

# boletim

SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUÍMICA



Publicação Trimestral • N.º 31 (Série II) • Março 1988



Sadi Carnot (1791-1832)

RÉFLEXIONS  
SUR LA  
PUISSANCE MOTRICE  
DU FEU  
ET  
SUR LES MACHINES  
PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,  
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

---

A PARIS,  
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,  
QUAI DES AUGUSTINS, N.º 55.

1824

**Termodinâmica, suas leis e história**

# SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



## CORPOS GERENTES

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

## Conselho Fiscal

Presidente — **Virgílio Meira Soares**  
 Vice-Presidente — **Luís Alcácer**  
 Relator — **Margarida Salema**

## Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Vitor Lobo**  
 1.º Secretário — **Ferreira Gomes**  
 2.º Secretário — **Luísa Abrantes**

## ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

### Assembleia Regional

Presidente — **João Cabral**  
 1.º Secretário — **Raul Barroca**  
 2.º Secretário — **José Luis C. Figueiredo**

### Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

### Assembleia Regional

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

### Direcção da Delegação Regional

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

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

### Assembleia Regional

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

### Direcção da Delegação Regional

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

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

# boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

## Director:

JOAQUIM J. MOURA RAMOS

## Directores Adjuntos

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS  
 PALMIRA DIAS  
 BELARMINO A. SALVADO BARATA

## Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química  
 Av. da República, 37 - 4.º  
 1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

(Horário de expediente: de 2.ª a 6.ª-feira  
 das 10 às 13 horas)

## SECÇÕES TEMÁTICAS:

### Informações, actualidade

Rita Delgado (IST)

### Educação em Química e Ensino da Química

Vitor D. Teodoro (IPED)

### Química e Indústria

José da Costa Reis (CNP)

### Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)

### Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

### Química e Energia

Fernando Jorge Pina (UNL)

### Química e Saúde

Eduarda Rosa (Fac. Farmácia Lisboa)

### Computadores em Química

Fernando M.S.S. Fernandes (FCL)

### História da Química em Portugal

A. Amorim Costa (Univ. Coimbra)

### Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

## Publicidade

MARIA MATILDE MARQUES  
 Centro de Química Estrutural  
 Complexo Interdisciplinar — IST  
 Av. Rovisco Pais  
 1096 LISBOA Codex — Tel. 57 26 16 — Ext. 266

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

# Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 31 (Série II) • Março 1988

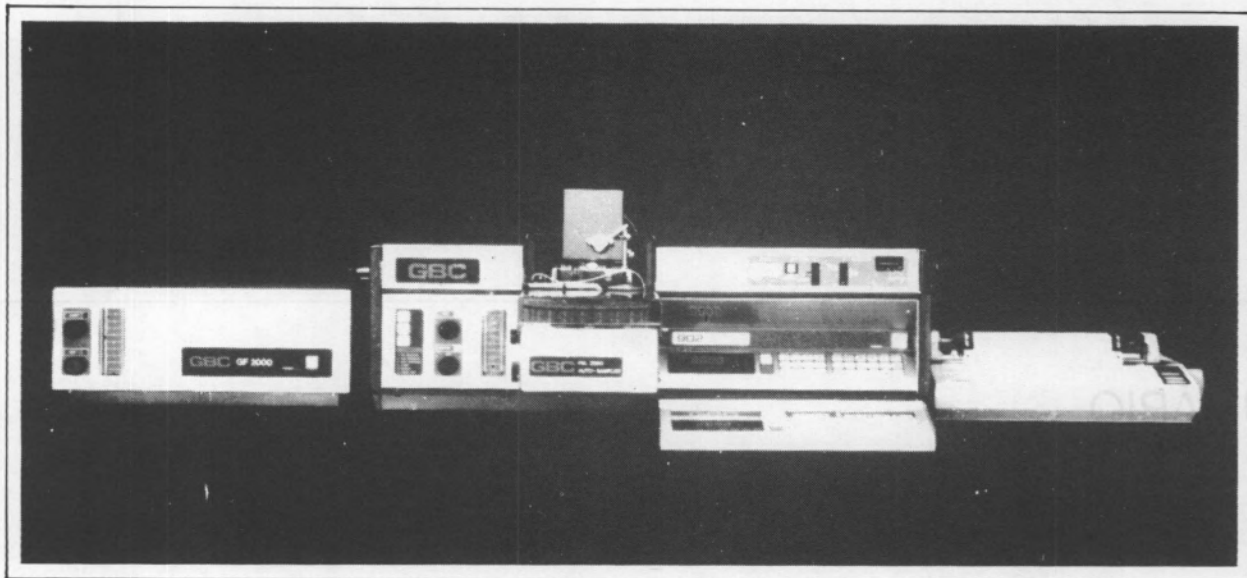
## SUMÁRIO

- Informações, Actualidade ..... 3
- A desonestidade em Ciência, *Mário N. Berberan Santos* ..... 9
- Termodinâmica, suas leis e história, *A.M.F. Palavra e C.A. Nieto Castro* ..... 11
- Um banco de dados de Entalpias de vaporização e de sublimação, *H.P. Diogo, M. Dionísio, A.M. Galvão e J.A. Martinho Simões* ..... 22
- Da Farmácia Galénica à Farmácia Química no Portugal Setecentista, *A.M. Amorim da Costa* ..... 23
- Passatempo, problema n.º 2 ..... 28
- Química e Arqueologia: o doseamento do fluor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas, *A.J. Carvalho da Cruz* ..... 29
- O novo léxico científico de *Florêncio Vesúvio* ..... 31
- O metanol e as células de combustível, *Inês Fonseca* ..... 32
- Curvas de titulação experimentais vs curvas de titulação simuladas, *C.A. Costa Campos* ..... 36
- Contribuição para a clarificação dos conflitos sociais nos grupos de investigação científica, *Euclides Marks* ..... 41



# GBC

ABSORÇÃO ATÓMICA



AGORA EM PORTUGAL

ABSORÇÃO ATÓMICA CHAMA-SE:

# GBC

EXCELENTES EQUIPAMENTOS

AOS MELHORES PREÇOS DO MERCADO

(2 sistemas vendidos nos primeiros 3 meses de promoção)

PEÇA-NOS UMA OFERTA.

DISTRIBUIDORES EM PORTUGAL:



**DIAS DE SOUSA LDA**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.º D.  
2625 PÓVOA DE STA. IRIA  
TEL. (01) 259 23 16 - 259 24 09  
TLX. 43926 DISO P

PRAÇA PEDRO NUNES, 94  
4000 PORTO  
TEL. (02) 93 14 99 - 93 38 09  
TLX. 26250 NSC P

## Informações, actualidade \*

### Em breve, vamos contar átomos!

A necessidade de ir cada vez mais longe na pesquisa de vestigiários tem levado a um aperfeiçoamento constante das técnicas analíticas. Consegue-se hoje determinar quantidades da ordem dos 10 a 100 partes por bilião (\*), para o caso dos elementos; porém, em muitos campos da ciência, engenharia e medicina as exigências são ainda maiores, da ordem de 1 parte por bilião. A título de exemplo, mencionamos a importância da ausência de impurezas no silício destinado à indústria electrónica, ou nas indústrias farmacêuticas preparativas.

Uma nova técnica iniciada por V. Letokhov da Academia de Ciências de Moscovo e S. Hurst do Laboratório Nacional de Dak Ridge em Tennessee, nos EUA, designada por espectroscopia de ionização ressonante (do inglês, Resonant Ionisation Spectroscopy, RIS) permite detectar um átomo ou molécula entre 10 milhões de biliões de outras (1 entre  $10^{19}$ ).

O processo baseia-se no facto de cada elemento poder ser caracterizado pela sua energia de ionização: elementos diferentes têm energias de ionização diferentes. Estas variam entre 3.9 e.v. para o Césio e 24.5 e.v. para o Hélio, que correspondem a saltos energéticos da ordem de 320 nm (UV próximo) e 50 nm (raios X), respectivamente.

Após o elemento ter sido ionizado, acelera-se o ião positivo formado através de um campo eléctrico aplicado, indo este embater num detector iónico.

A radiação ionizante provém de um laser. Os mais utilizados são os lasers de corantes que, como o próprio nome indica, abrangem só a região do visível, não possuindo a energia suficiente para se dar a ionização.

A inovação desta técnica está na utilização de uma série de lasers (dois ou três são o suficiente), de modo que o primeiro esteja sintonizado para promover a passagem de um electrão para o primeiro nível electrónico excitado, o segundo do primeiro nível excitado para o segundo, e assim sucessivamente. A ionização é conseguida através do somatório das diversas energias, sendo cada parcela a energia dada por cada laser de corantes.

Como as espécies no estado excitado tendem a voltar ao estado fundamental, a densidade óptica do feixe luminoso do segundo laser e seguintes tem de ser elevada, de modo que os fotões encontrem o electrão ainda no estado excitado.

Quando o elemento possui energias de ionização elevadas (maiores que 8 e.v.) utilizam-se outras técnicas como a excitação multifotónica, onde se dá a absorção de dois fotões de cada vez.

Pode ainda ser acoplado um espectrómetro de massa em vez do detector iónico (espectroscopia de massa de

ionização ressonante), constituindo um método de análise ainda mais poderoso.

V. Letokhov aplicou esta técnica na determinação de alumínio e conseguiu detectar teores de 1 em 100 biliões numa amostra de 3 mg de cristais de germânio muito puros, 1 num bilião no volume de 40 microlitros de água do mar e 5 num bilião em 40 microlitros de sangue humano. O conhecimento do teor em alumínio é muito importante, pois este elemento é considerado uma impureza nociva nos semicondutores e é o responsável pela alteração de alguns processos metabólicos nos seres vivos (como seja nos seres humanos ao nível da diálise dos rins), por algumas doenças pulmonares e do sistema nervoso.

Esta técnica é mais complexa quando utilizada em compostos, pois estes possuem, além dos níveis energéticos electrónicos, os vibracionais e os rotacionais. Isso faz com que seja muito difícil sintonizar os lasers para a energia exacta de ionização, pois a população nos estados excitados tende a espalhar-se por diversos estados vibracionais e rotacionais. Este problema pode ser resolvido trabalhando a temperaturas próximas do zero absoluto.

As aplicações no campo das moléculas são também muito grandes e já se conseguiu, por exemplo, distinguir os vários isómeros do xileno.

(Adaptado de New Scientist, 26 de Nov. de 1987)

### Espectrómetros Inteligentes em Química Analítica

A electrónica tem vindo a tornar as análises químicas mais rápidas e sensíveis.

Analisando a luz emitida por uma amostra um espectrómetro «inteligente», desenvolvido na Universidade do Arizona (EUA), pode identificar automaticamente os elementos presentes e medir as respectivas concentrações. M. Bonner Denton, professor de química nesta Universidade, responsável pelo desenvolvimento deste aparelho, diz que esta nova técnica revolucionará o futuro da espectroscopia óptica.

O aparelho é um espectrómetro de emissão atómica. Este tipo de aparelhos analisam a composição de amostras vaporizadas medindo a luz emitida pelos elementos constituintes. Cada elemento emite luz num comprimento de onda particular e a intensidade da linha espectral indica a quantidade de elemento pre-

\* Colaboraram neste número Margarida Costa Gomes, Ana Celeste Lopes, Jorge Magalhães, Agílio Pádua, Jorge Prates, Judite Carla Ramos, Luís Paulo Rebelo, José Armando da Silva e João Sottomayor.

(\*) — 1 bilião =  $10^{12}$

sente. Os aparelhos anteriores podiam analisar apenas 100 comprimentos de onda simultaneamente. O protótipo de Denton pode analisar 100 000 comprimentos de onda ao mesmo tempo.

Um ponto chave deste novo aparelho é um detector de luz original. Denton escolheu um dispositivo de injeção de carga (CID)<sup>1</sup> que à semelhança do familiar dispositivo de carga acoplado (CCD)<sup>2</sup>, acumula carga eléctrica em células numa matriz rectangular quando é exposto à luz.

A diferença entre os dois reside no modo como o sinal é interpretado. O CCD é muito usado em astronomia porque pode detectar intensidades luminosas muito baixas, mas o CID trabalha melhor quando a intensidade varia muito na zona do detector. Isto torna o CID a melhor opção para a espectroscopia de emissão atómica, onde a intensidade luminosa varia com diferenças muito ligeiras nas riscas luminosas até ao fundo escuro de não emissão. Os CID são usados comercialmente em câmaras de visão para *robots*, mas o grupo de Denton desenvolveu uma técnica diferente. A electrónica do espectrómetro lê a carga acumulada de duas formas: uma («não destrutiva») não a perturba, mas a outra («destrutiva») descarrega-a.

O espectrómetro primeiro sem destruir a informação analisa-a. Se a carga for pequena é deixada intacta de modo a haver acumulação. Porém, se for muito forte, o sinal é lido destrutivamente, descarregando a célula para nova recarga. Isto mantém as células das zonas intensas livres de saturação, dando tempo para que as das zonas mais escuras se carreguem o suficiente.

A posição de uma célula na matriz do detector identifica o comprimento de onda que é enviado para processamento comparativo usando uma base de dados interna. São precisos apenas uns milésimos de segundo para identificar a intensidade das riscas de emissão para os compostos mais abundantes na amostra.

As linhas de menor intensidade levam mais tempo, mas em poucos segundos o aparelho pode analisar uma amostra, incluindo os elementos vestigiários. São ainda recolhidos dados para verificação das medidas e pode avisar o operador caso o solvente da amostra não confira com o da calibração do espectrómetro.

Substituindo um CCD por um CID o aparelho pode adaptar-se a espectroscopia de fluorescência. Neste caso o espectrómetro procura luz fluorescente emitida quando se faz incidir luz ultravioleta. O resultado são linhas muito intensas num fundo escuro que são mais facilmente detectáveis pelo CCD, mais sensível.

(Adaptado de New Scientist de 15 de Out. de 1987)

## Proteger o que Está Escrito, Uma Dor de Cabeça Actual

Desde 1870 que a maior parte do papel é feito a partir da madeira. Este papel tende a amarelecer com o tempo devido à linhina. Por outro lado, o comprimento das fibras de celulose da madeira, já reduzidas devido aos próprios processos de fabrico, é ainda mais reduzida pela acção de ácidos formados a partir da própria linhina, como ainda pela acidez do ar ambiente, o que pode acelerar a deterioração.

Hoje já existem processos de fabrico de papel sem ácido, mas é caro e pesado e por isso pouco usado.

Que fazer aos milhões de preciosos livros depositados pelas diversas bibliotecas? A biblioteca do Congresso, em Washington D.C., usa dietilo de zinco vaporizado

para retirar o ácido do papel velho. Infelizmente, o dietilo de zinco explode com facilidade em contacto com o ar e a água. Uma outra técnica usada no Canadá que emprega metóxido de metilo e magnésio, tem o inconveniente de dissolver as colas das encadernações dos livros e faz com que a tinta escorra.

Um grupo de químicos britânicos da Universidade de Surrey, dirigido pelo Dr. M. Burstall, parece ter encontrado um método mais eficaz. A ideia que norteia o grupo é tentar depositar um polímero sobre as fibras de papel. Depois de várias experiências chegaram a um processo que utiliza uma mistura de acrilato de etilo e de metacrilato de metilo, numa proporção de 5 para 1 (o metacrilato de metilo só torna as folhas quebradiças), sendo o tratamento realizado numa câmara de aço. A mistura pode ser utilizada no estado líquido ou gasoso e deixa-se actuar durante algumas horas para que se difunda entre as páginas dos livros. Em seguida expõe-se o livro a uma pequena dose de radiações gamma para provocar a polimerização *in situ* da mistura. Este tratamento torna o papel 5 a 10 vezes mais forte e parece não estragar as fotografias a preto e branco, as páginas não se colam umas às outras e as encadernações ficam inalteradas. O problema principal é que torna os livros cerca de 20% mais pesados e além disso o tratamento é irreversível.

Os testes realizados até agora foram feitos com lotes de 5 a 10 livros de cada vez, mas a British library, por exemplo, precisa de um método que trate cem a duzentos mil livros por ano a um custo médio de £5! Há que aperfeiçoar ainda este método e outras experiências estão em curso noutras bibliotecas.

(Adaptado de «La Recherche», Out. de 1987)

## Novo Desinfectante para Piscinas

Os problemas nos olhos que se seguem a um mergulho na piscina podem transformar-se numa coisa do passado. Químicos americanos desenvolveram um novo desinfectante que é muito menos irritante do que o cloro.

Como o leitor já se deve ter apercebido, o cloro está longe de ser o desinfectante de piscinas ideal. Além de irritante, reage com compostos orgânicos eventualmente presentes — nomeadamente aqueles que resultam de um uso menos «asseado» — e forma produtos tóxicos. Segundo normas americanas, o teor deste composto clorados não deve exceder 0,1 ppm (partes por milhão).

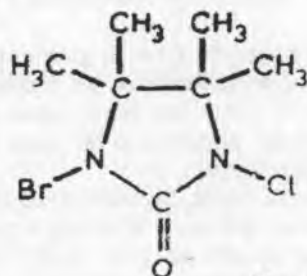
Uma equipa de investigação da Universidade de Alabama descobriu um substituinte não tóxico para o cloro que é incolor, inodoro e que permanece activo durante um maior intervalo de tempo. O cloro tem que ser adicionado diariamente na grande parte das piscinas, mas uma dose do novo desinfectante dura vários meses.

O nome completo deste novo produto é 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona (BCI), cf. fórmula química abaixo. O segredo da estabilidade química do BCI é a presença dos quatro grupos metilo ligados ao heterociclo de carbono e azoto. Os grupos metilo podem doar electrões ao anel, aumentando a densidade electrónica nos átomos de azoto, que assim estabelecem fortes ligações com os halogénios desfavorecendo a ionização do composto em água. Esta ionização reduzida impede a sua reacção com impurezas

(1) CID — Charge Injection Device

(2) CCD — Charge Couple Device

orgânicas e torna-o menos irritante do que o cloro. O bromo pode eventualmente separar-se da molécula e actuar com um desinfectante rápido, enquanto o resto da molécula mantém a sua acção por longos períodos. Foi ainda demonstrado que este novo desinfectante chega a superar o cloro em águas ligeiramente alcalinas ( $\text{pH} \approx 9$ ) e funciona a concentrações da ordem de 5 ppm.



(New Scientist, 19 Nov. 1987)

## Nova vida para velhos filmes

Foi desenvolvida pela firma inglesa Rank Cintel uma nova técnica para limpeza de velhos filmes quando estes são exibidos na televisão.

A detecção dos estragos na película faz-se através do uso de «microchips» sensíveis à luz associados a uma memória digital onde por um lado, são registados os locais onde existem danos no filme, e por outro se procuram corrigir esses danos. As correcções podem mesmo ser imperceptíveis.

Até aqui, a recuperação de velhas películas fazia-se por tratamento químico numa câmara de percloroetileno. Trata-se de um processo trabalhoso, em que se procura aproveitar a semelhança de comportamento óptico entre este produto e o filme, para encobrir temporariamente estragos no celuloide.

O novo processo não inclui qualquer tratamento químico. O filme passa horizontalmente por quatro faixas sensíveis à luz, cada uma com a largura de um filme de 35 mm e constituída por 1024 células. Uma das faixas detecta a componente azul da imagem do filme, outra detecta a componente verde e uma terceira a componente vermelha. Uma memória digital regista a combinação destas três componentes juntas, de modo a construir uma imagem completa a cores. Entretanto a quarta faixa detecta a quantidade de luz infravermelha que passa através do filme, vinda de uma lâmpada colocada do outro lado da película. Como o filme é sempre transparente à luz infravermelha, qualquer estrago ou sujidade na superfície é imediatamente detectado por apresentar absorção de radiação. Pode assim ser elaborado um registo com todos os locais onde a película apresenta estragos.

