que emerge (a que não é absorvida) e I_0 a intensidade da luz incidente. A absorvência é por isso uma medida da quantidade de luz absorvida. Uma absorvência de 1 significa que a solução absorve 90%, da luz e para uma absorvência de 2 essa percentagem é 99%. de acordo com a expressão

$$I_{abs} = I_0 - I = I_0 - I_0 T = I_0 (1 - 10^{-A}) \quad (3)$$

onde I_{abs} é a intensidade da luz absorvida, ou seja a diferença entre a intensidade da luz incidente, I_0 e a luz emergente, I .

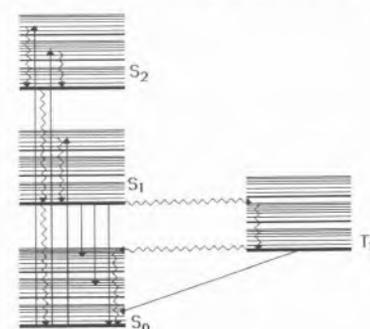
Sobre a energia absorvida pelas moléculas. A absorção de energia tem uma particularidade: é feita por quanta, por quantidades discretas (fotões). Uma molécula em equilíbrio com o meio ambiente, antes da absorção de qualquer fotão, está no *estado fundamental*: após a absorção de um fotão passa a um *estado excitado*.

É muito útil separar a energia absorvida por uma molécula em três componentes: Electrónica, Vibracional- Rotacional e de Spin. A energia electrónica corresponde à maior fatia da energia total absorvida. Quando por exemplo a malvina absorve a radiação de 520 nm, um electrão é promovido de uma orbital molecular de mais baixa energia para uma orbital molecular de energia mais elevada, mais propriamente do estado electrónico fundamental denominado S_0 , para um estado excitado designado S_1 . A diferença de energia entre os níveis vibracionais ($v=0$) de ambos os estados, corresponde aproximadamente à energia electrónica. Outra componente da energia absorvida é a energia vibracional e rotacional. Trata-se de quantidades de energia muito mais pequenas do que a energia electrónica, no domínio do infra-vermelho, energia associada ao movimento vibracional e rotacio-

nal. Esta energia resulta do facto de na maioria das moléculas a transição ser feita entre ($v=0$) de S_0 e estados vibracionais de maior ordem dos singuletos excitados. Finalmente a energia de spin. Nos estados singuleto (símbolo S) os electrões estão todos emparelhados, e o valor do spin é 0. Nos tripletos (símbolo T) existem dois electrões desemparelhados e o valor do spin é 1. Como emparelhar electrões custa energia, por exemplo o estado tripleto T_1 (tripleto de menor energia) possui menos energia do que o equivalente singuleto S_1 (singuleto excitado de menor energia). Todavia há que ter em conta uma característica muito importante da absorção de energia, que é o facto da eficiência da absorção entre estados com spin diferente ser muito pequena. Como a maioria das moléculas possui um estado fundamental de singuleto S_0 , a população de um estado tripleto não se pode fazer por absorção directa de luz a partir do estado fundamental. A diferença de energia entre um singuleto e um tripleto é menor do que a energia electrónica posta em jogo na "absorção electrónica", mas mesmo assim da sua ordem de grandeza.

Modelos de representação dos estados electrónicos de uma molécula. os modelos são abstrações teóricas usadas para compreender os factos experimentais. Não devemos tomar os modelos pela realidade que é sempre mais complexa. Feito este alerta, e tendo em conta o que foi afirmado no parágrafo precedente, representa-se na fig.2 o diagrama de Jablonski para uma molécula. As três componentes da energia ficam bem ilustradas na figura. Cada estado de energia electrónico, possui diversos níveis vibracionais e estes por seu lado ainda apresentam níveis rotacionais. Os singuletos representam-se à esquerda e os tripletos à direita (neste caso representou-se um só estado de tripleto para não complicar a representação).

Fig. 2 - Diagrama de Jablonski para uma molécula.



No estado fundamental (S_0) à temperatura ambiente, as moléculas estão no nível vibracional zero. É daí que “partem” os electrões que vão popular os diversos estados electrónicos excitados. Porém populam diversos vibracionais e rotacionais. Note-se que na figura só foram mostradas algumas dessas possibilidades. Isto significa que a transição electrónica em vez de ser constituída por uma risca, como as transições atómicas, é o somatório de diversas riscas muito próximas, e a envolvente assume a forma de uma curva. Com excepção de raríssimos casos, toda a energia absorvida vem porém parar ao nível vibracional zero de S_1 , através de um processo de desactivação vibracional. É deste nível que parte da energia pode ser perdida para os diversos vibracionais e rotacionais do estado fundamental, por emissão de um fóton, fenómeno que se designa por fluorescência (traço direito) ou por desactivação não radiativa (traço quebrado). A energia pode ainda ser transferida não radiativamente para o tripleto, o chamado cruzamento entre sistemas. O nível emissivo do tripleto é também o vibracional zero. No caso de haver emissão de um fóton para o estado fundamental estamos perante uma fosforescência. O tripleto pode ainda perder a sua energia para o estado fundamental por um processo não radiativo

O diagrama de Jablonski é um modelo para explicar a absorção de luz (e também a emissão). Mas não é o único modelo. Um outro modelo muito útil é a representação da energia potencial em função de uma coordenada nuclear relevante. Este modelo é apresentado a duas dimensões. No entanto uma descrição mais completa da molécula exigiria um modelo n -dimensional. Este porém seria um modelo que perderia a sua capacidade de visualização. É por esta razão que se usa o modelo bidimensional. O que se perde em rigor ganha-se em facilidade de compreensão. Na Fig. 3 está representada a curva de energia potencial do estado fundamental e do primeiro singuleto excitado de menor energia. Cada curva representa um estado electrónico. Cada estado electrónico

possui diversos níveis vibracionais, e estes rotacionais, que foram excluídos da figura para não a complicar. Como modelo mais geral que é, este reduz-se ao diagrama de Jablonski se considerarmos a molécula fixa na coordenada nuclear de equilíbrio.

Princípio de Franck-Condon. O modelo das curvas de potencial permite-nos introduzir o princípio de Franck-Condon. Para visualizar este princípio consideremos a tal coordenada nuclear relevante, por exemplo uma ligação metal ligando num complexo ou a distância internuclear uma molécula diatómica. Os átomos da molécula diatómica, por exemplo, estão em movimento de extensão e compressão (afastam-se e aproximam-se) com um período de oscilação temporal da ordem dos 10^{-12} s. A absorção de luz é um fenómeno que ocorre num tempo muito mais curto da ordem dos 10^{-15} s. Esta diferença de tempos, 3 ordens de grandeza, é enorme. Para a comparar tomemos o tempo de vida médio do homem, qualquer coisa como 10^9 s, e o aparecimento do homem na terra 10^{12} s, ou a idade do Universo 10^{15} s. Três ordens de grandeza de diferença é de facto muito! Isto significa que quando da absorção de luz, entre o início e o fim do fenómeno, entre o electrão passar de uma orbital do estado fundamental para outra do estado excitado, os núcleos da molécula não têm tempo de se mover. Como consequência deste facto o estado excitado é obtido com uma geometria idêntica à do estado fundamental. Mas esta geometria não é geralmente a mais estável para o estado excitado, pelo que

este se rearranja até encontrar a sua geometria de equilíbrio; e esta geometria é muitas vezes completamente diferente da do estado fundamental, como teremos ocasião de referir mais em pormenor. O modelo das curvas de potencial é muito útil para descrever o princípio de Franck-Condon. Se a abcissa não se move, então a transição deverá ser vertical. Para saber qual o estado vibracional que vai ser populado preferencialmente, (o de partida é como foi dito o vibracional zero), faz-se a sobreposição da função de onda vibracional $v=0$ de S_0 com as diversas funções de onda vibracionais de S_1 . Ao maior valor (maior integral de sobreposição) corresponderá a banda vibracional mais intensa, ver fig.3. Na maioria dos casos, a banda mais intensa não corresponde ao $v=0$ do estado excitado. Significa que se produz um estado “quente”, (recordemos que a absorção de energia vibracional e rotacional é na gama dos infra-vermelhos). Este estado excitado “quente”, arrefece *i.e.* desactiva até ao vibracional $v=0$ do estado excitado, num tempo da ordem dos 10^{-12} s. Como já foi afirmado é deste nível vibracional que “parte” o electrão responsável pela emissão.

Seja no modelo de Jablonski seja no de curvas de energia potencial, a diferença entre os níveis (ilustrada pelas setas direitas), tanto no espectro de absorção como no de emissão, está relacionada com a energia das bandas representadas no espectro. Essa relação é visível na Fig.3.