A máquina consegue apagar estes pequenos estragos detectados no filme e substituí-los por partes vizinhas da imagem que estejam em boas condições. O sistema pode operar em tempo real, isto é, as correcções são feitas quando o filme é projectado.

Os únicos inconvenientes apresentados pelo equipamento são, além do seu elevado custo, o facto de não corrigir pequenos defeitos (por exemplo, riscos muito finos) que não absorvam significativamente radiação infravermelha.

(New Scientist, 19 Nov. 1987)

## A Vida com base no Fósforo em vez do Carbono?

Químicos da Universidade de Sussex sintetizaram um novo composto que vem desafiar o pressuposto de que o carbono é único pela sua grande versatilidade na ligação química com os outros elementos.

Os compostos em causa fazem parte da família dos compostos «sanduiche», ou seja, um átomo de metal entre, por exemplo, dois ciclopentadienilos. O primeiro composto deste tipo obtido foi o ferroceno em 1952, o qual abriu, pelas suas características, novos caminhos na catálise industrial. Em 1987, R. Bartsch, P. Hitchcock e J. Nixon da Universidade de Sussex fizeram um composto em que três átomos de carbono de cada ciclopentadienilo foram substituídos por átomos de fósforo (aos átomos de carbono estão ligados grupos butilo).

Segundo J. Nixon um derivado de volfrâmio do novo composto também já foi obtido.

O composto sintetizado pelo grupo de Sussex, cuja estrutura por difracção de raios X já foi feita, tem semelhanças com o ferroceno em termos de estabilidade e sofre reacções redox reversíveis, sendo estes factos dificilmente explicáveis com base na química do fósforo. Embora convenha não esquecer que o fósforo pode ser um dador de electrões podendo assim atrair outros átomos metálicos. Pelas características acima referidas, este composto pode abrir novas vias na catálise química.

Na Universidade de Kaiserlauten (RFA) O. Scherer e T. Bruck anunciaram ter feito um composto em que um dos anéis é um ciclopentadienilo e o outro anel é constituído por cinco átomos de fósforo.

Embora o título desta notícia seja especulativo, pelo menos abre-se com este género de compostos mais uma brecha naquele tipo de afirmações que, por nunca terem sido desmentidas, não quer dizer que sejam verdades absolutas.

(Adaptado de New Scientist, 8 de Out. de 1987)

## Aplicação da Ciência de Coloides em Biotecnologia

Recentemente a ciência de coloides tem vindo a ser aplicada em várias áreas da biotecnologia. Como exemplo pode citar-se a sua aplicação na produção de proteínas microbianas obtidas por um processo de fermentação no qual se utiliza uma fonte de carbono (como o metanol) para que o crescimento microbiano ocorra. As células ficam depois acumuladas numa suspensão, e, para as separar do líquido, aplica-se os princípios de ciência de coloides. A separação é então realizada por floculação das células, as quais podem ser separadas por centrifugação ou por flotação. Este processo de floculação ocorre de forma semelhante ao utilizado na floculação de coloides hidrofóbicos. As células apresentam uma carga que depende do pH do meio, possuindo carga negativa acima do ponto isoeléctrico e carga positiva para valores de pH inferiores a este. A floculação das células em grandes agregados é assim possível através de um controle cuidadoso do pH da solução.

Outra aplicação da ciência de coloides em biotecnologia é a imobilização de enzimas em polímeros ou outras partículas inertes. Esta imobilização de enzimas tem grande aplicação nas indústrias alimentar e farma-

cêutica. Neste processo as enzimas funcionam como catalisadores podendo ser removidos da mistura reacional (não contaminando os produtos da reacção), sendo recuperadas para posterior utilização. Uma aplicação da imobilização de enzimas é a isomerização da glucose a frutose por glucose-isomerase, a qual é imobilizada em suportes particulados e utilizada em reactores de leito fixo.

Das muitas aplicações da ciência de coloides em biotecnologia pode ainda citar-se a biossíntese de polissacáridos a partir da degradação de açúcares por microrganismos (como a *Xanthomonas campestris*).

(Adaptado de «L'Actualité Chimique», n.º 7, 1987)

## Irradiar para Esterilizar

A irradiação de alimentos com vista à sua esterilização foi autorizada na Grã-Bretanha. O processo nada tem de novo, pois 29 países já o praticam, incluindo a maior parte dos países da CEE.

Os alimentos com prioridade são neste caso os cereais e as carnes de aves.

O método é relativamente simples: resume-se a incidir sobre os alimentos radiação ionizante, que pode ser, por exemplo, raios X ou raios  $\gamma$ .

A quantidade de radiação é expressa em «rad» (1 rad = 100 erg por grama de tecido celular) ou em «gray» (1 gray = 1 J por quilograma de tecido celular = 100 rad). O impacto da radiação no mundo biológico é medido em «rem» (1 rem = radiação que produz o efeito biológico de 1 rad de raios  $\gamma$ ) e em «sievert» (1 sievert = radiação que produz o efeito biológico de 1 gray de raios  $\gamma$ ). Alguns valores:

Radiação cósmica =  $2,8 \times 10^{-4}$  sievert/ano

Fontes naturais de radiação =  $8 \times 10^{-4}$  sievert/ano

Fontes produzidas pelo Homem =  $1,06 \times 10^{-3}$  sievert/ano

Radiografia de um dente =  $10^{-3}$  sievert

A esterilização de alimentos por irradiação tem levantado críticas por parte da opinião pública, porque é um assunto em voga, ele é ecologia, ele é Chernobyl, etc. No entanto, o processo é tido como inofensivo, desde que não se exceda certos valores limite: em média, 10 kilograys é o suficiente para matar os microrganismos patogénicos, sem deixar vestígios de radioactividade.

Por seu lado, a crítica realça a dificuldade de controle destes limites. Não há presentemente possibilidades de detectar se o alimento foi irradiado e se foi quantas vezes o foi.

(Adaptado de Nature, 328, 751, 1987)

## Urânio extraído dos mares

A água dos oceanos constitui o maior jazigo de urânio do globo: 4 mil milhões de toneladas! Só que o precioso metal está espalhado em aproximadamente mil milhões de quilómetros cúbicos, ou seja em concentrações médias da ordem dos 3 nanogramas por litro. Isto significa que seria necessário tratar milhares de milhões de litros de água do mar para conseguir recuperar pelo menos 1 quilo de urânio.

A primeira dificuldade consiste em descobrir um produto que sirva de «adsorvente». Está fora de questão usar reagentes químicos ou jogar com a temperatura ou o pH dadas as enormes quantidades de água de mar a utilizar. O produto ideal não se deverá dissolver em

água nem ser muito caro, deverá obter-se facilmente e em grandes quantidades; além de um forte poder adsorvente selectivo, será desejável que seja facilmente separável do urânio numa fase posterior.

Depois de diversos ensaios os japoneses, que não possuem urânio no seu subsolo, chegaram a uma mistura de ácido e óxido de titânio sob a forma de granulados, que está a ser usada numa fábrica-piloto instalada em Nyo, a sudoeste de Tóquio, demonstrando a viabilidade do processo.

A primeira etapa consiste em fixar as partículas de urânio. Para este efeito, os granulados do produto adsorvente são distribuídos sobre um leito pouco profundo de 90 m<sup>2</sup> de superfície, alimentado de água do mar à razão de 2000 m<sup>3</sup> por hora.

Logo que o adsorvente tenha captado cerca de 100 microgramas de urânio, passa-se à etapa seguinte que consiste em separar o urânio com ácido clorídrico. Enquanto o produto adsorvente é reciclado, a solução de ácido clorídrico que recuperou o urânio à razão de 20 microgramas por litro, é dirigida para uma última etapa.

Nesta fase, a concentração de urânio foi multiplicada aproximadamente por 10 000 em relação à sua concentração inicial na água do mar.

Na última fase, que consiste numa passagem através de diferentes resinas permutadoras de iões que purificam a solução, a quantidade de urânio é ainda multiplicada por 100 atingindo-se 2,8 miligramas por litro, ou seja, numa concentração comparável à dos minerais terrestres.

(Adaptado de «Science & Vie», n.º 843, Dez. 1987)

## Drácula gosta ou não de alho?

Toda a gente leu e releu o maravilhoso romance de Bram Stoker, viu filmes de vampiros e sabe que uma maneira de os afugentar é mostrar-lhes uma réstia de alhos. E todos nós nos deixamos envolver nestas histórias, confundindo o real com o imaginário. Mas nunca nos tinha passado pela cabeça que um dia iríamos ler numa revista científica o seguinte título: «Alho: uma base molecular da suposta acção repulsiva sobre vampiros e outros efeitos sobre o coração e o sangue».

São do conhecimento geral as propriedades anti-sépticas, hipotênsicas, expectorantes e vermícidas do alho. Já no século XIX Pasteur mostrou que o alho exercia uma actividade antibacteriana.

Recentemente, M.K. Jain da Universidade de Delaware, EUA, e R. Apitz-Castro do Instituto Venezuelano de Pesquisas Científicas de Caracas, iniciaram o estudo do poder anti-vampiro do alho, com base num trabalho de Bordia publicado em 1978. Segundo este último, extractos de alho podem bloquear «in vitro» uma etapa chave de coagulação do sangue, inibindo a agregação das plaquetas.

Jain e Apitz-Castro extraíram do alho um composto, o ajoeno (do espanhol «ajo»-alho), que impede a formação de coágulos sanguíneos, pelo que pode ser usado na prevenção de acidentes cardio-vasculares, como o enfarte do miocárdio.

Deste ponto de vista, o alho seria até um chamariz para qualquer sugador de sangue nocturno, não estando esclarecida (ainda) a sua acção repulsiva. Se é que existe...

(La Recherche, 18, 1413, 1987)



## Novas baterias recarregáveis

Investigadores da Universidade de New South Wales desenvolveram uma nova pilha recarregável que pode acumular energia solar ou eólica em áreas menos acessíveis e servir, depois, em automóveis eléctricos, nomeadamente.

A nova bateria usa duas soluções de Vanádio, carregadas electricamente, em vez dos pratos carregados de chumbo das baterias ácidas vulgares. Isto significa que se recarregam facilmente por simples substituição da solução.

As duas soluções variam apenas no seu estado de oxidação — uma é positiva, outra negativa. Por troca electrónica entre as soluções produz-se electricidade. As células redox convencionais baseiam-se em soluções de Fe e Cr que conduzem a problemas de contaminação por difusão através da membrana que as separa. Nas novas baterias isto já não é problema. Mais ainda, a difusão através da membrana separadora não afecta irreversivelmente a «performance» da bateria.

Pode também descarregar-se completamente sem se danificar. Para a responsável da equipa, Maria Skyllas-Kazacos, isto significa que estas novas baterias podem durar indefinidamente. As baterias convencionais duram cerca de dois anos.

Os cientistas esperam ter um protótipo, debitando 25 kW, pronto a ser comercializado dentro de um ano.

(Adaptado de New Scientist, 1 de Out. 1987)

## O síndrome do óleo tóxico

Desde 1981, cerca de 20 000 pessoas foram afectadas em Espanha pelo síndrome do óleo tóxico (SOT), dos quais resultaram cerca de 400 mortos. Para tentar descobrir mais alguma coisa sobre a eteologia do SOT, o Fundo de Investigação de Saúde da Segurança Social (FIS) de Espanha e o Gabinete Regional para a Europa da Organização Mundial de Saúde iniciaram um programa internacional de pesquisas.

Informações respeitantes às áreas de investigação e subsídios a ser concedidos, podem ser obtidas através do Fundo de Investigação de Saúde da Segurança Social (FIS) c/ e Antonio Grilo 10, E-28015 Madrid.

## Detector de radiação

Uma empresa britânica produziu uma nova gama de 3 contadores geiger/monitores de radiação dos quais chama a atenção o modelo 1310 para casa/escritório. Este funciona em 3 modos: contador, integração/acumulação e somatórios. Tem um tubo geiger müller com microprocessador, mostrador digital de cristal líquido e selector de tipo e volume de alarme sonoro. Esta unidade é concebida em tamanho de bolso (80×145×36 mm) e funciona a pilhas sendo por isso facilmente transportada. O seu preço é da ordem de 100 libras. Será que esta empresa «teme» novo Chernobyl, ou será só o primeiro ensaio de um futuro relógio especialmente concebido para ser utilizado durante o inverno nuclear?

## Chuva ácida matou Dinossauros?

Dois geólogos do Massachusetts Institute of Technology sugerem que um enorme cometa terá atingido a Terra a 65 km por segundo, e dado origem a uma chuva fortemente ácida que caiu por todo o planeta.

Ronald Primm e Bruce Fegley calcularam que um cometa rico em gelo e enorme massa, ao atravessar a nossa atmosfera terá produzido um quantidade apreciável de óxidos de azoto.

Segundo os mesmos autores, daí terá resultado uma chuva ácida com um pH entre 0 e 1,5.

Caso o impacto se desse com menor velocidade ou se tratasse apenas de um asteroide rochoso, a chuva ácida estaria limitada a uma área em particular e o efeito no globo seria relativamente irrelevante.

Outros grupos sugerem, por seu lado, que a origem da chuva ácida estaria relacionada com a actividade vulcânica da época. Primm e Fegley pensam que a sua hipótese está mais de acordo com os efeitos observados e com as amostras que sobreviveram desde há 65 milhões de anos até aos nossos dias, precisamente na altura em que desapareceram certas espécies, em particular os dinossauros.

Os autores propõem um teste para o seu modelo. Sedimentos que se tenham conservado intactos desde essa era devem conter quantidades apreciáveis de metais insolúveis como o Al, Fe e Pb. Porém, tais depósitos bem conservados, são muito raros.

(Adaptado de New Scientist, Set. ?)

## Reacende-se a ansiedade em Three Mile Island

Quando o reactor nuclear em Three Mile Island reiniciou o seu funcionamento em 1985, reacendeu a ansiedade que se tinha abatido sobre a população local desde o acidente em 1979.

As pessoas que viviam nas vizinhanças da Central sofrem agora de níveis anormais de ansiedade, depressão e mesmo de hostilidade.

Mary Amanda Dew *et al.* da Universidade de Pittsburgh relatam no *American Journal of Psychiatry* (vol. 144, 8, pg. 274) que os mais afectados são os que foram vítimas de crises psiquiátricas como resultado do acidente.

Estudos psiquiátricos exaustivos efectuados logo após o acidente mostraram que os residentes sofriam dum tipo de ansiedade análogo à que afecta as vítimas de naufrágios, acidentes de viação e desastres naturais. Muitos não conseguiram dormir, tinham pesadelos, perdiam a actividade sexual ou tornavam-se hostis. Os evacuados e os que viviam nas imediações do acidente apresentavam os piores sintomas. Os habitantes com antecedentes psiquiátricos também tiveram graves problemas.

A equipa de Dew reanalisou, ainda, as 199 mulheres que tiveram filhos em 1978 ou 1979. Destas, 174 tinham sido evacuadas durante o estado de emergência. Os investigadores sujeitaram as mulheres aos testes psicológicos modelo que medem o estado de ansiedade. Um resultado de 16% nos testes é considerado como uma elevada percentagem. Do total das inquiridas 21% mostraram sintomas crescentes de depressão desde a reabertura da central. Um quarto dos inquiridos sofrem de ansiedade elevada e crescente. As que foram expostas a um grau elevado de risco pessoal foram as que mostraram mais ansiedade.

Mais de um terço (36%) das vítimas apresentam uma hostilidade acima do normal. Não estão convencidos que Three Mile Island seja segura no presente e sentem-se impotentes para defender os seus interesses.

(Adaptado de New Scientist, 15 de Out. 1987)

## União de Empresas Farmacêuticas

As empresas britânicas Beecham, Boots, Fisons, ICI e Wellcome uniram-se para formar o British Pharma Group. O propósito deste grupo, é o de formar uma frente a nível mundial para negociações com governos de todos os países interessados em assuntos de proveito mútuo. Este grupo também se propõe colaborar com instituições não governamentais das áreas de saúde, investigação científica e actividades similares. Os elementos deste grupo ainda vão continuar a desempenhar um papel activo na Association of the British Pharmaceutical Industry.

## Coleccionadores investem em Física

Um dos mais velhos manuscritos de Albert Einstein sobre a teoria da relatividade, 72 páginas que o autor escreveu entre 1911 e 1912, foi vendido pela bonita quantia de 1,2 milhões de dólares (cerca de 170 mil contos).

A licitação deu-se em Nova Iorque e foi até agora o preço mais alto pago por um manuscrito não ilustrado. Quanto não valerá a maçã de Newton...

(Nature, 330, 597, 1987)

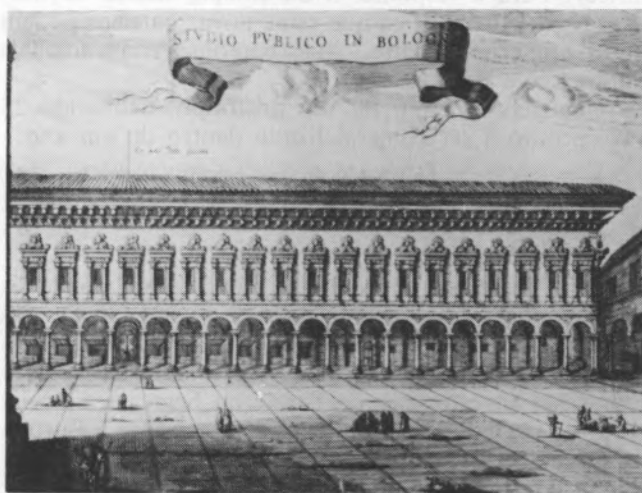
## Os 900 anos da Universidade de Bolonha

O nono centenário da Universidade de Bolonha, *Universitas Bononiensis*, será comemorado durante todo o ano de 1988. Embora não se conheça a data precisa de fundação da universidade, convencionou-se há mais de um século ser 1088 (um majorante) o ano que marca o nascimento da mais antiga universidade da Europa e, muito provavelmente, do mundo. Até ao século XIV, as leis foram a principal matéria de estudo em Bolonha. A partir deste século, as Artes (Medicina, Filosofia, Aritmética, Astronomia, Lógica, Retórica e Gramática, entre outras) e a Teologia são também instituídas como disciplinas. Até ao séc. XVI, em que a universidade passou a depender do Papa, o seu funcio-

namento era totalmente controlado pelos estudantes (os próprios reitores eram estudantes!). Nomes como Dante, Petrarca, Erasmo, Copérnico, Durer, Cardano, Cavalieri, Galvani e Marconi estão, de um modo ou doutro, ligados a Bolonha. O químico Giacomo Ciamician (1857-1922), pai da Fotoquímica Orgânica, foi professor nesta universidade.

Bolonha foi, sobretudo até à Reforma, um importante centro de estudo para toda a Europa, contando numerosos estudantes não itálicos (*ultramontanes*), organizados em núcleos, as *Nationes*, que ainda hoje figuram no estandarte universitário. Também vários portugueses passaram pela *Alma Mater Studiorum* como o testemunham alguns dos brasões e lápides evocativas que cobrem os tectos e paredes do *Palazzo dell' Archiginnasio* (1563).

Mário Berberan Santos



O Archiginnasio

# A Desonestidade em Ciência

Mário Nuno Berberan Santos <sup>a</sup>

«Sei dos que praticavam o mal para que nos séculos futuros resultasse o bem, ou tivesse resultado nos já passados...» (Jorge Luís Borges, O Imortal).

Cometer uma fraude é mentir sobre um facto com o propósito de beneficiar dessa mentira. A fraude pode tomar muitas formas, mesmo em Ciência.