Emissão de luz. Fluorescência e fosforescência. A emissão de fluorescência (ou de fosforescência) pode ser seguida com um espectrofluorímetro. Neste caso escolhe-se um comprimento de onda de excitação, necessariamente onde a molécula absorva e recolhe-se a luz emitida aos diversos comprimentos de onda. No final representa-se a intensidade de emissão em função do comprimento de onda e obtém-se um espectro que se designa por espectro de emissão,

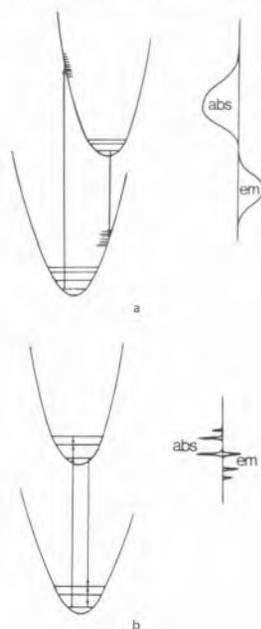


Fig. 3 - Diagrama de curvas de potencial. Em a o espectro de absorção possui o máximo da banda de absorção a comprimentos de onda menores (maior energia) do que o respectivo espectro de emissão. Em b devido ao facto do estado excitado não estar distorcido em relação ao estado fundamental, as curvas têm coordenadas nucleares médias semelhantes e a absorção $0 \leftarrow 0$ é praticamente coincidente com a emissão $0 \rightarrow 0$.

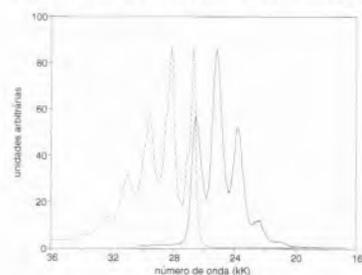


Fig. 4 - Espectro de absorção do antraceno à esquerda e respectivo espectro de emissão à direita. As unidades são kilo Kaiser ($1kK=1000\text{ cm}^{-1}$).

Fig.4. Sobrepondo o espectro de absorção com o espectro de emissão, verifica-se algumas vezes que são a imagem no espelho um do outro. Tal facto resulta dos níveis vibracionais estarem espaçados de um modo idêntico no estado fundamental e no estado excitado.

Desvio de Stokes. Uma informação muito importante sobre a natureza do estado excitado é a diferença energética das transições entre os vibracionais zero, nos espectros de absorção e de emissão. Quanto maior for essa diferença mais deslocado tem de estar o estado excitado, isto é, a sua coordenada nuclear média deve ser maior, o que implica uma maior distorção na sua geometria, ou seja, no modelo de curvas de energia potencial, a curva de S_1 tem de estar deslocada para a direita em relação a S_0 . Esta distorção não é surpreendente, já que o estado excitado possui geralmente electrões em orbitais antiligantes, o que faz aumentar as distâncias internucleares. Voltando à fig.3 a podemos observar um elevado desvio de Stokes, enquanto na fig.3b se observa um pequeno desvio.

Molécula no Estado Excitado. Uma Nova Espécie Química. Consideremos uma molécula simples tal como o formaldeído. O seu estado excitado possui propriedades físico-químicas completamente diferentes, como podemos avaliar da leitura da tabela 1.

TABELA 1:
COMPARAÇÃO DOS ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO DA MOLÉCULA DE FORMALDEÍDO

	Estado fundamental	Estado excitado
energia	0	+ 76 kcal/mol
geometria	planar	piramidal
magnetismo	diamagnético	paramagnético
momento dipolar	2,3 D	1,3 D
distância CO	1,22 Å	1,31 Å
frequência de vibração CO	1745 cm^{-1}	1180 cm^{-1}
tempo de vida	∞	$< 10^{-9}$ s

À parte a maior energia e o curto tempo de vida (resultado da emissão ser espontânea) o formaldeído, a exemplo de tantas outras moléculas, é uma nova espécie no estado excitado. Senão vejamos: contrariamente ao que se passa no estado fundamental a geometria é piramidal; o espectro de absorção U.V. Vis. e o infra vermelho completamente diferentes, a distância internuclear CO distinta... etc.