O tipo de fraude mais conhecido, e talvez mais nocivo, consiste na falsificação de resultados experimentais. Casos deste tipo têm aumentado nas últimas décadas, em especial nas ciências biomédicas [1,2]. Se a falsificação é bem feita, há poucas possibilidades de um *referee* a detectar. Contudo nem sempre assim é. No célebre caso Darsee [1], um dos mais de cem artigos contendo dados imaginários, publicado na prestigiada revista *New England Journal of Medicine*, debruça-se sobre a incidência de uma doença cardíaca rara numa família onde um dos progenitores tinha sido pai duas vezes antes dos dez anos de idade! No entanto Darsee veio a ser desmascarado por colegas, e não por *referees*. O terceiro mecanismo de protecção contra a falsificação de resultados é a repetição. Se uma dada descoberta é realmente significativa, a sua repetição virá mais tarde ou mais cedo a ser tentada por outrém. Mas quanto do que se publica tem eco suficiente para justificar uma verificação, tarefa aliás menos compensadora do que a obtenção de resultados «novos»?

Os estudos do psicólogo S. Breuning [3], indicando que as drogas anti-psicóticas deviam ser abandonadas a favor das drogas estimulantes no tratamento de crianças diminuídas mentais hiperactivas, foram oficialmente tidos em conta em vários estados norte-americanos antes de se descobrir que tais conclusões eram baseadas em dados forjados, e portanto sem qualquer valor!

O aumento do número de fraudes conhecidas não parece ser devido a uma maior eficácia na sua detecção, nem tão pouco apenas ao crescimento da comunidade científica. A pressão para publicar parece ser um factor-chave [1,2,4], embora um substrato psíquico patológico propicie a eclosão do fenómeno [2,5]. Mas a desonestidade científica não se esgota na falsificação de dados. Como o sistema científico de comunicação envolve editores, *referees* e autores, a desonestidade pode ser cometida por qualquer das três categorias.

Alguns exemplos:

- Um editor ou *referee* pode retardar a publicação de um artigo sobre um assunto no qual é especialista, e publicar ele próprio essencialmente o mesmo e aparentemente em primeiro lugar, noutra revista. Qualquer investigador ouviu já referências a casos deste tipo, se é que não se defrontou directamente com eles.

- Um autor pode omitir do seu artigo pormenores experimentais suficientes para tornar muito difícil ou mesmo impossível a repetição controlada das experiências descritas. Muitas vezes esta omissão propositada não se destina a ocultar a existência de dados falsos, mas antes a manter grupos concorrentes à distância.

- Ser-se co-autor, ou aceitar-se ou pedir-se a co-autoria quando a participação no trabalho publicado seja insignificante ou nula. A chamada co-autoria honorária pode surgir pelo menos de duas maneiras:
  - como contrapartida pela utilização de equipamento ou reagentes
  - por uma relação hierárquica ou administrativa.

A prática de o chefe de grupo ou laboratório apôr o seu nome em todas as publicações dos seus colaboradores pode ser imposta (moeda de troca para subsistência material) ou, mais raramente, desejada (inclusão de um nome consagrado). Segundo a revista *Nature* [6], enquanto a co-autoria honorária como contrapartida é muito comum, a co-autoria honorária por via hierárquica tende a desaparecer, subsistindo como norma apenas em alguns laboratórios da Índia.

A *American Chemical Society* publicou em 1985 um conjunto de Directrizes Éticas (*Ethical Guidelines*) para editores, autores e *referees* [7].

<sup>a</sup> Dep. Química, IST.

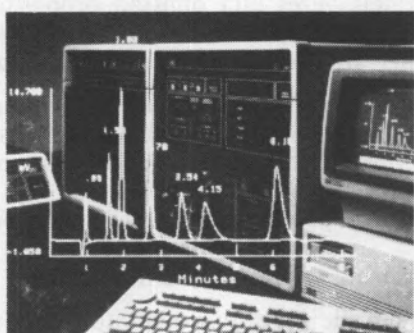
1. W.W. Stewart, N. Feder, *Nature*, **325**, 207-214 (1987).
2. D. Sharp (entrevista), *La Recherche*, **19**, 240-244 (1988).
3. C. Holden, *Science*, **235**, 1566-1567 (1987).
4. A. Shamoo, Z. Annau, *Nature*, **327**, 550 (1987).
5. V. Herbert, *Chem. Eng. News*, 23 Nov. de 1987, p. 3.
6. *Nature*, **325**, 181-182 (1987).
7. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 355-357 (1985).



DIAS DE SOUSA LDA

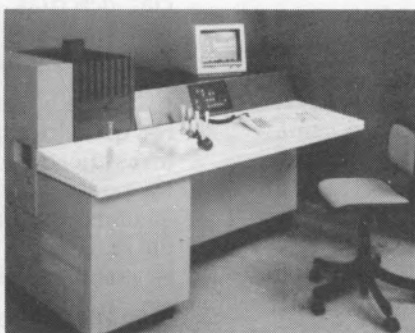
## INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



Cromatografia Iónica

**DIONEX**



Espectrometria de Emissão

**JOBIN  
YVON**



Espectrometria de Massa

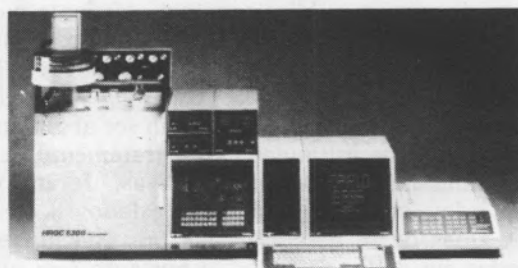
**KRATOS  
ANALYTICAL**



Cromatografia HPLC

Integradores-Registadores computadorizados

**Spectra-Physics**



Instrumentação Científica

**CARLO ERBA  
STRUMENTAZIONE**

Ao vosso serviço com Seriedade, Apoio Técnico e Analítico especializado, Enquadramento laboratorial.

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.º D.  
2625 PÓVOA DE STA. IRIA  
TEL. (01) 259 23 16 - 259 24 09  
TLX. 43926 DISO P

PRAÇA PEDRO NUNES, 94  
4000 PORTO  
TEL. (02) 93 14 99 - 93 38 09  
TLX. 26250 NSC P

# Termodinâmica, suas leis e história

A.M.F. Palavra<sup>a</sup> e C.A. Nieto Castro<sup>b</sup>

## Âmbito

*A Termodinâmica é hoje um dos ramos interdisciplinares da Ciência e constitui um instrumento fundamental na interpretação e previsão dos fenômenos da Física, da Química, da Bioquímica e da Engenharia.*

*Tendo sido iniciada com uma componente essencialmente macroscópica (a que muitas vezes se chama Termodinâmica Clássica), engloba hoje um corpo de conhecimentos integrados totalmente individualizados das ciências mãe (a Física e a Química), graças ao desenvolvimento da teoria atômica e molecular.*

*James Clerk Maxwell (1831-1879) escreveu<sup>(1)</sup> um dia que a Termodinâmica Clássica era*

*«A Science with the secure foundations, clear definitions and distinct boundaries».*

*No entanto, para se atingir tal estágio, muito trabalho experimental foi realizado, muitos conceitos foram introduzidos, muita polémica surgiu. É um pouco sobre a história desses acontecimentos, que os autores pretendem escrever esta série de artigos. Longe de ser uma obra acabada, é, no entanto, uma primeira contribuição para a abordagem desta evolução.*

## I — Das origens a Sadi Carnot

### I.1. Termometria

Desde a antiguidade que o homem se preocupa em quantificar a realidade que o rodeia. Tal necessidade levou-o à construção do termómetro<sup>(2)</sup>.

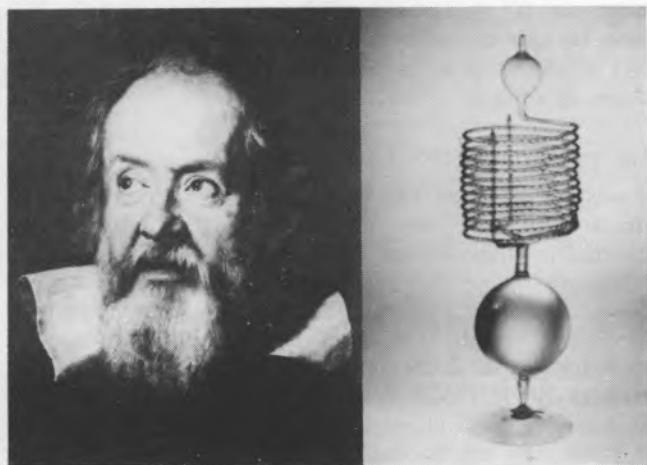


Fig. 1

*Galileo Galilei (1597-1681) e um dos termómetros da Academia del Cimento. A forma em espiral na parte superior permitia a existência de uma escala com 420 divisões, o que se reflectia na sua sensibilidade*

Graças a experiências realizadas por Galileu no início do século XVII, desenvolvimentos significativos foram efectuados neste instrumento. Deste modo, foram construídos novos modelos do termómetro da Academia del Cimento, os quais podem hoje ser admirados no Museu da Ciência da cidade de Florença.

Estes instrumentos de medida utilizavam como líquidos termométricos álcool, ou misturas desta substância com água. Tais líquidos não só limitavam o intervalo de temperatura que era possível medir, como criavam problemas de reprodutibilidade nas medidas.

Progressos significativos neste domínio foram realizados posteriormente por Daniel Fahrenheit (1686-1736), graças à utilização do mercúrio, para o qual descobriu um método especial de purificação. Com este líquido termométrico conseguiu ultrapassar as duas limitações anteriormente focadas e estabelecer a escala de temperatura, que tem hoje o seu nome. Para tal usou como pontos de referência as temperaturas de fusão do gelo (32° F) e de ebulição da água (212° F) à pressão atmosférica e dividiu este intervalo (212-32) em 180 partes (grau Fahrenheit).

Em 1743 Anders Celsius introduziu uma nova escala de temperatura, usando os mesmos pontos de referência, aos quais atribuiu respectivamente o valor 0° C e 100° C. Dividindo este intervalo em 100 partes iguais obteve o grau centígrado, actualmente designado por Celsius.



Fig. 2  
Anders Celsius (1701-1744)

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex.

<sup>b</sup> Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Rua Dr. Ernesto Vasconcelos, Bloco C1, 1700 Lisboa.

Este domínio continuou a ser objecto de estudo até ao fim do século XVIII.

Pode afirmar-se que, no âmbito da Termodinâmica, o período de 1600 a 1800 se caracterizou por estudos no domínio da termometria, os quais tiveram várias consequências. Assim, permitiram chegar à conclusão que quando se colocam em contacto dois corpos, a temperaturas diferentes, o sistema evolui espontaneamente para uma situação de equilíbrio. Este estado de equilíbrio térmico significa que um termómetro, em contacto com ambos os corpos, indicará a mesma temperatura. Esta conclusão é extremamente importante e exprime aquilo que hoje se designa por lei zero da Termodinâmica, canonizada, graças aos esforços de Fowler ( $\cong 1920$ ), após a 1.<sup>a</sup>, 2.<sup>a</sup> e 3.<sup>a</sup> leis terem sido formuladas. Como do ponto de vista conceptual é muito mais simples que as outras, tomou a designação de lei zero.

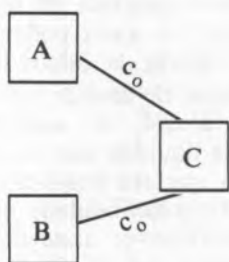


Fig. 3

Lei zero da Termodinâmica: 2 corpos (A e B) em equilíbrio térmico \* com um terceiro (C) estão em equilíbrio térmico entre si

Por outro lado, esses estudos permitiram também uma clarificação da distinção entre calor e temperatura. Para tal contribuiu, de uma forma significativa, o trabalho realizado por J. Black. Com efeito, as suas experiências, baseadas na simples mistura de água quente com fria, levaram-no a proferir numa das suas lições na Universidade de Edimburgo (3):

«Heat may be considered, either in respect of its quantity or of its intensity. Thus two lbs. of water, equally heated, must contain double the quantity that one of them does, though the thermometer applied to them separately, or together, stands at precisely the same point, because it requires double the time of heat two lbs. as it does to heat one.»



Fig. 4  
Joseph Black (1728-1799)

As suas experiências levaram-no ainda a introduzir o conceito de calor latente de transição (hoje designado por entalpia de transição), para o qual inventou um método de medida. Finalmente, realizou estudos sistemáticos sobre calores específicos de diferentes substâncias. Estes estudos experimentais sugeriram que substâncias diferentes apresentavam calores específicos diferentes.

Apesar dos estudos de Black sobre o calor específico das substâncias, este conceito só foi convenientemente clarificado graças a um trabalho realizado por A. Lavoisier (4) e P. Laplace (1749-1827) apresentado à Academia das Ciências em 18 de Junho de 1783:

«Mémoire Sur la Chaleur» (5)

O calorímetro por eles construído encontra-se representado na figura 5:



Fig. 5

Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) e o seu calorímetro.

O seu funcionamento baseava-se no facto de o calor libertado no processo, que nele ocorre, ser determinado a partir da quantidade de água produzida por fusão de gelo (6).

Este aparelho foi usado na determinação dos calores específicos de várias substâncias e dos calores de formação de diferentes compostos. No entanto, do ponto de vista experimental, o grande sucesso na sua utilização residiu nos estudos sobre a respiração de cobaias. Com eles foi possível concluir, pela 1.<sup>a</sup> vez, que a respiração não era mais do que um processo de combustão muito lento e que o calor animal era o resultado desse fenómeno.

## 1.2 — Da natureza do calor

As experiências de Lavoisier e Black conduziram a um maior interesse na interpretação da natureza do calor. Em finais do séc. XVIII existiam 2 teorias sobre o assunto:

1 — A primeira baseava-se no facto bem conhecido desde a antiguidade de que o calor podia ser produzido pela fricção de 2 corpos. Esta ideia foi suportada por Robert Boyle (1627-1691), John Locke (1632-1701) e Daniel Bernoulli (1700-1792), os quais afirmavam que o calor era um modo de movimento, possivelmente uma vibração.

\* Os dois corpos A e C ligados pelo condutor de calor  $c_0$  estão em equilíbrio térmico entre si se as temperaturas de ambos são iguais, pelo que não existe fluxo de energia sob a forma de calor entre eles.

2 — A segunda apoiava-se no fenómeno de mistura de 2 substâncias, que se encontram a temperaturas diferentes. Tal fenómeno podia ser interpretado facilmente se se considerasse que o calor era um fluido elástico, indestrutível e imponderável, designado por calórico (7). Foi William Clenghorn que na sua dissertação na Universidade de Edimburgo (1779) publicou o que é considerada a 1.ª exposição detalhada desta teoria.

Perante a existência destas duas teorias, cujos adeptos se degladiavam, havia a necessidade de realização de novas medidas experimentais, que permitissem tirar conclusões mais correctas sobre a natureza do calor. Tal situação tinha sido já exposta por Joseph Black numa das suas lições (3).

*«Boerhave, Robert Boyle and Sir Isaac Newton followed Lord Bacon in believing that heat is caused by motion, and French thought heat to be vibration of an imponderable, elastic fluid...»*

*The way to acquire a just idea of heat is to study the facts.»*

Ora, uma análise mais profunda dos factos foi realizada através das experiências de Benjamin Thompson no Arsenal de Munique, do qual foi responsável como ministro da guerra do Eleitor da Baviera, Karl Theodor. O valor dos seus serviços nesta função levaram o Eleitor a distingui-lo com o título de conde Rumford, designação com que é habitualmente conhecido.



Fig. 6  
Benjamin Thompson (1753-1814)

A ideia de realizar estas experiências foi sugerida pela verificação da grande quantidade de calor gerado no processo de fabrico de um canhão com uma broca. Esse calor podia determinar-se com base no tempo necessário a que uma certa quantidade de água, em que o cilindro metálico a ser brocado estava mergulhado, levava a ferver. Estas medidas experimentais levaram Thompson a escrever (8):

*«And, in reasoning on this subject, we must not forget to consider that most remarkable circumstance, that the source of the heat generated by friction, in these experiments, appeared evidently to be inexhaustible.»*

*It is hardly necessary to add, that anything which any insulated body or system of bodies, can continue to furnish without limitation, cannot possibly be a material substance; and it appears to me to be extremely difficult, if not quite impossible, to form any distinct idea of anything capable of being excited, and communicated in the manner the heat was excited and communicated in these experiments, except it be motion.»*

Os resultados destas experiências foram apresentados à Royal Society em 1798 sob a designação de:

*«Experimental Inquiry Concerning the Source of Heat Excited by Friction»,*

e eles sugeriram que se podia gerar calor sem limites, o que estava em contradição com a teoria do calórico, uma vez que um dos seus postulados estabelece a sua conservação. Deste modo, estas experiências representavam um suporte importante de que a causa do calor era o movimento. A idêntica conclusão chegou Humphrey Davy nos seus estudos sobre a fricção de dois bocados de gelo um contra o outro. O calor gerado no processo permitia a sua fusão.



Fig. 7  
Humphrey Davy (1775-1820)

O suporte dado por Humphrey Davy e Benjamin Thompson à teoria da origem mecânica do calor não foi suficiente para a impor definitivamente. Com efeito, a teoria do calórico continuava a ter defensores importantes, nos quais se incluíam J. Fourier.



Fig. 8  
Jean Fourier (1768-1830)

Este cientista escreveu um livro importante, «Théorie Analytique de la Chaleur», que publicou em 1822, no qual interpretou o fenómeno da condução do calor com base nesta teoria.

Apesar da sua importância os estudos de Benjamin Thompson e de Humphrey Davy foram praticamente ignorados.

### 1.3 — A contribuição de Sadi Carnot

Idêntica atitude da comunidade científica da época sofreu inicialmente o trabalho de Sadi Carnot (9) «*Reflexions sur la puissance motrice du feu*» publicado em 1824 (10). Com efeito, na reunião da Academia das Ciências de Paris em que o trabalho foi apresentado, este não suscitou a mínima curiosidade, apesar de na assistência se encontrarem alguns dos cientistas franceses mais brilhantes da época: André Ampere (1775-1836), Pierre Dulong (1785-1883), Pierre Laplace (1749-1827) e Andrien Legendre (1752-1833).



Fig. 9  
Sadi Carnot (1791-1832)

Este estudo de 118 páginas constitui hoje uma das obras-primas da História das Ciências.

O aparecimento deste trabalho resultou do facto de Carnot ser um engenheiro militar com interesses no domínio do desenvolvimento industrial. Por esse facto, apercebeu-se que a posição de hegemonia da Inglaterra, à época, resultava da utilização da máquina a vapor, como elemento essencial da Revolução Industrial (11). Para a sua utilização eficiente muito tinha contribuído os estudos de engenheiros ingleses, nomeadamente James Watt. Este colaborador de Joseph Black na Universidade de Edimburgo partiu dos modelos rudimentares de Thomas Newcomen (1663-1729), utilizados nas minas de cobre e estanho da Cornualha, e introduziu-lhes modificações de molde a aumentar significativamente o seu rendimento.

O interesse de Carnot pela máquina a vapor foi despertado por seu pai. Com efeito, Lázaro Carnot era um homem de ciência com um interesse especial pelos aspectos desta máquina, sugerindo mesmo modificações, de molde a melhorar o seu funcionamento.

Por outro lado, o ambiente político em que Carnot viveu teve uma acção importante no seu trabalho. Com efeito, enquanto estudante, ofereceu-se como voluntário para lutar contra os exércitos aliados. Por sua vez, seu pai foi ministro do interior de Napoleão durante o



Fig. 10  
Primeira página do trabalho de Carnot

governo de 100 dias, tendo sido exilado para Magdeburgo após o regresso da monarquia. O trauma psicológico provocado por estes acontecimentos deve ter afectado uma personalidade sensível como a de Carnot, gerando nele um profundo sentimento de revolta. Foi possivelmente debaixo deste espírito que um dia sentiu que a posição dominante da Inglaterra podia ser alterada, desde que ele construísse máquinas a vapor mais eficientes.

Com o objectivo de melhorar o seu rendimento, Carnot tentou interpretar o seu funcionamento numa base teórica. Para tal serviu-se da analogia entre a máquina a vapor e o moinho de água. Assim, tal como a queda de água de um nível superior para um inferior faz mo-

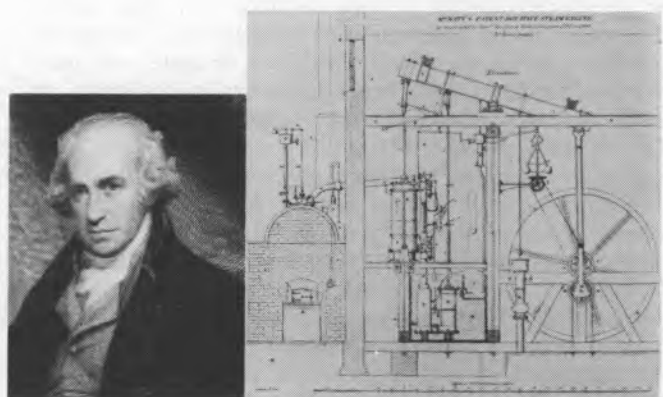


Fig. 11  
James Watt (1736-1819) e o diagrama de uma máquina a vapor por ele desenvolvida



ver a roda do moinho \* (trabalho), também a máquina a vapor realiza trabalho quando o calor passa da fonte quente (caldeira) para a fonte fria (condensador) (12).

No seu estudo Carnot admitiu como correcta a teoria do calórico, o que implicava que no processo que ocorre na máquina a vapor haja conservação de calor. Simplesmente, como se provaria mais tarde, tal permissa não era verdadeira. Com efeito, o calor, ao contrário da quantidade de água que passa no moinho, não se conserva, transformando-se parcialmente em trabalho. Para além de admitir a validade da teoria do calórico, considerou também a impossibilidade do movimento perpétuo. Com base em ambos os postulados ele deduziu o chamado teorema de Carnot, que numa linguagem actual pode ser enunciado da seguinte maneira: «Máquinas térmicas reversíveis apresentam a mesma eficiência, desde que sejam iguais as temperaturas das fontes quente e fria, a qual é máxima nessa situação (reversibilidade)».

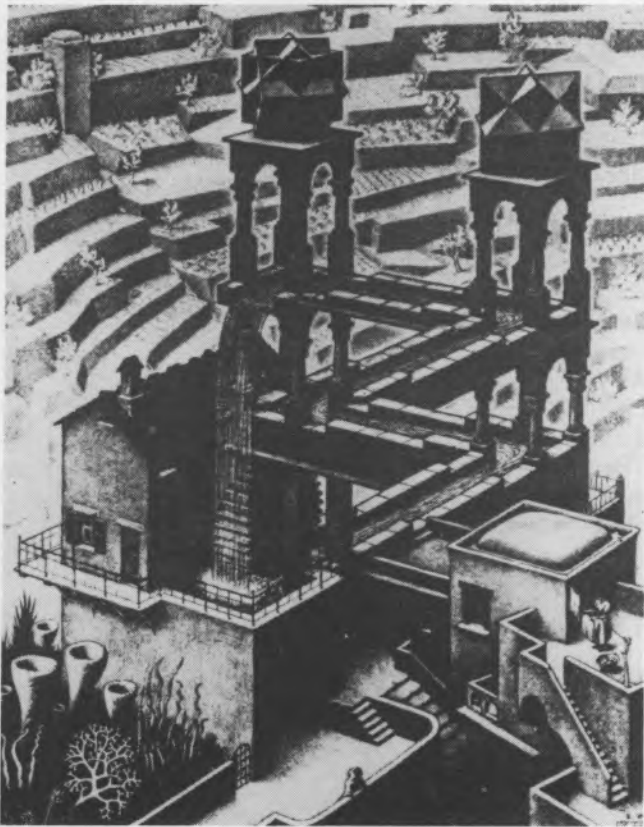


Fig. 12

A queda de água de Maurits Escher simbolizando o movimento perpétuo

Carnot morreu em 1832 durante uma epidemia de cólera. De acordo com o costume da época os seus objectos pessoais foram queimados ou colocados de quarentena. O mesmo aconteceu naturalmente com o que havia escrito após a publicação em 1824 da «Puisse motrice du feu». O que restou foi publicado em 1878 (13) por seu irmão Hippolyte.

Uma análise destes seus estudos permite concluir que ele tinha posto de lado a teoria da calórico e sugeria que o que havia era conservação de energia e não de calor. No entanto, esta conclusão já tinha sido estabelecida anteriormente graças aos trabalhos de J. Mayer e J. Joule e H. Van Helmholtz.

Uma das questões que hoje se põe aos historiadores da Ciência são as razões que terão levado Carnot a não publicar esses estudos antes da sua morte.

Será que tal é uma consequência do desapontamento que sofreu por o seu trabalho publicado em 1824 ter sido praticamente ignorado?

Ou será que ele não tinha confiança nas novas conclusões a que tinha chegado?

A resposta a estas interrogações só poderia ser dada por esse génio da Ciência, hoje justamente considerado o Pai da Termodinâmica como ramo autónomo da Física, Sadi Carnot.

## II. — De Sadi Carnot a Josiah Gibbs

### II.1. — Algumas consequências das ideias de Carnot

A pouca atenção que os engenheiros da época dedicaram ao «Puisse motrice du feu» de Carnot deve-se possivelmente à sua natureza abstracta. No entanto, em 1834, Emile Clapeyron torna-o mais acessível através do artigo (14) «Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur».

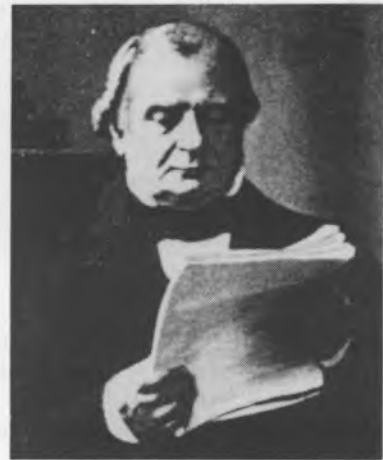


Fig. 13

Emile Clapeyron (1799-1864)

no qual dá uma expressão matemática às ideias de Carnot. Simultaneamente, apresenta no mesmo trabalho o chamado ciclo de Carnot numa forma a que os engenheiros estavam habituados — o diagrama de Watt.

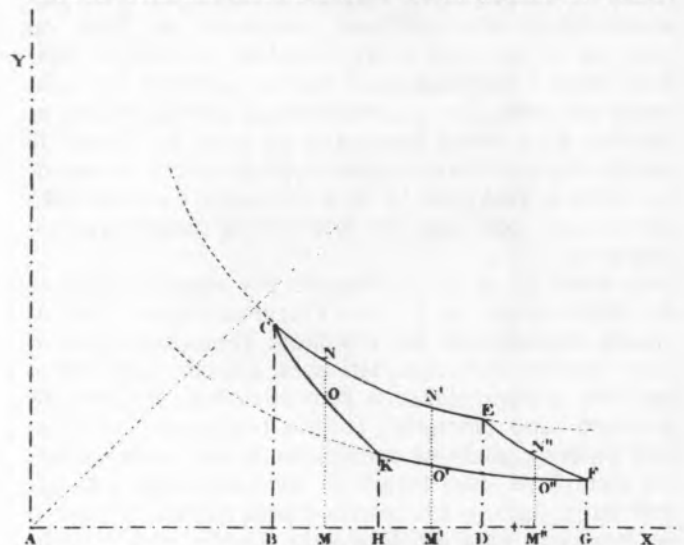


Fig. 14

O ciclo de Carnot tal como aparece no artigo de Clapeyron. Neste diagrama de Watt a ordenada representa a pressão, enquanto que a abscissa o volume

\* Transformação de energia potencial em trabalho. No tempo de Carnot o trabalho era designado por potência motriz.

Apesar do esforço de Clapeyron para reformular as ideias de Carnot, o trabalho deste continuou a merecer pouca atenção. Com efeito, foi só em 1845 que William Thompson toma conhecimento dele através do artigo atrás citado.

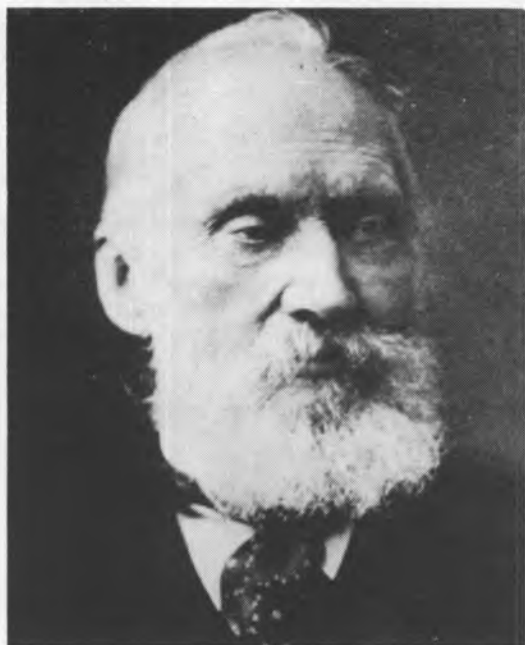


Fig. 15  
William Thompson (1824-1907)

A leitura do artigo de Clapeyron levou William Thompson a aperceber-se da importância do trabalho de Carnot e da injustiça de as suas ideias terem sido votadas ao esquecimento. Consequentemente, decidiu escrever vários trabalhos sobre o assunto, num dos quais (15) em 1849 e sob o título «*An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, With Numerical Results Deduced from Regnault's Experiments on Steam*» aparece pela primeira vez a palavra TERMODINÂMICA.

Uma outra consequência importante do efeito das ideias de Carnot sobre Thompson manifesta-se no primeiro artigo desse conjunto, publicado em 1848, no qual ele define uma escala absoluta de temperatura. Esta tinha a particularidade de, ao contrário das existentes até então, ser independente da substância termométrica. Esta escala baseava-se na ideia de Carnot de que no seu ciclo havia conservação de calor. No entanto, como se verá mais tarde, o que existe é conservação de energia, pelo que ela teve de ser posteriormente adaptada.

Para além de se ter interessado por aspectos teóricos de vários ramos da Ciência (Termodinâmica, Electricidade, Magnetismo, etc.) William Thompson apresentava também dons especiais para aspectos experimentais (16). Assim colaborou activamente no projecto do primeiro cabo submarino entre a Inglaterra e os Estados Unidos e ainda na construção de vários instrumentos científicos. Isso trouxe-lhe evidentemente a fama. Por outro lado, o seu interesse pela política levou-o a ser nomeado para a Câmara dos Lordes com o título de Lord Kelvin (17). Ora é com esta designação que hoje habitualmente lembrado em Ciência.

Como reflexo das suas qualidades ele pode considerar-se como o «leader» das Ciências Físicas em Inglaterra no século XIX. Isso fez com que os contemporâneos, à data da sua morte, o colocassem num túmulo na West-

minster Abbey à direita de Isaac Newton. Que melhor companhia poderia um cientista desejar!...

## II. 2. — Entropia e 2.ª lei da Termodinâmica

Foi também através do mesmo artigo de Clapeyron que Rudolf Clausius (18) toma conhecimento da importância das ideias de Carnot.

Possuidor duma intuição física notável, refina e desenvolve essas ideias num trabalho importante sobre a teoria do calor (19): «*Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze Welche sich daraus für die wär Urelehre selbst ableiten lassen*» no qual nega pela 1.ª vez que na máquina a vapor haja conservação de calor.

Para ele a chamada potência motriz, a que Carnot se referia, resultava da transformação de parte do calor que ia da fonte quente para a fonte fria, pelo que não podia haver conservação de calor. Deste modo, conciliava as ideias de Carnot com as experiências rigorosas de J. Joule, como se verá adiante.

É também através deste trabalho que ele clarifica muitos dos conceitos da Termodinâmica dando-lhes a forma actual.

A capacidade de dedução de Clausius, baseada em análises matemáticas relativamente simples, permitiu-lhe chegar à relação

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad [1]$$

para um ciclo de Carnot reversível. A função  $S$ , que num processo reversível satisfaz à expressão

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ (reversível)} \quad [2]$$

designou-a no seu artigo (20) publicado em 1865 «*Ueber Verschiedenheit für die Anwendung hegume Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie*» por entropia, que significa transformação.



Fig. 16  
Rudolf Clausius (1822-1888)

Se o processo que ocorre for irreversível a equação [2] transforma-se numa desigualdade

$$dS > \frac{dQ}{T} \text{ (irreversível)} \quad [3]$$

As expressões [2] e [3] são no fundo um desenvolvimento do teorema de Carnot e permitem concluir que: «Um sistema isolado evolui espontaneamente para um estado de equilíbrio, que corresponde a um máximo da função entropia».

Esta é uma das formas de exprimir actualmente a chamada 2.ª Lei da Termodinâmica, a qual foi o resultado dos esforços de dois cientistas — Sadi Carnot e Rudolf Clausius. Apesar de ser designada por 2.ª Lei, ela é considerada habitualmente a primeira a ter sido formulada. Tal é compreensível se se admitir o teorema de Carnot como uma forma menos elaborada de a exprimir. Por sua vez a 1.ª Lei, que está implícita também no trabalho de Carnot, foi estabelecida posteriormente.

### II.3. — A 1.ª lei da Termodinâmica

Esta lei é essencialmente um princípio de conservação de energia. O trabalho experimental que conduziu à sua formulação iniciou-se com o conde Rumford (21). Com efeito, as suas experiências permitiram tirar conclusões sobre a existência de uma relação quantitativa entre o trabalho efectuado na agitação de uma vareta contra uma base de bronze e o correspondente calor libertado.

A relação quantitativa entre o trabalho e o calor é habitualmente expressa pela relação

$$W = J Q \quad [4]$$

em que J é designado por equivalente mecânico do calor. O valor actualmente aceite para J é 4.1858 Joule/caloria.

Atendendo à pouca precisão com que as medidas podiam ser realizadas no tempo do conde Rumford é evidente que o valor de J determinado a partir das suas experiências não pode deixar de ser pouco correcto. Um valor mais aproximado foi deduzido por Julius Mayer a partir da diferença de calores específicos de um gás perfeito a pressão e volumes constantes —  $J = 3.56$  Joule/cal.



Fig. 17  
Julius Mayer (1814-1878)

O interesse deste cientista em relacionar o calor e o trabalho surgiu durante uma viagem que efectuou como médico de bordo de um navio às ilhas holandesas de Java (22). Em Jacarta teve de realizar uma sangria a um dos marinheiros, que supunha afectado de uma doença pulmonar. Durante a operação verificou que o sangue venoso do doente tinha um tom vermelho vivo, bastante diferente da cor a que estava habituado a observar nos climas mais frios. Discutindo com médicos locais tal «anomalia» verificou que essa tonalidade era típica dos trópicos. Isso devia-se ao facto de a temperatura ambiente dessa zona do globo ser elevada, pelo que os seus habitantes necessitavam de usar menos oxigénio para manter a temperatura dos seus corpos. Reflectindo no facto de o calor gerado por oxidação dos alimentos servir não apenas para manter a temperatura dos seres vivos, mas também para permitir o seu trabalho manual, estimou um primeiro valor de J.

Consciente da importância das conclusões a que chegara, Mayer tentou publicá-las no «Annalen der Physik und Chemie». No entanto, Johann Poggendorf (1796-1877), que era responsável pela revista, recusou-lhe o artigo em virtude de ser pouco claro e de apresentar incorrecções no ponto de vista físico. Finalmente, o trabalho com várias modificações foi publicado em 1842 na revista dirigida por Justus Liebig (1803-1873) (23) com o título «*Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*».

Posteriormente, Mayer dedicou o resto da sua vida à clarificação da relação entre o calor e o trabalho. Assim, verificou que essa relação existia também entre outras formas de energia, como sejam a química, a eléctrica, etc.

Uma determinação mais correcta do valor de J foi realizada por J.P. Joule. Dotado de fortuna pessoal pode dedicar-se à ciência sem ter de depender do suporte económico de instituições científicas ou de departamentos governamentais. Que felizardo!...



Fig. 18  
James Prescott Joule (1818-1889)

A experiência adquirida na tentativa frustrada de construir máquinas de movimento perpétuo com baterias eléctricas revelou-se importante em trabalhos posteriores. Esses estudos envolveram a investigação sobre os efeitos caloríficos da corrente eléctrica (1840) e sensibi-

\* Tradução — Considerações sobre Natureza Inanimada.

lizaram-no para a determinação da relação entre trabalho e calor (24).

Um dos processos utilizado por Joule para a determinação de J consistia na utilização do aparelho representado na figura

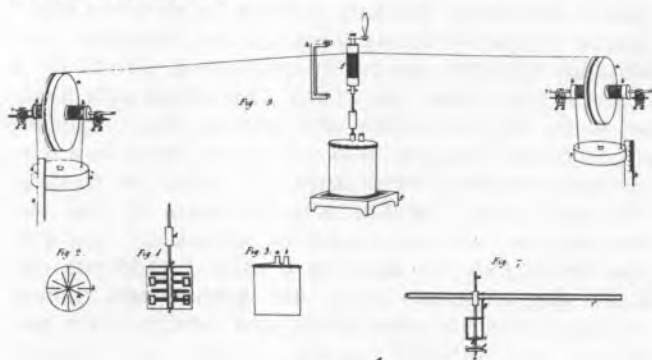


Fig. 19  
Aparelho de determinação de J (1850)

O trabalho mecânico correspondente à queda do peso de massa  $m$  duma altura  $h_1$  para  $h_2$ , [ $mg(h_1 - h_2) = \text{variação de energia potencial}$ ], era transformado em calor através do movimento das pás no banho de água em que se encontram. Este calor pode ser determinado com base na variação da temperatura do mesmo.

Joule tentou publicar os resultados que obteve neste domínio até 1843. No entanto, o artigo não foi aceite pelos jornais científicos, pelo que teve de se satisfazer com a divulgação dada pelo jornal de Manchester. Tal atitude pode ser interpretada pelo facto de ele não ser um académico e por conseguinte porem em causa a sua capacidade de realização de um trabalho que levantava problemas experimentais de difícil resolução, como eram as medidas de pequenas diferenças de temperaturas. Apesar deste desapontamento, a estrela deste cientista começaria a brilhar em 1847, durante a conferência em Oxford da British Association for the Advancement of Science. Com efeito, assistindo à sua comunicação encontrava-se Lord Kelvin, que mais tarde comentaria:

*«I can never forget the British Association at Oxford in 1847, when in one of the sections I heard the paper read by a very unassuming young man, who betrayed no consciousness in his manner that he had a great idea to unfold. I was tremendously struck with the paper. I at first thought it could not be true, because it was different from Carnot theory».*

De facto, o trabalho de Joule punha em causa as ideias de Carnot sobre a conservação de calor (teoria do calórico). No entanto, esta aparente contradição seria posteriormente ultrapassada, como já foi referido, por Clausius (19), uma vez que o que existe é conservação de energia.

Em 1849 Joule apresentou os seus estudos experimentais à Royal Society com o título *«The Mechanical Equivalent of Heat»*. O valor de J por ele determinado com base nas suas experiências foi de

$$J = 4,154 \text{ Joule/cal.}$$

o qual é próximo do valor actualmente estabelecido. Atendendo às limitações experimentais da época, há que reconhecer que ele era um experimentalista brilhante. Joule era também um espírito extremamente modesto, que pouco tempo antes de morrer confessava para seu irmão: *«I have done two or three little things, ...»*

Em 1847 Herman von Helmholtz publica um artigo baseado nos trabalhos de Carnot, Clapeyron e Joule, com o título \* (25) *«Uber die Erhaltung der Kraft»*. Com ele expõe as bases científicas e filosóficas do princípio da conservação de energia.