Outras propriedades das moléculas mudam completamente no estado excitado. Por exemplo o pK_a do fenol que é de 9,9 no estado fundamental, passa a

ser cerca de 4 no estado excitado. O fenol é mais ácido no estado excitado. Este comportamento é facilmente entendido quando se analisa o espectro de absorção desta molécula. No fenol o electrão é promovido de uma orbital não ligante situada no oxigénio, para uma orbital π^* (antiligante) localizada no anel. O oxigénio do átomo de fenol no estado excitado é por essa razão mais positivo e daí resulta a sua maior acidez.

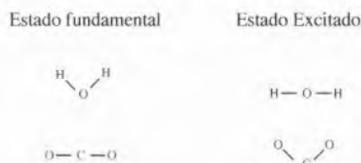


Fig. 5 - Comparação de geometrias entre o estado fundamental e o estado excitado.

Na figura 5 pode o leitor encontrar dois exemplos de diferenças de geometria entre o estado fundamental e o estado excitado. A fotoquímica é de facto uma *nova dimensão da química*.

Fluorescência e fosforescência. Da teoria à prática. Para obter experimentalmente um espectro de fluorescência ou de fosforescência utiliza-se um espectrofluorímetro cujo diagrama se inclui na fig. 6

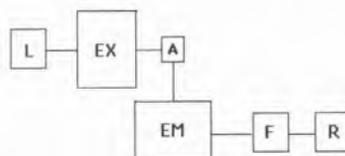


Fig. 6- Esquema de um espectrofotómetro: L-lâmpada; EX-monocromador de excitação; A-porta-amostra; EM- monocromador de emissão; F-fotomultiplicador; R-registador

O espectrofluorímetro é constituído por uma lâmpada que pode ser de espectro contínuo, por exemplo de Xenon ou de espectro de riscas, por exemplo de mercúrio de média pressão. Em qualquer dos casos ter-se-á de seleccionar uma energia de excitação, (geralmente corresponde a seleccionar um dado comprimento de onda), que habitualmente é feito através de um monocromador, designado monocromador de excitação. Escolhida a energia de excitação, (obviamente o primeiro critério de escolha, é que essa energia seja absorvida pelo composto e daí a necessidade de conhecer previamente o espectro de absorção), o feixe de luz incide numa célula contendo uma solução do composto emissivo. Podem utilizar-se outras técnicas para obtenção

de espectros de emissão de fluorescência, que não seja a dissolução do composto num solvente que não absorva ao comprimento de onda de excitação, mas esta é sem dúvida a mais comum. Ao ser excitada a solução emite. No entanto é preciso analisar com detalhe as características dessa emissão. Com já foi referido, a emissão é, salvo raríssimas excepções, feita a partir do nível vibracional zero de S_1 ou T_1 . E do mesmo modo que na absorção, a transição é vertical, e diversos níveis vibracionais e rotacionais de S_0 podem ser populados. Isto é, obtemos novamente um espectro de bandas. Esta característica da emissão obriga a que a luz emitida seja canalizada para um segundo monocromador designado por monocromador de emissão, que selecciona as diversas energias (em unidades de comprimento de onda). A recolha da luz para o fotomultiplicador de emissão é geralmente feita a 90° . Resta converter essa luz, já separada em energias, num sinal, o que é feito através de um fotomultiplicador. O fotomultiplicador dá origem a um sinal (a cada comprimento de onda) que é proporcional ao número de fótons emitido. A última etapa é representar graficamente a intensidade do sinal em função do comprimento de onda.

Rendimento quântico. No fenómeno de absorção a "aptidão" que uma molécula tem para absorver luz, mede-se pelo já referido coeficiente de absorção molar (ϵ). Na emissão a "aptidão" para emitir é medida de um modo formalmente muito simples, através do chamado rendimento quântico. Este é a razão entre o número de fótons emitidos, N_{em} , e o número de fótons absorvidos, N_{abs} . Se considerarmos o número de fótons emitidos no intervalo de tempo Δt , *i.e.* a intensidade de emissão I_{em} dividido pelo número de fótons absorvidos no mesmo intervalo, *i.e.* a intensidade de absorção I_{abs} , podemos escrever

$$\phi = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{\frac{I_{em}}{\Delta t}}{\frac{I_{abs}}{\Delta t}} = \frac{I_{em}}{I_{abs}} \quad (5)$$

O parametro I_{abs} eq.(3), já é nosso conhecido dos parágrafos anteriores. Mas justamente aqui começa a primeira dificuldade. Para determinar I_{abs} não só se deve conhecer a absorvência A, que é fácil de determinar através do espectro de absorção, mas também I_0 , cujo cálculo é razoavelmente complicado. A juntar

a esta dificuldade experimental, o cálculo de I_{em} também não é simples. Independentemente do ângulo utilizado para conduzir a luz de emissão para o fotomultiplicador de emissão, nunca se pode recolhê-la toda. A amostra é excitada e emite em todas as direcções, e só parte vai ser conduzida para o monocromador. Esta limitação é responsável pela introdução de um parâmetro de geometria nos espectros de emissão, e ainda pelo facto destes espectros serem representados em unidades arbitrárias.

A solução deste problema não é complicada. Basta utilizar um outro composto do qual se conhece com rigor o rendimento quântico, que vai servir de padrão. Porém este cálculo obriga a ultrapassar uma outra dificuldade. O fotomultiplicador não tem uma resposta igual a todos os comprimentos de onda e o espectro de emissão precisa de ser corrigido. Não vamos entrar em detalhes sobre os métodos de correcção dos espectros de emissão, em cuja bibliografia o leitor poderá encontrar as indicações necessárias. Nos espectrofluorímetros modernos, vem incluído um ficheiro de correcção que permite obter de um modo simples o espectro corrigido. Isto é o espectro que seria obtido se o monocromador de emissão respondesse de igual modo a todos os comprimentos de onda.

Vencido o último obstáculo podemos agora calcular o rendimento quântico de emissão de um composto usando para o efeito um padrão. Para tal prepara-se uma solução do composto e outra do padrão de modo a que absorvam de igual modo ao comprimento de onda de excitação. Traçam-se os espectros de emissão corrigidos de ambos os compostos, que se integram de modo a obter todos os fótons emitidos. A razão entre as integrações é igual à razão dos respectivos rendimentos quânticos.

$$\frac{\phi}{\phi_p} = \frac{\int I}{\int I_p} \quad (6)$$

Soluções diluídas versus soluções concentradas. Existem algumas vantagens em utilizar soluções diluídas para obter os espectros de emissão. A expressão (3) pode ser desenvolvida em série, e se a absorvência A for bastante baixa, podem ser desprezados os termos de ordem superior a 2, dando origem a (7), onde ϵ e C são respectivamente a

absortividade molar e a concentração da espécie emissiva

$$I_{abs} = I_0 (1 - 10^{-A}) \approx 2.303 \epsilon I_0 C \quad (7)$$

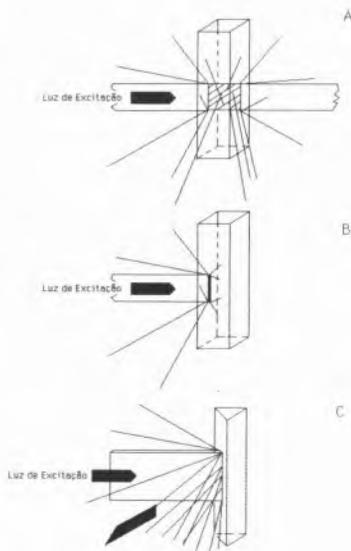
Voltando à definição de rendimento quântico, eq.(5), tendo em conta o factor geométrico G , podemos escrever

$$I_{em} = G \phi 2.303 I_{abs} C \quad (8)$$

O factor geométrico G , resulta como se disse, do facto de não se poder recolher a totalidade da luz emitida. De notar que a expressão (8) tanto se pode aplicar ao espectro integrado como a um valor de emissão a um dado comprimento de onda. Nesse caso G contém para além de um factor geométrico, uma dependência com o comprimento de onda de emissão, proporcional à forma do espectro de emissão.

A eq.(8) é também a base da *utilização da fluorescência como método analítico*. Com efeito, a um dado comprimento de onda de excitação e de emissão, mantendo a geometria, a intensidade de emissão é proporcional à concentração da espécie emissiva.

É frequente acontecer a um operador sem experiência, introduzir no espectrofluorímetro com geometria a 90° uma solução de uma substância muito emissiva e, para sua surpresa, não observar qualquer emissão ou quando muito deparar com uma emissão muito débil. Qual o motivo? A resposta é simples. Solução muito concentrada, ou melhor, uma solução que absorve demais.