O seu interesse por este assunto resultou do facto de, após a sua tese de doutoramento sobre fibras nervosas em 1842, se ter dedicado a estudos sobre o calor animal. No entanto, ao contrário dos seus colegas de medicina, teve a ideia de explicar os fenómenos fisiológicos com base nos conceitos da Química e da Física. Influenciado pelas concepções Kantianas sobre Ciência sente necessidade de explicar os fenómenos através de princípios universais.

Idêntica influência sofreu Mayer, embora à data de publicação do artigo anteriormente focado, Helmholtz desconhecesse o trabalho do seu colega. Neste estudo ele consegue provar que a primeira lei tem uma validade universal.

O que Helmholtz fez de verdadeiramente inovador em relação aos trabalhos de Joule e de Mayer foi o de ter estabelecido a 1.ª lei com base num formalismo matemático.

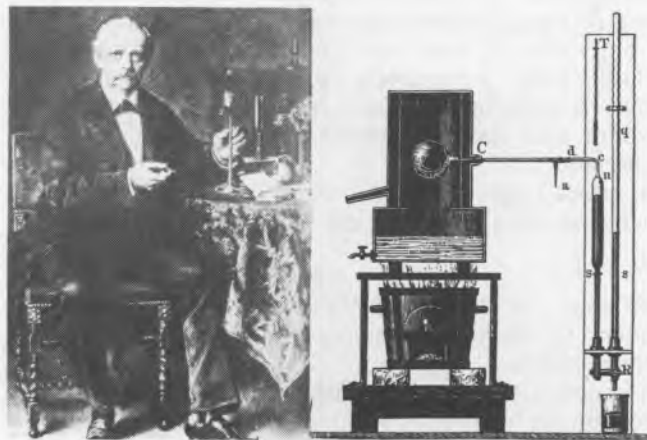


Fig. 20  
Herman von Helmholtz (1821-1894) e o aparelho por ele usado para mostrar a relação entre o trabalho (W) e o calor (Q). Por aquecimento (Q) o ar contido no balão C sofre um processo de expansão que faz deslocar o líquido na coluna (W)

Apesar de expôr os temas das suas lições de uma forma pouco estimulante para os alunos, compensava tal limitação com as suas qualidades humanas e científicas. Por este facto era considerado a figura dominante da escola de Física alemã do séc. XIX. Tinha, por assim dizer, um estatuto semelhante a Lord Kelvin em Inglaterra, a quem o ligava uma profunda amizade. Essa importância foi reconhecida pelo imperador alemão, que lhe atribuiu o título de von. Daí a designação de von Helmholtz, com que é actualmente conhecido.

Do exposto pode concluir-se que a 1.ª lei da termodinâmica se deve a três cientistas: Mayer, Joule e von Helmholtz. No entanto, se tal era pacífico para as escolas alemã e inglesa de Física do século passado, o mesmo não se verificava em relação à prioridade na sua formulação (26). O nacionalismo acérrimo da época provocou discussões amargas entre elementos de ambos os países. Posição particularmente difícil era a do irlandês John Tyndall (1820-1893), que defendia a posição alemã. Essa atitude devia-se ao facto de ter

\* tradução — «Sobre a conservação da Força».

sido informado do trabalho de Mayer por Clausius, que era o principal defensor da tese alemã.

A escola inglesa argumentava que o trabalho de Joule tinha sido realizado sem o conhecimento do de Mayer e era suportado em excelentes medidas experimentais. Por sua vez, o de Mayer baseava-se em especulações filosóficas, embora tivesse deduzido um valor de  $J$ , que aliás não era muito rigoroso. O principal defensor desta tese foi Peter Tait (1831-1901), que era um polemista terrível. A discussão atingiu um nível tal que afectou uma personalidade sensível como a de Mayer. Daí resultou uma tentativa de suicídio, em virtude de o seu trabalho não ser convenientemente reconhecido. Quem disse que em Ciência as coisas são diferentes!... Nos seus esforços de sistematização dos conceitos da Termodinâmica, Clausius apresentou pela primeira vez a 1.ª lei numa forma diferencial

$$dQ = dU + dW \quad [5]$$

Nesta relação aparece a função  $U$ , designada por energia interna, cujo verdadeiro significado só mais tarde foi possível clarificar.

Clausius adoptou o critério que  $dQ$  é positivo se o calor for absorvido pelo sistema, enquanto que  $dW$  o é se for o trabalho realizado pelo mesmo. Esta norma deve estar associada ao facto de a máquina a vapor «receber» calor para produzir trabalho. De acordo com o critério adoptado actualmente pela IUPAC,  $dW$  será negativo nestas condições, pelo que a relação anterior se deve escrever na forma

$$dU = dQ + dW \quad [6]$$

Se no sistema em estudo existirem outras trocas de energia além das de calor  $Q$  e de trabalho  $W$ , novos termos diferenciais devem aparecer no lado direito da relação anterior.

A equação [6] pode ser escrita numa forma mais correcta

$$dE = dQ + dW \quad [7]$$

sendo  $E$  a energia total do sistema, a qual se relaciona com  $U$  através da relação

$$E = E_c + E_p + U \quad [8]$$

Nesta expressão  $E_c$  e  $E_p$  são as energias cinéticas e potencial do sistema.

A energia interna  $U$  tem hoje o significado físico de representar a soma das energias translacionais, rotacionais, vibracionais electrónicas e nucleares das moléculas que constituem o mesmo.

Como para a maior parte dos processos que ocorrem num sistema  $E_c$  e  $E_p$  são constantes

$$dE = dU \quad [9]$$

pelo que a equação [7] se reduz à [6], que é a forma habitual de representar actualmente a 1.ª lei da Termodinâmica.

#### II.4. — A Termodinâmica e o Universo

No fim do século passado a Termodinâmica tinha atingido uma fase de certa maturidade. Muitos dos conceitos introduzidos tinham sido clarificados graças aos esforços de Clausius e Lord Kelvin, sobretudo do primeiro. Por sua vez, a 1.ª e a 2.ª leis tinham já sido canonizadas numa forma cosmológica \*

1.ª lei — «Die Energie der Welt ist Konstant».

2.ª lei — «Die Entropie der Welt Strebt einem Maximum»

como aparece num trabalho de Clausius (27).

Estas leis exprimiam no fundo duas características da energia — a sua indestrutibilidade e a sua dissipação. No entanto, há compatibilidade entre ambas, pois quando a energia é dissipada, o que existe é a transformação de formas de energia umas nas outras, de molde a que a energia total se mantenha constante. Estas duas características da energia estavam de acordo com as concepções religiosas de Lord Kelvin. Assim, para ele, quando Deus criou o mundo forneceu-lhe uma certa reserva de energia. Em todos os processos naturais, que nele ocorram, a energia mantém-se constante. Tais concepções são evidentes quando afirmava em 1852 (28)

«As it is most certain that Creative Power alone can either call into existence or annihilate mechanical energy, dissipated energy cannot be annihilated, only transformed. The creation of energy and the restoration of energy dissipated in irreversible processes are thus acts which can only be performed by divine agency».

#### II.5. — A Termodinâmica e a Química

A primeira aplicação da Termodinâmica a sistemas químicos foi realizada por August Horstmann em 1869 (29). Até aí ela era considerada um ramo da Física. Com efeito, ele verificou que o fenómeno de sublimação do cloreto de amónio podia ser interpretado através da equação de Clausius-Clapeyron (30)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad [11]$$

tal como era o da vaporização de um líquido.

Um passo decisivo na interpretação do comportamento de sistemas com interesse em Química foi realizado por Josiah Gibbs (31)

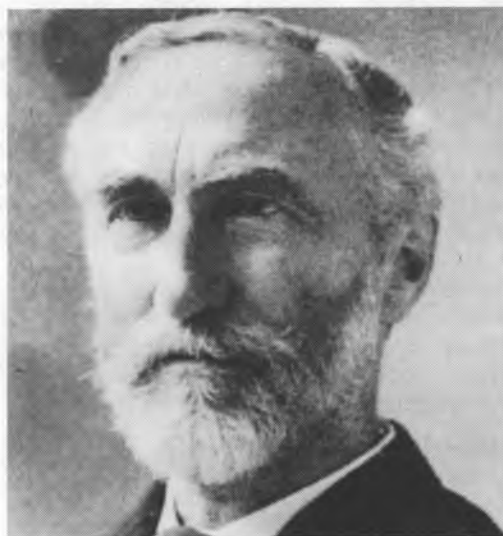


Fig. 21  
Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

Embora só aos 34 anos tenha publicado o seu primeiro artigo científico (32) «Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids» já revela nele a sua brilhante visão científica. Neste estudo põe em destaque a im-

\* tradução — 1.ª lei — A energia do Universo é constante.  
2.ª lei — A entropia do Universo tendo para um máximo.

portância do conceito de entropia na interpretação de sistemas termodinâmicos.

Combinando as equações [2] e [6] com a relação

$$dW = PdV \quad [12]$$

correspondente ao trabalho das forças de pressão, obteve uma nova expressão

$$dU = TdS - PdV \quad [13]$$

válida para uma transformação reversível.

Esta equação exprime simultaneamente as 2 primeiras leis da Termodinâmica pela primeira vez. Ela contém somente variáveis de estado do sistema (S e V), eliminando Q e W, que o não são.

Finalmente, Gibbs mostrou que outros diagramas, como o de temperatura — entropia, podiam ser mais convenientes na interpretação do funcionamento das máquinas térmicas, que o já referido diagrama de Watt (Pressão-Volume).

Esta visão geométrica da Termodinâmica é desenvolvida num espaço tridimensional num outro artigo, que publica em 1873 <sup>(32)</sup> «*A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*».

Atendendo à relação [13], as propriedades da superfície termodinâmica de uma substância podem ser analisadas com base nas três coordenadas ortogonais — energia, entropia e volume. Usando tal representação, ele demonstrou a sua importância nos estudos sobre a coexistência de fases de uma substância pura e na estabilidade das mesmas em condições particulares de pressão e temperatura.

A sua maior contribuição no domínio da Termodinâmica apareceu em 1878 <sup>(32)</sup> com a publicação da sua célebre memória (300 páginas) «*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*».

De acordo com o resumo, deste estudo, que publicou no American Journal of Science <sup>(33)</sup>, Gibbs baseou-se na ideia:

*«It is an inference naturally suggested by the general increase of entropy which accompanies the changes occurring in any isolated material system that when the entropy of the system has reached a maximum, the system will be in a state of equilibrium. Although this principle has by no means escaped the attention of physicists, its importance does not appear to have been duly appreciated. Little has been done to develop the principle as a foundation for the general theory of thermodynamic equilibrium.»*

Na tentativa de interpretar o equilíbrio químico, Gibbs considerou o caso mais simples duma fase homogênea, cujas massas  $m_1, m_2, \dots, m_n$  de  $n$  espécies químicas independentes podiam variar. A equação [13] foi então por ele modificada, tomando uma nova forma

$$dU = TdS - PdV + \sum_1 \mu_i dm_i \quad [14]$$

em que

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_j \neq m_i}$$

é o potencial químico do constituinte  $i$ .

Ao introduzir neste trabalho o conceito de potencial químico do constituinte  $i$ , como taxa de variação de energia interna do sistema com a massa do mesmo na mistura, Gibbs conseguiu interpretar a coexistência de várias fases em sistemas de multicomponentes (Regra de Fases), a imiscibilidade de fases e o equilíbrio reacional <sup>(29)</sup>.

Gibbs publicou os seus três trabalhos sobre Termodinâmica no «Transactions of Connecticut Academy of Science». Como este jornal era praticamente desconhecido os seus dois primeiros estudos tiveram pouco impacto, até que James Maxwell (1831-1879), a quem tinha enviado cópias, reparou na importância do segundo. Por isso decidiu escrever ao seu amigo Tait sugerindo a sua leitura. A impressão que o génio de Gibbs lhe deve ter causado foi tal que comentou na sua carta <sup>(34)</sup>

*«He has more sense than any German».*

Não há dúvida que a polémica sobre a 1.ª lei da Termodinâmica tinha deixado as suas cicatrizes!...

No continente europeu o grande divulgador das suas ideias foi Johannes Van der Walls (1837-1923). O valor do 3.º trabalho foi de tal forma reconhecido, que Wilhelm Ostwald (1853-1932) o traduz para alemão em 1892 e Henry Le Chatelier (1850-1936) para francês 7 anos depois.

Em conclusão pode afirmar-se que a importância dos estudos de Gibbs se reflecte na possibilidade de compreensão do comportamento dos sistemas químicos com base num tratamento termodinâmico. O sucesso de tal abordagem manifestou-se, por exemplo, na interpretação de várias sínteses orgânicas, em especial a do amoníaco.

Para além da genialidade das suas ideias, Gibbs era um homem extremamente simples. A fama dos seus estudos não alterou a sua humildade. Como se esta qualidade não fosse um dom dos homens superiores!...

Os autores agradecem ao Prof. J.C.C. Calado, que os iniciou no estudo da Termodinâmica Química, as inúmeras sugestões que permitiram melhorar a versão original deste trabalho.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1 — J.C. Maxwell, Scientific Papers, Vol. 2, pag. 662, Dover, New York (1965).
- 2 — W.E.K. Middleton «A History of the Thermometer and its uses in Meteorology» John Hopkins Press, Maryland, U.S.A. (1966).
- 3 — Law, «Notes of Doctor Black's Lectures on Chemistry», University of Edinburg Library.
- 4 — H. Guerlac, «Antoine-Laurent Lavoisier, Chemist and Revolutionary» Charles Scribner's Sons, New York (1975).
- 5 — «Histoire et Mémoires», Academie des Sciences Paris (1784).
- 6 — A. Brotas, Bol. Soc. Port. Quím., 26, 11 (1986).
- 7 — R. Fox, «The Caloric Theory of Gases from Lavoisier to Regnault», Oxford Univ. Press (1971).
- 8 — B. Thompson, Phil Trans. Soc., pg 80 (1798).
- 9 — P. Mendoza, Arch. int. Hist. Sci., 12, 377 (1959).
- 10 — S. Carnot, «Reflections on the Motive Power of Fire», E. Mendoza Edition, Dover, New York (1960).
- 11 — T.K. Derry e T. Williams, «A Short History of Technology», Oxford Univ. Press (1960).
- 12 — D.S. Cardwell, «From Watt to Clausius: The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age», Cornell Univ. Press (1971).
- 13 — S. Carnot, «Reflexions sur la puissance motrice du feu», Gauthier-Villars, Paris (1878).
- 14 — E. Clapeyron, Journal de l'Ecole Polytechnique, 14, 153 (1834).
- 15 — W. Thompson, Transactions of the Royal Society of Edinburg, 16, 541 (1849).
- 16 — G. Green e J.L. Lloyd, «Kelvin's Instruments and Kelvin Museum», University of Glasgow (1970).
- 17 — S.P. Thompson, «The Life of Lord Kelvin», London, 2 vols, MacMillan (1901).
- 18 — F. Folie, «R. Clausius, sa vie, ses travaux et leur métaphysique», Revue des Questions Scientifiques, 24, 419 (1890).
- 19 — R. Clausius, Annalen der Physik, 79, 368 (1850).
- 20 — R. Clausius, Annalen der Physik, 125, 353 (1865).
- 21 — Ver primeira parte deste artigo.
- 22 — S. Friedländer, «Julius Robert Mayer», Leipzig, T. Thomas (1905).

- 23 — J.R. Mayer, *Annalen der Chemie* (1842).  
 24 — «The Scientific Papers of James Prescott Joule», 2 vols, Taylor & Francis, London (1884-7).  
 25 — R. Kahl, «Selected Writing of Hermann von Helmholtz», Univ. Press, Middletown, Conn. (1971).  
 26 — J.T. Lloyd, «Background to the Joule-Mayer controversy», *Notes and Records of the Royal Society*, **25**, 211 (1970).  
 27 — R. Clausius, *Annalen der Physik*, **125**, 400 (1865).  
 28 — «Mathematical and Physical Papers», Cambridge (1911).  
 29 — A.F. Horstmann, *Ber.*, **2**, 137 (1869).  
 30 — K. Denbigh, «The Principles of Chemical Equilibrium», 3th ed., Cambridge Univ. Press (1971).  
 31 — L.P. Wheeler, «Josiah Willard Gibbs. The History of a Great Mind». New Heaven (1951).  
 32 — H.A. Bumstead e R.G. Van Name «The Scientific Papers of J. Willard Gibbs», Vol. I, Dover, New York (1961).  
 33 — J.W. Gibbs, *American J. of Science*, **16**, 441 (1878).  
 34 — Carta de James Maxwell a Peter Tait, 13 de Outubro de 1874.

## As duas Ciências

A Ciência viva tem duas faces, a que podemos chamar ciência diurna e ciência nocturna.

A ciência diurna é a dos raciocínios que se encadeiam e interligam como peças de um maquinismo perfeito. Admiramos a sua ordem majestosa como se admira uma pintura de da Vinci ou uma fuga de Bach. Percorrê-la é passear por um jardim bem cuidado e de traçado geométrico. Segura de si, orgulhosa do seu passado, sem medo do futuro, a ciência diurna avança banhada na luz e aureolada de glória.

A ciência nocturna, pelo contrário, tateia na escuridão numa marcha errante. Hesita, duvida, recua, transpira, tem sobressaltos frequentes. Questiona tudo, procura continuamente, interroga-se sem cessar. É uma espécie de oficina do possível, onde se elabora aquilo que será a matéria-prima da ciência. Para a ciência nocturna, as hipóteses são apenas vagos presentimentos, sensações nebulosas, e os fenómenos casos isolados sem ligação entre si. É um mundo onde os programas sistemáticos ainda mal começaram, onde o pensamento vagueia por vielas sinuosas quantas vezes sem saída. À mercê do acaso, o espírito agita-se num labi-

rinto, sob um dilúvio de ideias desencontradas, em busca de um sinal, de um chamamento, de uma saída não antevista. Como um prisioneiro encarcerado, procura freneticamente uma abertura, uma aragem. A ciência nocturna passa sem descanso da esperança ao desespero, da exaltação à melancolia. A sua metamorfose em ciência diurna não é certa. O prisioneiro pode estar condenado ao negrume perpétuo. Se chega a ver luz, isso acontece fortuitamente, por um capricho da sorte. Nesse clarão súbito, o espírito não é guiado pela lógica, mas sim pela intuição, pelo instinto. É o ímpeto vital de ver claramente, é o apego à razão. Durante o interminável diálogo interior, no meio de infinitas suposições, ligações, combinações e associações que vêm à mente, há por vezes lampejos que tudo iluminam com uma luz ofuscante. Após o choque, começa o combate contra o pensamento habitual. O conflito entre a nova hipótese e o universo conceptual estabelecido. Nada permite dizer se a ideia recém-forjada ultrapassará o estádio do esboço. Se virá a aperfeiçoar-se. Se conseguirá resistir ao escrutínio da lógica. Se virá enfim a ser ciência diurna.

*La Statue Interieure, François Jacob (pp. 330-331)*

# Um Banco de Dados de Entalpias de Vaporização e de Sublimação

Hermínio P. Diogo, Madalena Dionísio,  
Adelino M. Galvão e  
José A. Martinho Simões<sup>a</sup>

## 1. Introdução

O grande volume de resultados experimentais em muitas áreas da Química tem catalisado a criação de *bancos de dados*. O «Cambridge Data File», dedicado à compilação de dados estruturais de moléculas, é talvez o exemplo mais conhecido, mas existem muitos outros conjuntos de valores experimentais arquivados em memória de computadores. Os benefícios de tais bancos de dados não se limitam ao acesso simples e rápido de toda a informação disponível. Talvez mais importante que isso, permitem realizar as chamadas *buscas selectivas*.

Para citar um caso de uma busca selectiva pode recorrer-se ao banco de dados descrito nesta nota, o qual consiste numa compilação de valores experimentais de entalpias de vaporização e de sublimação padrão de substâncias orgânicas. Por exemplo, é fácil agrupar numa folha de papel os valores referentes aos tióis lineares (Fig. 1) e estudar a variação da entalpia de vaporização padrão com o tamanho da cadeia (Fig. 2). As inúmeras possibilidades de correlações deste tipo que se podem obter sem gastos de tempo e esforço, proporcionam uma melhor compreensão da natureza da propriedade em estudo, em particular a sua relação com a estrutura molecular. Como resultado, podem aperfeiçoar-se métodos de estimativa.

Uma base de dados como a que se apresenta deve obedecer a alguns requisitos. Primeiro, deve ser crítica e exaustiva, isto é, deve conter todos os valores disponíveis que mereçam confiança; segundo, deve poder ser actualizada; terceiro, deve ser versátil, proporcionando vários tipos de buscas selectivas; quarto, não deve depender dos conhecimentos informáticos do utilizador, a nível de programação.

## 2. Base de Dados

O programa que gere a base de dados de entalpias de vaporização está preparado para funcionar num micro-computador DIGITAL (Rainbow), apenas equipado com disquetes de 400 K. Os ficheiros de dados anexos ao programa incluem cerca de 1300 compostos e 41 «termos» (símbolos que englobam as funções químicas e características estruturais), podendo ambos ser actualizados tanto no que diz respeito a novos compostos como a novos termos. A listagem da Fig. 1 foi obtida recorrendo a três termos: «n-» (indicando cadeia linear), «Vap» (pretendia-se excluir sólidos) e «SH» (função tiol).

Como se ilustra no exemplo, o programa encontra-se estruturado de forma a que o utilizador possa pesquisar um determinado composto (ou classe de compostos), através das funções químicas e/ou das características estruturais nele presentes. Nos ficheiros cada

molécula foi classificada tendo em conta os seus grupos funcionais e as suas características estruturais (e.g., número de átomos de carbono, estrutura da cadeia — linear, ramificada ou cíclica — e função química — ácido, tiol, etc.). A actualização do banco de dados, pode ser conseguida directamente através do programa e, se necessário, pela definição de funções químicas ou outras características estruturais inexistentes no ficheiro.

A visualização da informação armazenada, tanto de compostos como de termos, pode ser obtida directamente no ecrã ou por listagem em impressora.

O programa efectua uma série de testes aos valores introduzidos, por forma a evitar a armazenagem de dados incorrectos, permitindo a alteração destes em caso de erro. Contudo, a correcção do ficheiro, após introdução, só pode ser efectuada através do sistema operativo ou «software» equivalente.

Os sócios da S.P.Q. que desejarem possuir o banco de dados em causa, incluindo um pequeno manual de utilização, devem enviar uma disquete de 5" 1/4 para um dos autores.

n-C H SH 3 7	Vap=32.0 (0.1) kJ/mol
n-C H SH 4 9	Vap=36.6 (0.1) kJ/mol
n-C H SH 5 11	Vap=41.1 (0.1) kJ/mol
n-C H SH 6 13	Vap=45.8 (0.2) kJ/mol
n-C H SH 7 15	Vap=50.6 (0.2) kJ/mol
n-C H SH 10 21	Vap=64.5 (0.4) kJ/mol

Fig. 1

«Output» de uma busca selectiva da entalpia de vaporização dos tióis de cadeia linear

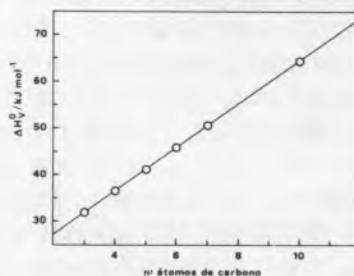


Fig. 2

Correlação entre as entalpias de vaporização da Fig. 1 e o número de átomos de carbono (N). Os valores experimentais para N=8 e 9 não constam no banco de dados, mas, como se vê, a sua estimativa pode ser feita com rigor

<sup>a</sup> Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex, Portugal.



# Da Farmácia Galénica à Farmácia Química no Portugal Setecentista

A.M. Amorim da Costa <sup>a</sup>

## 1. Introdução

1.1 — Com a introdução da Inquisição em Portugal, em 1536, e com a perda da independência nacional em favor da coroa de Espanha, em 1580, seguida, até meados do século XVII, pelas lutas patrióticas de reconquista e solidificação da mesma, passaram a ser pouquíssimos os portugueses que deixavam a pátria para irem estagiar e aprofundar os seus conhecimentos nos grandes centros europeus. E passaram a ser poucos, ou mesmo nenhuns, os mestres estrangeiros que eram contratados para ensinarem em Portugal. Os poucos contactos que restavam aos estudiosos portugueses eram com a vizinha Espanha, também ela fechada e separada das ideias estrangeiras.

Com a Inquisição veio o primeiro *Índice dos Livros Proibidos*, em 1551, periodicamente acrescentado. Com ela vieram também os autos-de-fé, a morte e a confiscação dos bens para aqueles que introduzissem ou fizessem circular livros sem as necessárias licenças, ou fossem de algum modo suspeitos de menos ortodoxia. Em particular, a insegurança e o medo instalaram-se entre os mestres de origem judaica, com lugar de relevo nos diversos domínios da cultura portuguesa. Sempre receosos da prisão e possível condenação, muitos deles abandonaram, pura e simplesmente, o país. Com a perda da independência em favor da coroa espanhola, a acção governativa dos Filipes e as lutas da Restauração que se lhe seguiram foram ruinosas para a eficaz protecção e desenvolvimento da Instrução Pública.

Logo em 1583, Filipe II de Espanha, Filipe I em Portugal, nomeou um visitador e reformador da Universidade, Manuel Quadros, encarregando-o de construção de novos edifícios e da elaboração de novos estatutos. Estes seriam confirmados por carta régia de 18 de Outubro de 1591 e viriam a ser reformados, sem diferenças significativas em aspectos relevantes, seis anos mais tarde, e re-confirmados em 1654, após a restauração nacional.

Na Universidade que estes estatutos regiam, pontificaram, até meados do século XVIII, os jesuítas. O ensino que aí ministravam era feito da leitura e comentário dos mestres da Escolástica, dogmaticamente orientado pela filosofia peripatética. Muitos deles tornaram-se famosos, no país e fora dele, conhecidos por os *Conimbricenses*. Os *Commentaria Collegii Conimbricensis in Universam Dialecticam Aristotelis Stagyrtae* de Sebastião do Couto (1), os *Cursus Philosophicus* de Francisco Suarez (2), ou o *Cursus Philosophicus Conimbricensis* de António Cordeiro (3), dão-nos bem conta do conteúdo desse ensino.

Na Faculdade de Medicina de Coimbra do século XVII *liam-se* os livros de Galeno, Avicena, Razi, Aristóteles,

Hipócrates, Mesua, quer no estudo da Anatomia, quer no estudo dos simples, drogas, especiarias, venenos e outras mezinhas, nas suas propriedades e qualidades químicas, servindo-se de princípios e técnicas químicas. Necessariamente, os médicos dela saídos pertenciam à seita médica dos dogmáticos, fiéis à doutrina de Galeno e Hipócrates que na acção dos contrários e na Teoria dos Humores buscam o princípio de toda a cura. Com pequenos reparos a outras influências, esta é a orientação de fundo dos escritos de autores portugueses, ao longo do século XVII, no domínio da medicina, nomeadamente das obras de João Bravo Chamisso *De Medendis Corporis Malis per Manualem Operationem* (4), Gerónimo Nunes Ramirez *Commentaria in Librum Galeni* (5), Gonçalo Rodrigues Cabreira *Compêndio de muitos e Varios Remédios, de Cirurgia, e outras cousas curiosas* (6), André António de Castro *De Februm Curatione Lib. 3; De simplicium medicamentorum Lib. 2; De qualitibus alimentorum quae humani corporis nutritioni sunt apta Tract. 10* (7), Duarte Madeira Arrais *Methodo de conhecer e curar o Morbo Gallico* (8) e *Novae Philosophiae et Medicinae de Qualitibus Occultis a Nemine unquam Excultae* (9), António Cruz *Recompilação de Cirurgia* (10), Gabriel Grisley *Desengano para a Medicina ou Botica para todo o Pay de Familias* (11), Manoel de Azevedo *Correcção e Abusos contra o Verdadeiro Methodo de Medicina* (12) e Thome Rodrigues da Veiga *Pratica Medica* (13), este último editado oitenta e nove anos depois da morte de seu autor.

Na obra de Duarte Pereira Arrais é todavia, clara e patente a influência de J. Duchesne e Sennert. Nela são abundantes as referências a estes autores, como o são as citações de L. Fioravanti, Kircher e Fernel. Inclusive, nele encontramos a primeira referência, em português, a Paracelso no *Methodo de conhecer e curar o Morbo Gálico*, (*Quest. XXXVII, Art.º 1, pg. 503*), ao tratar da possível cura do morbo gálico com azougue aplicado por fora ou por dentro, aduzindo em favor da doutrina que expõe, entre outros, Fernel, Fallopio, Theophrasto Paracelso, Aquitano, Hutenc e João Baptista Montano. A citação referente a Paracelso remete para o Lib. 8, cp. 1 que não corresponde a nada nas edições das obras de Paracelso *Operum Medico-Chimicorum* (Francofurti, 1603-1605) ou *Operum Latine Redditorum* (Basileae, 1575), tratando-se, possivelmente, duma citação em segunda mão. Anteriormente ao escrito de Duarte Arrais em que se encontra a referida citação de Paracelso, Estevão Rodrigues de Castro, por alguns autores designado a Phoenix da Medicina Portuguesa, terá sido convicto discípulo de

<sup>a</sup> Departamento de Química — Universidade 3000 Coimbra.

Paracelso (14); de notar, todavia, que o ensino deste médico português se exerceu sempre fora do país e as suas obras, também publicadas fora de Portugal, foram escritas em latim.

A doutrina de Athanasius Kircher sobre a arte magnética não é para Duarte Arrais mais que uma doutrina «satis curiosum» (ref. 9, Disp. IX, sect. 1) que não chega a convencê-lo; e a tese de Sennert sobre a natureza atômica das coisas é por ele rotundamente refutada, baseando-se em Avicena e no Curso Philosophico dos Conimbricenses (ref. 9, Disp. II, sect. VI). Mostra-se, todavia, favorável ao uso do antimônio, referindo que pelo fogo se pode reduzir a sua violência «tornando-o tão benigno que até se pode dar às crianças» (ref. 8, Quest. XXVIII, Art. 1) afastando-se assim do arsenal terapêutico estrito da farmácia galénica, constituído, tradicionalmente e na generalidade, por substâncias de origem animal e vegetal; e decidiu-se a escrever na língua vulgar sobre assunto a que parecia ser mais acomodada a língua latina, dizendo imitar «os gregos, árabes e outros que nas suas línguas vulgares escreveram todas as sciências, pois dellas não há língua própria» (ref. 8, Prólogo).

Também Gonçalo Rodriguez Cabreira valorizou, na sua obra, as propriedades curativas do antimônio e de muitos outros remédios de origem mineral com base no mercúrio, antimônio, enxofre, vitriolo, tártaro e outros elementos, sem deixar de ser profundamente fiel às doutrinas de Galeno.

Por sua vez, Manoel de Azevedo na sua *Correcção de Abusos Introduzidos contra o Verdadeiro Methodo da Medicina* dedica quase todo o Tratado Primeiro aos «grandes danos e irremediáveis males e mortes que causam as demasiadas sangrias», em cuja prática se baseava em larga escala a terapêutica galénica, como forma privilegiada de se recuperar o equilíbrio perdido dos humores; e exalta, em contrapartida os grandes e quase miraculosos proveitos que obram as purgas: «por não purgarem, e muito sangrarem aos enfermos, perecem muitos» (ref. 12, Trat. II, 52); «as sangrias demasiadas causão muitas e grandes enfermidades e mortes» e «são reprovadas por todos os grandes autores» (ref. 12, Trat. 1, 2-8). nem por isso se afasta da teoria dos humores de Galeno, defendendo que as purgas «devem ser conformes aos humores que peccão» (ref. 12, Trat. 1, 54). E todo o seu tratado se centra, do ponto de vista anatómico, no Fígado, tido como «a officina do sangue e o princípio de todas as veas do corpo» (ref. 12, Trat. II, 33).

1.2 — Só na segunda metade do século XVII, a química médica em Portugal se abre claramente a teorias não-galénicas, nomeadamente às teorias de Paracelso e dos iatroquímicos em geral, em particular pelas mãos do genovês Carlo António Paggi e de João Curvo de Semmedo.

Nomeado, em 1656, proconsul da República de Génova em Lisboa, Carlo António Paggi rapidamente se incorporou no grémio literário de maior prestígio que então florescia em Lisboa, a seiscentista Academia dos Generosos, a partir da qual pugnou, em tom vigoroso e até polémico, pela renovação da Medicina portuguesa. Em 1664, antes de voltar para a sua pátria, publicou, em Lisboa, o *Enchiridon medico iatro-chymico* (15) onde se opõe frontalmente à teoria dos humores de Galeno e desenvolvendo a teoria paracelsista dos três princípios, «illa tria sal, sulphurus et mercurius (...) unde illud vulgum salia salibus curantur» (ref. 15,

pg. 376). E faz-se arauto dos mais famosos autores da escola iatroquímica, nomeadamente Crollius e Hartmann, bem como dos remédios purgativos «de invenção muito recente, elaborados com a maior perícia pelos químicos, e completamente ignorados pelos antigos, mas com razão dignos de ser contados entre os milagres da natureza, preparados à base do antimônio, mercúrio, enxofre, vitriolo, tártaro e outros elementos da mesma espécie» (ref. 15, pg. 189). Dos «remédios chímicos» que refere constam o «specificum purgans Paracelsi» (ref. 15, pp. 222, 380), o «corallinum Paracelsi» (ref. 15, pg. 380), o «panchymagogen Quercetani» (ref. 15, pg. 289), etc... (16).

Nascido em 1535, J. Curvo de Semmedo tornou-se publicamente conhecido em 1680 com a publicação do *Tratado da Peste* (17). Anos depois, publicaria *Polyanthea Medicinal* (18), um memorial de vários simples, um manifesto sobre as sangrias, um tratado sobre o ouro diaforético e várias observações médicas (19). Em todos estes seus tratados, com particular relevo para a *Polyanthea Medicinal*, Semmedo mostra conhecer bem a mais moderna bibliografia e prática da medicina e da química. Neles elogia a eficácia dos remédios de antimônio e referencia entusiasticamente as doutrinas de Paracelso, Van-Helmont, Poterius, Boyle, Descartes, Hoffman, N. Lémery, Libavius, Silvius, Matthiolo, Crollius, J. Baptista Porta e muitos outros. Defendendo o entendimento dos Modernos, ele aduz experiências de sua própria lavra, com as quais procura mostrar como as explicações dos Antigos, em contração às dos Modernos, não deram explicação cabal de muitos e variados fenómenos (ref. 18, pg. 719).

## 2. O experimentalismo em Portugal setecentista e a química das Farmacopeias

2.1 — Com o alvorecer do século XVIII, assiste-se, em Portugal, ao ferver de um interesse crescente pela filosofia e prática do empirismo racional que enformava a nova ciência além fronteiras. Em Lisboa, na Casa dos Ericeiras, reúne-se regularmente um grupo de eruditos portugueses com diplomatas, sacerdotes e homens de ciência estrangeiros, versando nas suas lições e discussões, invariavelmente, temas de Física e Matemática, à luz da lógica moderna, explicitamente contrastada com a dos antigos. Esse grupo ficou conhecido pela Academia dos Discretos. Nos seus trabalhos participaram, entre outros, sobre temas da nova ciência, Jus-sieu, da Academia de Ciências da Paris, o abade de Estress e o abade Mornay (ref. 20, pp. 105-107).

Em 1708, Contador Argote, «deixada a derrota que em filosofia tem por luz e guia principal a autoridade», mostrava-se acérrimo defensor daquela «doutrina que os filósofos modernos entraram a abraçar e que, segundo a boa crítica, dá nesta matéria o primeiro lugar à razão e à experiência» (21). Poucos anos depois, em 1712, Rafael Bluteau em o *Vocabulário Portuguez e Latino* (22), divulga, em língua portuguesa, Kepler, Mariotte, Boyle, Gassendi, Descartes, Huygens, Galileu, Cassini, Borelli, etc., presidindo à elaboração da sua obra o desejo de convencer os seus leitores — como textualmente o declararia mais tarde em *Prosas Portuguesas* — de que «a lógica do intellecto especulativo é estéril, porque meras especulações não produzem fruto» (ref. 23, Tom. I, pg. 107), chamando a atenção dos mesmos para obras como o *Colégio Experimental* de Estúrnio, as *Efemérides dos Curiosos da Natureza*

da Academia de Leipzig, as *Memórias da Academia de Ciências de Paris*, o *Journal des Sçavants*, etc.

Em 1721, funda-se em Lisboa a Academia Portuguesa de História que desde logo manteve grandes contactos com idênticas associações culturais estrangeiras, no sentido duma renovação cultural (ref. 20, pp. 168ss.). De salientar os contactos que com ela manteve Jacob de Castro Sarmiento, refugiado em Londres, em insistência contínua de que «pelo tempo adiante a instituição das histórias desse também as mãos às Artes e Ciências» de modo que as ciências naturais chegassem à perfeição e beleza em que as achavam os estrangeiros (24). O mesmo Jacob Sarmiento, em 1731, mantinha estreitos contactos com a Universidade de Coimbra, enviando-lhe um microscópio para uso de observações botânicas e anatómicas, num esforço de levar os mestres que nela ensinavam a rumar por novos caminhos (25). Não contente com esses redobrados contactos, e desejoso de ver o empirismo racional expandir-se em Portugal, traduziu para português a obra de Pedro Shaw *Proposições para Imprimir as Obras Philosophicas de Francisco Baconio* (26) e escreveu um pequeno tratado subordinado ao título *Theorica Verdadeira das Marés, conforme a Filosofia do incomparável Cavalheiro Isaac Newton* (27).

Em 1722, cria-se, em Lisboa, o Observatório de Santo Antão, sob a acção dos Jesuítas João Baptista Carbone (1694-1750) e Domingos Capassi (1694-1736) que muito contribuiu para o renascimento das matemáticas entre os Jesuítas deste reino (ref. 20, pg. 118); Luis Baden, filósofo inglês, repete, em Lisboa, em 1725, as experiências de Torricelli e explica a teoria da luz e das cores por meio de prismas, pesa o ar e ilustra experimentalmente os princípios fundamentais da mecânica e da óptica, seguindo de perto as doutrinas de Boyle e Newton, num curso de Filosofia Experimental que se deveria prolongar por trinta sessões (ref. 20, pp. 118-120). Nos primeiros anos da década de trinta, as obras do espanhol frei Bento Jerónimo Feijóo, nomeadamente o *Teatro Crítico* (28) e as *Cartas Eruditas* (29) suscitaram grande interesse, «correndo, com largueza maior ou menor, umas vezes na integra, outras em simples parcelas, entre o escol da nossa gente culta», nem faltando sequer resumos para lhes divulgar o conteúdo. Frei Pedro Esteves, da Ordem Terceira da Penitência, no Curso que ministrava no Convento de Jesus, servia-se, na cátedra, dessas obras, segundo testemunho de frei Manuel do Cenáculo; Francisco Botelho de Moraes faz-lhes a mais lisonjeira referência no seu poema *El Alfonso, o la Fundacion del Reyno de Portugal*; D. Manuel Caetano de Sousa cita-o frequentemente na sua *Expediitio Hispanica Sancti Iacobi Maioris* (ref. 30, pp. 8-9); e, em 1746, em *O Verdadeiro Método de Estudar*, confessará Luis Verney: «eu não tenho o Feijóo diante dos olhos porque haverá mais de doze anos que o li» (ref. 31, vol. 3, pg. 161).