Na fig.7A que corresponde ao caso de uma solução diluída, a luz incide na amostra como uma lâmina que a atravessa. Nestas condições a emissão provém dessa camada de luz que atravessa a solução. Pelo contrário uma solução muito concentrada como na Fig.7B, absorve praticamente toda a luz numa espessura pequena junto à superfície.. Podemos inclusive fazer alguns cálculos para avaliar a dimensão dessa camada, usando a eq.(3). Consideremos uma substância com um valor de absorvência molar de $10.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e uma concentração de 10^{-1}M . O percurso optico necessário para que 99.9% da luz haja sido absorvida (absorvência $A=3$) é de 3 mm. Nestas condições nenhuma luz de excitação chega à parte central da célula. E como o monocromador de emissão está apontado para o centro da célula não “vê” qualquer luz.

Nos casos em que não é desejável diluir a solução, pode recorrer-se a células triangulares, como exemplificado na Fig 7C. A lâmina de luz vai incidir no centro da célula, a emissão segue em diversas direcções, nomeadamente para a zona onde está apontado o monocromador de emissão

Aplicações. Devido à sua elevada sensibilidade a fluorescência é muito utilizada como método analítico, nomeadamente como método de detecção de técnicas cromatográficas como seja a “HPLC”. No entanto o maior fascínio desta técnica, é a possibilidade de obter de um modo tão simples informação sobre os estados excitados. Não reduzir a fluorescência a uma técnica analítica foi um também um dos objectivos deste escrito.

* em memória do Professor João Conte que me ensinou as primeiras letras de Espectroscopia, com uma grande saudade das estimulantes discussões no C.Q.E., a propósito de tudo e de nada, protagonizadas pelos meus companheiros, M. Prieto, A. L. Maçanita e E. Melo.

**Grupo de Fotoquímica do Departamento de Química da FCT/UNL, Quinta da Torre, 2825 Monte de Caparica

Fig. 7- Ilustração de alguns problemas práticos relacionados com a absorção da substância emissiva: A- solução diluída; B-solução concentrada; C-célula de geometria triangular para utilizar com soluções concentradas.

Análise do Programa *Le Chat*

J. P. LEAL*

Apesar do enorme interesse que os computadores têm despertado a nível do ensino, a quantidade de programas a ele dedicados nomeadamente em Química, concebidos e apresentados em português, ainda é reduzida. É por isso natural que o aparecimento de mais programas de Química em português, seja sempre uma boa notícia. Ainda para mais quando, alguns deles possuem uma qualidade que os torna comparáveis ao que de melhor se faz noutros países, ditos mais avançados. Está de parabéns o Projecto SoftCiências.

Passemos então à análise do programa propriamente dito. Num primeiro ecrã aparece-nos um gato (Le Chat) bastante engraçado, assim como um menu em que são apresentados os vários tipos de reacções que podem ser seleccionados (Tabela 1). Três delas são de tipo geral, sendo as outras três casos concretos. A diferença entre ambos os tipos reside apenas no facto de que para os casos concretos não se pode alterar o valor da constante de equilíbrio.



Ecrã principal do programa *Le Chat*

Uma vez efectuada a escolha entramos no segundo ecrã, onde toda a actividade se desenrola (Figura 1). Não sei se é totalmente original, mas, dispor as teclas de comando do avanço, recuo ou paragem da reacção (1-4, Fig.1) como os comandos de um vulgar gravador áudio, parece-me uma ideia engenhosa. Facilita enormemente a memorização das funções.

Para cada uma das reacções podemos alterar o volume (10, Fig.1), a temperatura (11, Fig.1) ou a constante de equilíbrio (12, Fig.1) e

ver qual o efeito produzido na reacção. Esta visualização pode ser feita "seguido" as moléculas como pontos coloridos no ecrã (7, Fig.1), vendo a evolução das concentrações das várias espécies envolvidas (8, Fig.1) ou seguindo a evolução do quociente da reacção ao longo do tempo (9, Fig.1). Pode ainda adicionar-se um catalisador e ver qual o efeito que ele produz, não alterando o estado final, mas sim a velocidade com que ele é atingido. As concentrações das espécies envolvidas são permanentemente apresentadas como barras coloridas (13, Fig.1) e em qualquer momento podem ser alteradas, seguindo-se depois a reacção do sistema a essa alteração (Princípio de Le Chatelier).

Embora o programa tenha sido pensado para funcionar com rato, não foi descurado o facto de muitos computadores mais antigos ainda o não possuírem. A substituição por comandos no teclado não torna o programa pesado, continuando a ser agradável trabalhar com ele.

Uma utilização extremamente fácil, o seu aspecto sóbrio e a sensação de estarmos num jogo, tornam o programa muito apelativo, sendo uma excelente ferramenta para ver como as reacções se comportam "ao vivo".