No Hospital Real de Todos-os-Santos, em Lisboa, em 1732, o anatomista italiano B. Santucci substitui Monterara y Roca, compulsivamente aposentado, e logo se torna notado pelo esforço que fez no sentido de substituir o ensino especulativo por um ensino experimental (32). pela mesma altura, D. Luis da Cunha e Alexandre de Gusmão, tecem longas críticas à mentalidade atrofiante das Ordens Religiosas que acusam de se acharem excessivamente fechadas numa Escolástica por demais especulativa, pugnando simultaneamente pela coarctação da acção nefasta da Inquisição e pela restituição aos judeus da liberdade de consciência (ref. 20,

pp. 121-123). De Alexandre de Gusmão pode escrever M. de Araújo: «conservou sempre uma sábia propensão para a mecânica, em que não só observava seus efeitos sempre admiráveis, mas ajudado das leis do movimento, em que teve um estudo mui profundo, observando na diversidade de instrumentos as experiências, procurava adiantar com sólidas e novas reflexões a inteira inteligência das suas causas», «deixando-nos de sua douda aplicação três livros em que examina eruditamente o sistema do grande Newton» (33).

Todo este crescente interesse por uma nova ciência fundada no empirismo racional institucionaliza-se, se assim o podemos dizer, nos anos quarenta do século XVIII, no ensino ministrado nas Escolas da Congregação do Oratório que por provisão de 1708 (anulada em 17 de Outubro de 1724, mas logo reposta em 25 de Janeiro de 1725) gozavam de privilégios idênticos aos concedidos às Escolas da Companhia de Jesus. Seguindo de perto o curso filosófico do oratoriano espanhol Vicente Tosca (34) e contando com mestres como João Baptista autor da *Philosophia Aristotelica Restituta* (35), o ensino nas Escolas oratorianas é um ensino bem enformado das novas orientações científicas, com referências claras às doutrinas de Galileu, Newton, Huygens, Halley, Boyle, Locke, Descartes e Gassendi, e totalmente empenhado numa reformulação da Escolástica em que se salvaguarde a essência do aristotelismo e os imperativos da ortodoxia religiosa.

O estudo pormenorizado de tal interesse esvazia em grande parte algumas análises de L. Verney no *Verdadeiro Método de Estudar* e a análise de *O Compêndio Histórico do Estado da Universidade de Coimbra, 1771* (36), remetendo umas e outras exclusivamente para o caso do ensino oficial que continuava a ser ministrado na Universidade, realmente conservador, embora também já eivado, aqui e além, por vozes discordantes. De facto, não se vê como em 1746, Verney pudesse escrever, sem alguma falta de objectividade, que depois dos meados do século XVI, o ensino em Portugal votava aos desprezo «todos os estudos estrangeiros, e com tal empenho, como se fossem maus costumes ou coisas muito nocivas» (ref. 31, vol. 3, pg. 18), como se não compreende como, em 1771, o *Compêndio Histórico do Estado da Universidade* podia dar como provado que a partir dos meados do século XVI, «as Artes e as Ciências haviam sido desterradas destes Reinos e seus domínios, deixando a Monarquia Portuguesa nas trevas da ignorância» (ref. 36, pg. IX), tudo atribuindo, com manifesta parcialidade, à acção nefasta dos Jesuítas. Compreende-se facilmente, como o testemunharia mais tarde João Pedro Ribeiro, que se tenha achado «em grande tortura o colaborador do *Compêndio Histórico* para satisfazer a tarefa de que fora incumbido de imputar aos Jesuítas também a corrupção entre nós da Química» (37). E que desde os inícios do século XVIII, a química que se praticava em Portugal, embora com apreciáveis atrasos, acertara já seus passos pelas práticas e teorias químicas de além fronteiras; faltava-lhe apenas afirmar-se e estabelecer-se como disciplina autónoma e libertar-se definitivamente da porção de galenismo que sobrevivia, no ensino e na prática farmacêutica, de mãos dadas com uma prática iatroquímica, em pacífica convivência e aliança, sem conflitos de maior. A *Polyanthea Medicinal* de J. Curvo de Semmedo a que já fizemos referência (18), cuja primeira edição data de 1697, é muito clara a esse respeito, como o são a *Pharmacopea Lusitana* de D. Caetano de Santo António (38), em 1704 e 1711, o *Api-*

*rium Medico-Chymicum* de Fonseca Henriques (39), em 1711, e, sobretudo, o *Thesouro Apollíneo*, em 1714, e a *Pharmacopea Ulissiponense*, em 1716, de Joam Vigier (40-41), e ainda a *Pharmacopea Tubalense* de Rodrigues Coelho (42), em 1735.

2.2 — Para Curvo Semmedo, a «chymica he uma Arte que sabe abrir ou resolver todos os corpos compostos, purificando-os, para que os remédios que delles se fizerem, tenhaõ mayor virtude, e obrem com mayor efficacia» (ref. 18, pg. 693). «Seu fim interno é abrir ou resolver os corpos; seu fim externo, aperfeiçoar ou transmutar os metais menos nobres em outros mais nobres» (ref. 18, pg. 693). «Não basta ao médico ser médico; é necessário que seja também químico que só assim terá um grande partido para vencer as enfermidades rebeldes, pois a química lhe ensina a purificar os medicamentos. Ela é para o Médico o que são as armas para um soldado, o leme para um piloto, e as tintas para um pintor» (ref. 18, pg. 693). «Sem a química, é a Medicina um corpo morto, incapaz de especulação e de prática, e quem a desprezar (pelo trabalho que custa a aprender) perca as esperanças de curar doenças diffcultosas» (ref. 18, pg. 695).

Aos remédios galénicos contrapõe Semmedo os remédios químicos que «em pouca quantidade, obraõ sem enjoo, com mayor efficacia, com grande promptidão e com muita brandura» (ref. 18, pg. 694). E na química tem o médico a verdadeira fonte do saber como curar as doenças que procedem dos humores, do malefício dos doces para os febricitantes, da necessidade dos gordos comerem cousas salgadas, do carácter mortífero da mordedura da vibora, da acção da quina-quina na cura das febres intermitentes, da mudança da cor do sangue exposto ao ar ácido, da acção do azougue, do mercúrio doce, da frescura de cal virgem em água, da virtude do ópio, da má digestão das coisas gordas no estomago, etc., etc... (ref. 18, Trat. III, cp. I, parágrafo 10 a 33).

As interpretações de base química que dá para todos estes fenómenos, como já atrás o dissemos, assentam no entendimento dos Modernos, com particular realce para a circulação do sangue que os Doutores modernos «vieraõ a descobrir no ano de 1628 e acharaõ ser cousa tão clara como a luz do sol» (ref. 18, pg. 699); a doutrina dos três princípios que por indústria da química se tem sabido, ao contrário do que pensavam os antigos, «que qualquer corpo terrestre consta de sal, enxofre e azougue» (ref. 18, pp. 718-719); e ainda uma certa concepção atomista da matéria; «ao contrário do que pensavam os Antigos para quem o pábulo do fogo era só a lenha, entendem os Modernos que este é também formado por átomos ácido-nitro-aéreos que andam espalhados pelo ar» (ref. 18, pg. 719).

2.3 — A primeira edição da *Pharmacopea Lusitana* de D. Caetano de Santo António, publicada no mesmo ano em que Curvo de Semmedo publicava a segunda edição da sua *Polyanthea Medicinal*, cinge-se apenas à farmácia galénica, sem qualquer referência à farmácia química; porém, sete anos depois, na segunda edição, (Lisboa, 1711), já afirma incluir «o método práctico de compor os medicamentos na forma galénica e química» (ref. 38b, Subtítulo). para o seu autor, vindo da Botica do Mosteiro de Santa Cruz, em Coimbra, para a de S. Vicente de Fora, em Lisboa, a química confunde-se com a Pharmacia, tida como a «arte de que se vale a Medicina curativa para escolher os medicamen-

tos, preparar os simplices, proporcionar os compostos e extrair os espíritos» (ref. 38b, Proêmio). Outro tanto se verifica com o *Apiarium Medico-Chymicum* de Fonseca Henriques, publicado no mesmo ano de 1711, em Lisboa, confessadamente galénico no seu conteúdo, mas aberto às doutrinas dos modernos, nomeadamente a doutrina da circulação do sangue, «totalmente ignorada por Galeno, mas que os modernos não podem minimamente ignorar» (ref. 39, pg. 4).

2.4 — Na segunda década do século XVIII, com Joam Vigier, continuado, vinte anos depois, ao pé da letra e com a necessária actualização imposta pelo tempo, por Rodrigues Coelho, a prática iatroquímica impõe-se como prática corrente em Portugal.

Em o *Thesouro Apollíneo*, Joam Vigier, interessado por «todo o género de medicinas simples e chímicas» e «sempre curiosos dos melhores livros e Authores modernos» (ref. 40, Apresentação de Joam Gomes da Sylveira), propõe-se «descrever remédios simplices, e compostos de huma e outra doutrina, tanto galénica como spagírica» de que se serve o galénico para as suas infusões, destilações, decoctos, electuários e pós, como o Alchimista para a extracção de seus saes fixos e voláteis (ref. 40, Prólogo). E fá-lo com «capitulação sucinta deduzida da Filosofia de Carthesio, sem desprezar os preceitos de Galeno» (ref. 40, Aprovação de D. Cypriano de Pinna).

Joam Vigier põe de lado, expressamente, a opinião atribuída a Hipócrates de que os purgativos fazem sua acção atraindo a si o humor que lhes é semelhante (ref. 40, pg. 20); e de seu receituário fazem parte a bebida febrífuga de Crollius (ref. 40, pg. 140), o antihectico de Poterius (ref. 40, pg. 151), a água antiépiléptica e o elixir vitae de Quercetano (ref. 40, pg. 208), a tintura cephalica de Senerti (ref. 40, pg. 200), a água melancólica de N. Lémery (ref. 40, pg. 218) e outras variadas perparações de muitos outros filósofos químicos modernos.

Em 1716, na *Pharmacopea Ulyssiponense Galenica e Chimica*, Joam Vigier expõe brevemente os princípios da química Farmacêutica (ref. 41, pp 281-334) e trata das virtudes dos remédios químicos e das doses em que se devem dar, seguindo os ensinamentos do *Curso de Química* (44) e da *Farmacopea Universal* (45) de N. Lémery (ref. 41, pp 335-390), terminando com um tratado das virtudes e descrições de diversas plantas e partes de animais do Brasil e outras partes da América e do Oriente, tiradas de Guilherme Pison, Monardo, Clusius, A. Costa e outros (ref. 41, pp. 391-446).

A Química é apresentada por ele como uma das duas partes da Farmácia (a Farmácia Galénica e a Farmácia Química) que por sua vez é apresentada como a terceira parte da Medicina curativa, em contraposição com a medicina diathêutica e a medicina cirúrgica (ref. 41, pp. 1-2). Integrada na Medicina, a Química é tratada como uma anatomia, a anatomia dos mixtos, a arte que nos ensina a analisar as substâncias úteis e inúteis de cada mixto, num trabalho de separação e junção apropriadamente chamado, numa base etimológica, de arte espagírica (ref. 41, pp. 281-282). Todo este trabalho de separação e junção das substâncias de cada mixto se desenrola tendo por quadro de fundo a doutrina dos cinco corpos simples dos químicos farmacêuticos do *Jardin du Roi* (Paris), Etienne de Clave, N. Lémery, N. Lefèvre, Glaser e outros mais, que aos três princípios espagíricos de Paracelso haviam juntado a terra e a água, considerando todas as coisas constitui-

das por três princípios activos (o espírito ou mercúrio, o óleo ou enxofre, e o sal) e por dois princípios passivos (a água ou phlegma e a terra ou caput mortuum) (ref. 41, pp. 283-285).

Para conseguir o seu objectivo, o químico dispõe de várias técnicas laboratoriais baseadas na tecnologia do fogo. A química é *pyrotechnia*. Vigier descreve com pormenor os aparelhos utilizados para esse fim, incluindo no seu Tratado estampas elucidativas dos mesmos juntamente com Tabelas dos principais caracteres químicos (ref. 41, pp. 294-297). As preparações químicas que apresenta são também elas, na sua generalidade, as da Farmacopea Universal de N. Lémery, preparações com base no estanho, antimónio e mercúrio, para além da água forte, a água régia, e vários óleos (ref. 41, pp. 300-335).

2.5 — A *Farmacopea Tubalense Chimico-Galenica* de Manoel Rodrigues Coelho repete textualmente as considerações de Joam Vigier sobre a definição, origens, princípios, operações e aparelhos da química (ref. 42, pp. 1-4, 886-898). E as composições químicas de que se ocupa toda a Segunda Parte da obra são «composições selectas, tanto dos Antigos como dos Modernos», de que se indica, para cada uma, a respectiva fonte. A maior parte delas são receituários da Farmacopea Universal e do Curso de Química de N. Lémery (ref. 42, pp. 353-886). São, todavia, referenciadas também, e repetidamente, a maioria das Farmacopeas então conhecidas, nomeadamente, a Farmacopea Schroder-Hoffman, a Farmacopea Regia, a Farmacopea Augustana Renovada, a Farmacopea Bateana, a Farmacopea Regia Galenica, a Farmacopea Dogmatica, a Farmacopea Extemporanea, a Farmacopea de Nurimberga, a Farmacopea Spagyrica, a Farmacopea de Edimburgo e a Farmacopea Londrina. Referenciados são, também, o Lexicon-Chymico-Pharmaceutico e a Chymica Experimental de Jungken, a Mantissa Spagyrica de Zwelfero, a Palestra Pharmaceutica de Palacios, a Collectanea Chymica Leydenense, a Pharmacia Medico-Physica de Lemortio, o Thesouro Pharmaceutico de Hoffman, a Biblioteca Pharmaceutica-Medica de Manget, e diversas obras do enciclopédico espanhol Francisco Ribera. As duas primeiras partes da Farmacopea Tubalense seriam completadas, alguns anos depois, com uma terceira parte em que o autor actualizaria o Dicionário Pharmaceutico Medico que integrava a Primeira Parte (Trat. I, cp. XXV) e, sobretudo, ao longo de mais de 200 páginas, apresentaria «composições diversas e exquisitas» referidas na vasta obra de Francisco Ribera (ref. 42, pp. 62-283), e ainda dois tratados de segredos médicos e cirúrgicos para remédios de muitas enfermidades (ref. 42, pp. 284-559); e um Discurso Phisico-Medico sobre as excelências da quina-quina, contendo 33 reflexões sobre as suas diferentes preparações e usos.

Repetindo Joam Vigier e Francisco de Ribera, a Farmácia Química de Rodrigues Coelho mantém-se à margem e ignora por completo a *Historologia Médica* de José Rodrigues de Abreu, publicada dois anos antes, em Lisboa (43), fundada e estabelecida em práticas e teorias mais consentâneas com as teorias e práticas químicas que lá fora imperavam já no domínio da ciência química — a química flogística do sistema stahlian. Também em Portugal, a farmácia galénica tinha seus dias contados.

#### REFERÊNCIAS:

- 1 — Sebastião do Couto, *Commentaria Collegii Conimbricensis in Universam Dialecticam Aristotelis Stagyrtae*, Coimbra, Didacum Gomez Loureiro, 1606.
- 2 — Francisco Soares, *Cursus Philosophicus*, Coimbra, Typ. Pauli Craesbeeck, 1651.
- 3 — António Cordeyro, *Cursus Philosophicus Conimbricensis*, Ulysipone, Officina Regia Deslandesiana, 1714.
- 4 — João Bravo Chamisso, *De Medendis Corporis Malis per Manualem Operationem*, Conimbricæ, Typ. Emmanuel de Araújo, 1605.
- 5 — Hieronymo Nunio Ramirez, *Commentaria in Librum Galeni: De ratione curandi per sanguine missione*, Lisboa, Officina Petri Craesbeeck, 1608.
- 6 — Gonçalo Rodrigues Cabreira, *Compêndio de muitos e Vários Remédios, de Cirurgia, e outras cousas curiosas*, Lisboa, Off. António Alvres, 1611.
- 7 — André António de Castro, *De Febrium Curatione Lib. 3; De simplicium medicamentorum Lib. 2; De qualitibus alimentorum quae humani corporis nutroioni sunt apta Tract. 10*, Villa Viçosa, Typ. Emmanuelis Carvalho, 1636.
- 8 — Duarte Madeira Arraiz, *Methodo de Conhecer e Curar o Morbo Gallico*, Lisboa, Antonio Alvarez Impressor del Rey, 1642.
- 9 — Eduardo Madeira Arrais, *Novae Philosophiae et Medicinae de Qualitatibus Occultis a nemine unquam excultae*, Lisboa, Typ. Emmanuel Gomes de Carvalho, 1650.
- 10 — Antonio da Cruz, *Recompilaçam de Cirurgia*, Lisboa, Off. Jorge Rodrigues, 1601.
- 11 — Gabriel Grisley, *Desenganos para a Medicina ou Botica para todo Pay de Familias*, Coimbra, Officina Thomé Carvalho Impressor da Universidade, 1656.
- 12 — Manoel de Azevedo, *Correcção e Abusos contra o Verdadeiro Methodo de Medicina*, Lisboa Officina Diogo Soares de Bulhoens, 1668.
- 13 — Thome Rodrigues da Veiga, *Practica Medica*, Lisboa, Typ. Joannis A. Costa Senioris, 1668.
- 14 — (a) Walter Pagel, *William Harvey's Biological Ideas: Selected Aspects and Historical Background*, New York, S. Karger, 1967, pp. 94-102; (b) Hervé Baudry, *Estevão Rodrigues de Castro et la question du Parecelsisme au Portugal*, Rev. Univ. Aveiro, Letras, 1985, pp. 367-389.
- 15 — Carlo António Paggi, *Enchiridon Medico-iatro-chymico*, Lisboa, 1664.
- 16 — (a) Giacinto Manupella, *Camoniana Italica. Subsídios Bibliográficos*, Coimbra, 1972; (b) Joaquim Araújo, *Intorno al Genovese Carlo Antonio Paggi*, Génova, 1889; (c) José Costa Miranda, *Carlo António Paggi, Tradutor de Camões: a sua presença na seiscentista Academia dos Generosos de Lisboa*, Rev. Biblioteca Nacional, vol. 1 (1981), pp. 253-272.
- 17 — João Curvo de Semmedo, *Tratado da Peste*, Lisboa, Off. João Galram, 1680.
- 18 — João Curvo de Semmedo, *Polyanthea Medicinal. Notícias Galénicas e Chymicas*, Edições em vida do autor (a) Lisboa, Officina Miguel Deslandes, 1697; (b) Lisboa, Officina Antonio Pedroso Galram, 1704; (c) Lisboa, Officina Antonio Pedroso Galram, 1716. Nota: no presente trabalho, referenciamos o texto da edição de 1716.
- 19 — João Curvo de Semmedo, (a) *Observações Médicas Doutrinarias*, Lisboa, António Pedroso Galram, 1727; (b) *Memória dos Remédios Exquisitos*, (sem local de impressão); (c) *Manifesto feito aos amantes da saúde e atentos às suas consciências*, Lisboa, Valentim da Costa Deslandes, 1706; (d) *Tratado do ouro diaforético*, (sem local de impressão); (e) *Manifesto em que se mostra com gravissimos Doutores que se podem dar purgas estando os humores crus*, (sem local de impressão).
- 20 — José Sebastião da Silva Dias, *Portugal e a Cultura Europeia — Secs. XVI e XVIII*, Coimbra, Coimbra Editora, 1953.
- 21 — D. Tomás Caetano do Bem, *Memórias Históricas e Cronológicas da Sagrada Religião dos Clérigos Regulares em Portugal e suas Conquistas na India Oriental* Tom. II, Lisboa, Régia Officina, 1794, pg. 201.
- 22 — Rafael Bluteau, *Vocabulário Portuguez e Latino*, Coimbra, Collegio das Artes, 1712-1728.
- 23 — Rafael Bluteau, *Prosas Portuguesas*, Lisboa Occidental, Off. Joseph António da Sylva, 1728.
- 24 — Livro 3.º do *Registo de Cartas da Academia Real da História Portuguesa*, fl. 158v.
- 25 — Herculano Amorim Ferreira, *Relações Científicas entre Portugal e a Grã-Bretanha*, Lisboa, Academia das Ciências, 1943, pp. 12-13.
- 26 — Pedro Shaw, *Proposiçoens para Imprimir as Obras Philosophicas de Francisco Baconio*, Londres, 1731.
- 27 — Jacob de Castro Sarmento, *Theorica Verdadeira das Marés, conforme a Filosofia do Incomparavel Cavalheiro Isaac Newton*, Londres, 1737.