É ainda de realçar o manual que se encontra simples, mas completo para um programa deste tipo. Destacam-se as Palavras-Chave (uma série de conceitos relacionados com equilíbrio e com o Princípio de Le Chatelier e que são sumariamente explicados quer no manual quer na ajuda interactiva no próprio programa), os três roteiros (dois para alunos do 10º ano e um outro para o 12º ano, e que guiam os alunos numa visita muito instrutiva pelo programa e suas potencialidades) e finalmente uma pequena bibliografia de Henri Louis Le Chatelier. Uma última nota para referir que está prevista para futuras versões uma opção de jogo em que o aluno tentará adivinhar qual será a evolução antes de a visualizar no monitor.

Uma apreciação global do programa, só pode ser muito positiva.

Quaisquer questões poderão ser enviadas para a sede da SPQ ao cuidado do autor desta análise. O programa *Le Chat* foi posto à disposição da SPQ pelo projecto SoftCiências, e está na sede da Sociedade à disposição dos sócios que o pretendam consultar antes de o adquirirem.

A NOSSA CLASSIFICAÇÃO:

Cálculo	—
Gráficos	5
Interação com o utilizador	5
Impressão	—
Manual	4

1-Mau, 2-Sofrível, 3-Razoável, 4-Bom, 5-Muito bom

Necessidades de Hardware:

IBM PC ou compatível com placa EGA (ou VGA). É fornecido numa disquete de alta densidade (3"1/2), e pode funcionar a partir da mesma. No entanto, a existência de um disco rígido facilita as operações em termos de velocidade. O rato, sem ser necessário, também facilita a interacção com o utilizador.

Fornecedor:

Projecto SoftCiência, Coimbra
(ver: *Química* 52 (1994) 8).

Preço (1994):

2000\$00 (sócios SPQ,SPF,SPM)
2500\$00 (não sócios)

1- Dep Química, ICEN-INETI, Sacavém.

TABELA 1 - EQUAÇÕES QUÍMICAS DISPONÍVEIS

1	$A + B \rightleftharpoons C + D$
2	$A + B \rightleftharpoons C + 2 D$
3	$2A + 3B \rightleftharpoons 2C + D$
4	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
5	$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$
6	$N_2H_4 + O_2 \rightleftharpoons N_2 + 2H_2O$

* Dep. Química, ICEN-INETI, Sacavém

correspondência

Li com agrado "Quatro horas de Química" (*Química* 53 (1994) 56). Verifiquei contudo que dos nomes citados por Camilo, apenas se davam elementos sobre Orfila. Compreende-se que não se tenha feito o mesmo com Berzelius e Liebig, pois são sobejamente conhecidos.

Porém, e aliás justificadamente, embora pelo motivo oposto, isso também aconteceu com o lente de Química da Academia Politécnica, Joaquim de Santa Clara de Sousa Pinto. Julgo, que apesar de tudo seria interessante

saber-se que este ex-frade (como diz Camilo) era irmão de um reitor famoso (Conselheiro Basílio Alberto) e de um lente de Matemática, ambos da Universidade de Coimbra, e que foi autor de duas obras de Química, *Sinonymia Chimica ou nomes antigos e modernos dos productos chimicos mais usados* (Porto, 1844) e *Noções gerais e elementares de Chymica theorica e pratica, traduzidas e coordenadas...* (Porto, 1856).

Um leitor identificado

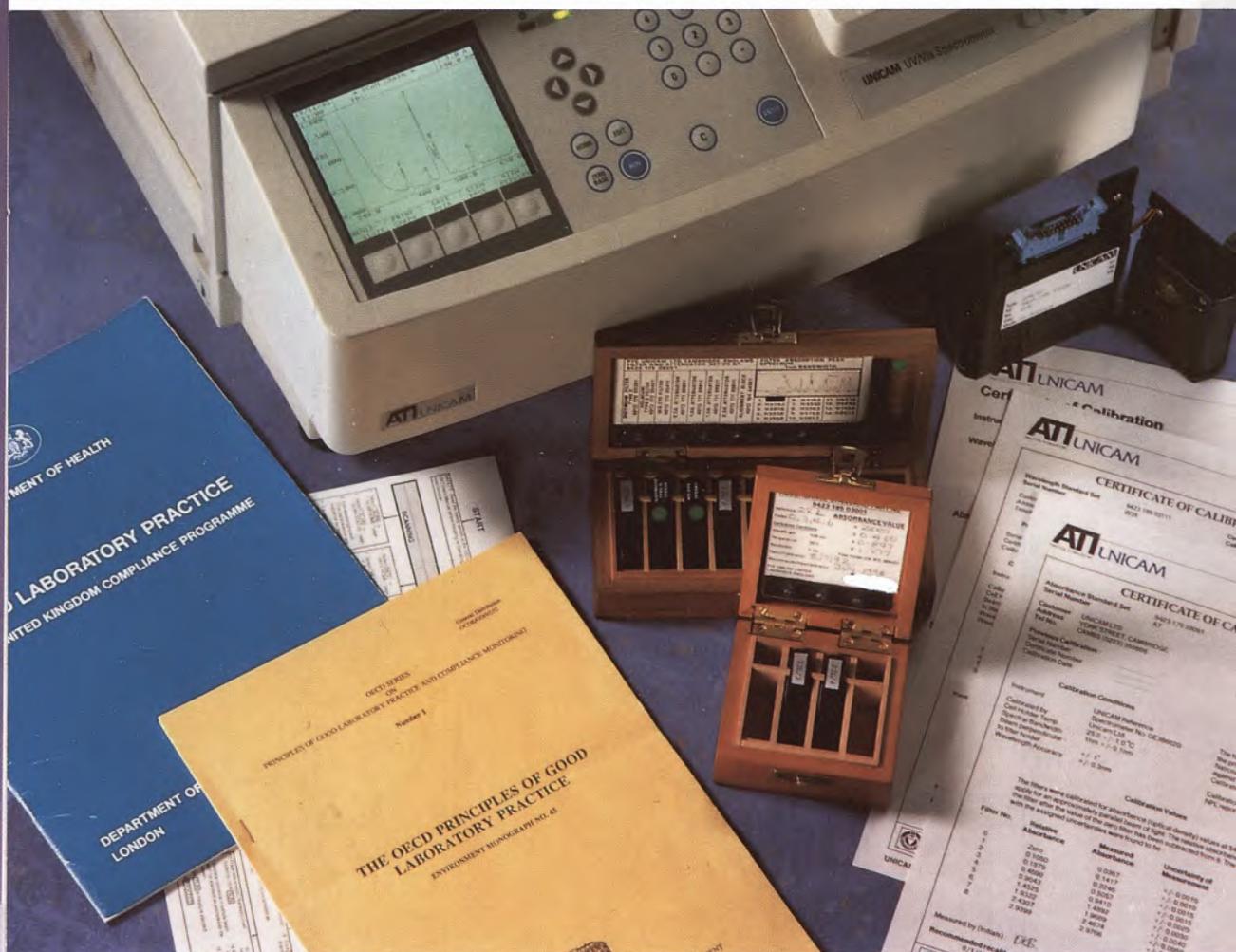
Livros recebidos

- F. H. Jardine, *How to do your Student Project in Chemistry*, Chapman & Hall, Londres, 1994 (110 pp.)
- F. Horácio Sousa, *Quimicomagia*, Almedina, Coimbra, 1994 (97 pp.)

ERRATA

Página	Coluna	Onde está	Deve ler-se
1	3	José Empif	José Empis
28	1	$E = h\delta$	$E = h\nu$
28	3	Na ... apresenta-se	Na Figura 1 apresenta-se
65	Quadro III	péptidios	péptidos

B.P.L.? ACREDITAÇÃO?



JÁ NÃO HÁ PROBLEMA !

Com a UNIDADE DE CALIBRAÇÃO VALIDAÇÃO (UCV), e outros acessórios disponíveis, as séries UV de espectrofotômetros UV/VIS, permitem automaticamente verificar a calibração e ainda calibrar o equipamento. As UCV são fornecidas com o respectivo certificado de calibração, assim como os espectrofotômetros.

Tanto o equipamento como o software estão validados, estando o processo disponível para quem o solicitar.

ATI UNICAM R. GONÇALVES CRESPO, 22-A
2795 LINDA-A-VELHA. TEL 4142480 FAX 4142006

A Turquesa vem aí...

LaChrom

***.. e com ela, a chave que lhe abrirá as portas
do século XXI***



Não tome nenhuma decisão sem falar connosco

MERCK Portuguesa, Lda.
R. Alfredo Silva, nº 3-C
1300 LISBOA
Telef. 3621434
Fax: 3621827