- 28 — Benedito Jerónimo Feijóo, *Theatro Critico Universal*, Madrid, Francisco Hierro, 1726-1740.  
 29 — Benedito Feijóo, *Cartas Eruditas y Curiosas*, Madrid, Francisco Hierro, 1741-1760.  
 30 — José Sebastião da Silva Dias, *Seiscentismo e Renovação em Portugal no século XVIII — Estudo de um Processo Inquisitorial*, Coimbra, Universidade, Faculdade de Letras, 1961.  
 31 — Luis António Verney, *Verdadeiro Método de Estudar para ser útil à República e à Igreja, proporcionado ao estado e necessidade de Portugal*, Valença, Antonio Balle, 1746.  
 Nota: no presente trabalho, as referências a esta obra correspondem à edição Sá da Costa (Lisboa, 1949-52).  
 32 — Joaquim O.A. Pires de Lima, *Bernardo Santucci e a nomenclatura anatómica Portuguesa*, in *Estudos Italianos em Portugal*, vol. 1 (1940), pp. 310-323.  
 33 — M. de Araújo, *Elogio de Alexandre de Gusmão*, pp. 4 e 17, cit. in ref. 20, pg. 123.  
 34 — Tomás Vicente Tosca, *Compendium Philosophicum Praecipuas Philosophiae Partes Complectens*, Valência, 1721.  
 35 — João Baptista, *Philosophia Aristotelica Restituta et Illustrata qua experimentis qua ratiociniis nuper inventis*, Lisboa, 1748.  
 36 — *Compendio Histórico do Estado da Universidade de Coimbra no tempo da invasão dos Denominados Jesuitas...*, Lisboa, Real Officina Typográfica, 1771.

- 37 — João Pedro Ribeiro, *Observações Históricas*, Lisboa, Academia Real das Sciencias, 1798.  
 38 — D. Caetano de Santo António, (a) — *Pharmacopea Lusitana, methodo pratico de preparar os medicamentos na forma galenica, com todas as receitas mais usuais*, Coimbra, Off. João Antunes, 1704; (b) *Pharmacopea Lusitana Reformada*, Lisboa, Real Mosteyro de S. Vicente de Fora, 1711.  
 39 — Francisco a Fonseca Henriquez, *Apiarium Medico-Chymicum*, Amestelodami, Officina Michaelis Diaz, 1711.  
 40 — Joam Vigier, *Thesouro Apollineo, Galénico, Chimico, Chirurgico, Pharmaceutico*, Lisboa, Officina Real Deslandesiana, 1714.  
 41 — Joam Vigier, *Pharmacopea Ulyssiponense, Galenica e Chimica que contem os Principos, Definiçoens e Termos Gerais de huma e outra Pharmácia*, Lisboa, Pascoal da Sylva, 1716.  
 42 — Manoel Rodrigues Coelho, *Pharmacopea Tubalense Chemico-Galenica*, Lisboa Occidental, Officina de Antonio de Sousa Sylva, 1735.  
 43 — Joseph Rodrigues de Abreu, *Historologia Médica, Fundada e Estabelecida nos Principios de George Ernesto Stahl*, Lisboa Occidental, Officina de Musica, 1733.  
 44 — Nicholas Lémery, *Cours de Chimie*, Paris, 1675.  
 45 — Nicholas Lémery, *Pharmacopée Universelle*, Paris, 1697.

## Passatempo

### Problema n.º 2 \*

Quais as palavras relacionadas com química que se encontram escondidas no quadro seguinte?

As palavras podem estar escritas em ambos os sentidos da horizontal, vertical e diagonais.

```

E L O M O I N E R E A C C A O
S O D A P L O A L A B R M T A
A M I L O T S E E S A O D A R
E N X B L N D V O T C E R R A
A D O S E I C A R G L T O P Z
L I O D O O A T C M O I F F R I
A A N L O D I C A C F F R E N
N O O O F O I R S O I A E C O
C C N N E R A O T R D R H I I
A P E E U R I Z D I R G T P N
L O X F N E O M O V I E U I I
S A L E S F U M N T C L R T C
G U T X E Z R I O L O O G A S
S E L E N I O F Z I N C O D A
R E L E M E N T O R O F S O F
  
```

#### Soluções do problema n.º 1

Como de certeza descobriu, basta substituir os números pelos símbolos dos elementos com esses números atómicos para encontrar a frase: «Bom dia caro sócio. Nas nossas notícias, vamos agora incluir esta rubrica sobre cifras. Esperamos a sua colaboração!»

\* Enviem-nos a solução deste passatempo. Entre as respostas correctas será sorteada a agurela reproduzida na contra-capa deste Boletim!

# Química e Arqueologia: o doseamento do flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas

António João de Carvalho da Cruz <sup>a</sup>

## 1. O método de datação pelo flúor

Foi no começo do século XIX que se detectou flúor nos ossos, mas só em 1844 foi observado, por James Middleton, que o teor em flúor nos ossos fósseis aumenta com a sua antiguidade (1).

As dificuldades analíticas então existentes impediram o estabelecimento de qualquer programa que se propusesse aproveitar essa observação para estudos arqueológicos. Só o desenvolvimento de uma nova técnica analítica permitiu a Adolphe Carnot, em 1892, efectuar um número elevado de determinações que confirmam os resultados anteriores e, pela primeira vez, resolver um problema de datação arqueológica através de análises químicas ou físicas (2-5).

Os estudos de Carnot suscitaram outros estudos (6), mas só depois da publicação de uma nota, em 1948, por Kenneth P. Oakley, onde se propunha que importantes problemas arqueológicos, como o do esqueleto de Galley Hill ou o do homem de Piltdown — que então entusiasmavam a comunidade científica mais ligada aos estudos arqueológicos e antropológicos —, fossem abordados recorrendo ao doseamento do flúor, essa colaboração entre a química e a arqueologia se tornou frequente (1, 7-11).

O desenvolvimento, entretanto ocorrido, dos métodos de datação absoluta (12) não diminuiu o interesse nem a importância do método de datação pelo flúor: enquanto os métodos absolutos são caros e pouco acessíveis, a datação pelo flúor pode fazer-se de um modo relativamente rápido em qualquer laboratório analítico. Isso permite, para cada estação arqueológica, fazer um número elevado de determinações e assim esclarecer as dúvidas suscitadas pelas observações estratigráficas. Os dois tipos de métodos (relativos e absolutos) devem ser vistos como complementares.

Há, contudo, limitações ao método do flúor.

Os ossos são parcialmente compostos por hidroxiapatite  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  e em contacto com as águas naturais a hidroxiapatite é convertida em fluorapatite  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ , que é um mineral estável, resistente às condições do ambiente. À fluorapatite corresponde um teor de flúor de 3,8%, valor que, em princípio, é o valor máximo do flúor num osso. Porém, em meios ricos em flúor pode haver, simultaneamente, formação de  $\text{CaF}_2$  e formação de  $\text{Ca}_5\text{Na}_4(\text{PO}_3\text{F})_6\text{O}_2$ , o que explica os teores em flúor de 12% ou superiores obtidos para alguns ossos fósseis encontrados em África (1, 13).

A possibilidade de existência de outras reacções e a dependência que a reacção de transformação da hidroxiapatite em fluorapatite mostra relativamente ao teor em flúor nas águas naturais, obriga a que qualquer cronologia estabelecida por este método seja válida apenas localmente.

No entanto, poderá haver algumas vantagens no facto de a velocidade de aumento do teor em flúor num osso com o tempo de deposição no solo depender das condições ambiente. Como os teores em alumínio, ferro, cálcio e azoto nos ossos estão correlacionados com as condições climáticas (14), nos casos em que existem datações absolutas deve ser possível utilizar o teor em flúor nos ossos para reconstituições paleoclimáticas.

Neste artigo pretende-se mostrar que o método do flúor pode ser utilizado para distinguir períodos cronologicamente próximos e de duração relativamente curta, embora a bibliografia existente se refira apenas a casos em que é necessário distinguir ossos de homínidos fósseis de ossos recentes. Simultaneamente apresenta-se um método analítico rápido e acessível para a determinação do flúor.

## 2. As técnicas analíticas

As técnicas analíticas tradicionalmente empregues para o doseamento do flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas são lentas e complicadas, o que em parte é devido às pequenas quantidades de osso que são utilizadas (cerca de 3 mg) (10). Tratando-se de ossos com importância museológica, como é o caso dos homínidos fósseis, esses procedimentos dificilmente poderão ser substituídos por outros que necessitem de maiores quantidades.

Porém, quando se trata de ossos sem essa importância, o eléctrodo selectivo de fluoreto, inventado por Frant e Ross (15), permite realizar as determinações necessárias para a datação relativa pelo flúor em qualquer laboratório analítico.

O procedimento analítico que se propõe na secção 4 utiliza um eléctrodo selectivo de fluoreto e foi testado com um conjunto de 12 ossos provenientes das escavações arqueológicas na gruta do Caldeirão (Tomar) (16).

## 3. O eléctrodo selectivo de fluoreto

O eléctrodo selectivo de fluoreto é, no essencial, idêntico a um eléctrodo de vidro utilizado nas determinações de pH.

É constituído por uma membrana cristalina de  $\text{LaF}_3$  enriquecido com iões  $\text{Eu}^{2+}$ , fixa na extremidade de um tubo de cloreto de polivinilo com uma resina epoxidica, contendo o interior do tubo uma solução com iões fluoreto e cloreto (normalmente 0,1 M NaF e 0,1 M KCl) em contacto com um eléctrodo de referência interna de prata-cloreto de prata (15,17).

<sup>a</sup> Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, Centro de Química-Física e Radioquímica da Universidade de Lisboa (I.N.I.C.).

Embora este tipo de eléctrodo seja o único disponível comercialmente existem já eléctrodos sem solução interna em que o contacto eléctrico é feito com AgF e Ag ou Ag<sub>2</sub>S (18).

Numa montagem típica, o eléctrodo é utilizado em conjunto com um eléctrodo de referência, como o eléctrodo saturado de calomelanos, ligados a um potenciómetro. Nesta situação, é fácil demonstrar a partir da equação de Nernst (19) que

$$E_i = E^{\circ} - S \log \left( \frac{c_o v_o + \sum_{i=0}^n c_i v_i}{v_o + \sum_{i=0}^n v_i} \right)$$

em que  $E_i$  é o potencial lido ao fim de  $i$  adições do volume  $v_i$  da solução padrão de concentração em fluoreto  $c_i$ ; ao volume  $v_o$  da solução de concentração  $c_o$  em fluoreto, desconhecida,  $E^{\circ}$  é o potencial padrão, isto é, quando a actividade em fluoreto é unitária, e  $S$  é um parâmetro que a 25° C tem, idealmente, o valor de 59,1 mV. Os parâmetros desconhecidos desta equação são  $E^{\circ}$ ,  $S$  e  $c_o$ .

A determinação de  $c_o$  quando  $n > 2$  não é possível de um modo exacto. Há vários processos de cálculo, todos eles recorrendo a sucessivas aproximações, mas, dos experimentados, o programa ADDFIT (16,20) mostrou-se o mais adequado.

A utilização do método das adições múltiplas de padrão permite ultrapassar as dificuldades analíticas que surgem, quando se recorre a um método potenciométrico directo, devido ao desconhecimento da composição global dos ossos.

#### 4. Técnica analítica recomendada

A partir das análises efectuadas foi possível otimizar a técnica analítica empregue. Assim, para análises sistemáticas propõe-se o seguinte procedimento experimental.

0 — Soluções: (a) citrato de sódio 1 M com pH compreendido entre 5,3 e 5,4, ajustado com uma solução saturada de ácido cítrico; (b) solução padrão de NaF 0,02 M obtida por diluição 1:1 de uma solução de NaF 0,04 M com a solução (a).

1 — Triturar a amostra de osso até ficar reduzida a um pó muito fino.

2 — Pesar rigorosamente cerca de 0,3 g de osso e dissolver em 5ml de HCl 2,5 M.

3 — Quando não se notar evolução da reacção de dissolução (ao fim de cerca de 15 ou de 20 minutos), transferir o resíduo insolúvel e a solução para um tubo de centrífuga. O recipiente onde se proceder à dissolução do osso deve ser lavado com água bidestilada e a água de lavagem adicionada ao tubo de centrífuga (não gastar mais de 15 ou de 20 ml de água).

4 — Centrifugar até ser possível a separação do resíduo insolúvel (10 minutos a 4000 rotações por minuto, por exemplo).

5 — Recolher a solução, adicionar mais 15 ou 20 ml de água bidestilada ao resíduo e tornar a centrifugar.

6 — Recolher a água de lavagem e juntá-la à solução de osso.

7 — Secar e pesar o resíduo insolúvel.

8 — Ajustar o pH da solução de osso com NaOH 1 M para um valor compreendido entre 5,3 e 5,4.

9 — Diluir para 50 ml com água bidestilada.

10 — Diluir esta solução com 50 ml do tampão citrato/ácido cítrico de pH 5,3-5,4.

11 — Retirar 20 ml e determinar, utilizando o eléctrodo selectivo de fluoreto, um eléctrodo de referência e um potenciómetro, o valor inicial de  $E$  ( $E_0$ ).

12 — Adicionar 0,1 ml do padrão de NaF e determinar o novo valor de  $E$  ( $E_1$ ).

13 — Fazer mais 3 adições de padrão e determinar os respectivos calores de  $E$  ( $E_2$ ,  $E_3$  e  $E_4$ ).

14 — Repetir os pontos 11, 12 e 13 para mais três tomas.

#### 5. Resultados

Os resultados obtidos com 12 ossos provenientes da gruta do Caldeirão (16) utilizando o procedimento experimental descrito estão resumidos na tabela I (desprezou-se um resultado por corresponder a um osso anormalmente poroso):

Para uma probabilidade de 95%, a média das incertezas das determinações é de 11%. A diminuição da incerteza pode fazer-se por aumento do número de adições de padrão e com a preparação de várias soluções para cada osso: por exemplo, com 4 soluções e 9 adições de padrão a média das incertezas é de 4% (16). Porém, como as variações do teor em flúor dentro de cada camada são bastante superiores a 11% e como a minimização da incerteza leva a um considerável aumento do tempo necessário para cada determinação, o procedimento apresentado na secção 4 surge como o mais adequado para trabalhos sistemáticos. De facto, os resultados obtidos desse modo permitem observar: (a) que o procedimento recomendado permite distinguir as diferentes camadas estratigráficas; (b) que o método de datação pelo flúor pode ser aplicado a períodos relativamente recentes e de curta duração.

#### Bibliografia

- Oakley, K. P., *Bull Br. Mus. Nat. Hist. (Geol.)*, **34**(1), 1-63 (1980).
- Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **114**, 1003-1006 (1892).
- Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **114**, 1189-1192 (1892).
- Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **115**, 243-246 (1892).
- Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **115**, 337-339 (1892).
- Stewart, T. D., *Science*, **113**, 391-392 (1951).
- Oakley, K., *Adv. Sci.*, **4**(16), 336-337 (1948).
- Oakley, K.; Hoskins, C. Randall, *Nature*, **165**(4193), 379-382 (1950).
- Hoskins, C. R.; Fryd, C. F. M., *J. Appl. Chem.*, **5**, 85-87 (1955).
- Glover, M. J.; Phillips, G. F., *J. Appl. Chem.*, **15**, 570-576 (1965).
- Oakley, K., "Analytical methods of dating bones", in Brothwell, D.; Higgs, E. (eds.), *Science in Archaeology*, London, Thames & Hudson (1969).
- Taylor, R. E., *Anal. Chem.*, **59**(4), 317A-331A (1987).
- Mehta, Sudir; Simpson, Dale R., *Am. Min.*, **60**, 134-138 (1975).
- Buczko, Cs. M.; Vas, L., *Nature*, **269**, 792-793 (1977).
- Frant, Martin S.; Ross-Jr., James W., *Science*, **154**, 1553-1555 (1966).
- Cruz, António João de Carvalho, *Determinação do Teor em Flúor nos Ossos Provenientes de Escavações Arqueológicas (Gruta*



do Caldeirão, Tomar) relatório de estágio realizado na Faculdade de Ciências, Lisboa (1986).

(17) Light, Truman S.; Cappuccino, Carleton C., *J. Chem. Educ.* **52**(4), 247-250 (1975).

(18) Komljenović, Josipa; Krka, Silvestar; Radić, Njgomir, *Anal. Chem.*, **58**(13), 2893-2895 (1986).

(19) Cammann, Karl, *Working With Ion-Selective Electrodes*, Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag (1979).

(20) Brand, M. J.; Rechnitz, G. A., *Anal. Chem.*, **42**(11), 1172-1177 (1970).

(21) Zilhão, João Carlos Teiga, *O Solutrense da Estremadura Portuguesa*, trabalho de síntese para provas de aptidão pedagógica e capacidade científica, Faculdade de Letras, Lisboa (1987).

TABELA I

O teor em flúor nos ossos da gruta do Caldeirão, segundo a camada estratigráfica (a incerteza refere-se a uma probabilidade de 95%).

Camada estratigráfica	Datação C-14 (anos B.P.) (21)	Teor em flúor (%)
E <sub>a</sub>	—	0,016 ± 0,003 — 0,029 ± 0,003
E <sub>b</sub>	10700 ± 380; 14450 ± 890	0,027 ± 0,002 — 0,067 ± 0,007
F <sub>a</sub>	15170 ± 740	0,082 ± 0,005 — 0,304 ± 0,052

Caro Leitor,

Estou particularmente feliz mas preocupado porque a partir de agora conto com um concorrente na produção humorística, se bem que, como o próprio admite, não seja (o meu concorrente) pessoa particularmente espirituosa.

Pede também o meu concorrente, «que os leitores enviem as suas piadas para o Director do boletim, que certamente lhes dará a merecida divulgação». É o que se chama uma subversão..., V.M.S. Gil (1) quer retirar os leitores-autores deste vosso fiel escrivinhador.

V.M.S. Gil lança um desafio, e Florêncio Vesúvio aceita a réplica e pede: ...queridos leitores mandem as piadas cá para o vosso Professor Florêncio Vesúvio que anda nisto do humor há mais tempo.

Além disso, eu Florêncio Vesúvio, ofereço um balde de plástico cheio de detergente Tipol à piada mais divertida que me fôr enviada... E agora sim vamos ao...

## O novo léxico científico

Prometi aos nossos leitores voltar à lei, e como as promessas são para cumprir eis-nos de volta com a lei.

**Lei de Dalton** — (Em homenagem ao mais célebre irmão da ilustre família... Joe). Também enunciada como lei do Far-West, ainda em vigor em muitas regiões do nosso planeta.

«O Gil esta piada não é assim tão fácil... era capaz duma assim?» Esta lei prima pela sua ausência e numa perspectiva da dialéctica hegeliana (li o livro por alturas do Maio de 68) corresponde à sua contradição.

... deixem-me interromper a lei, e falar nos modelos...

Não sei porquê?... mas desde cedo houve uma atracção dos Químicos e Físicos pelos modelos. Ainda bem que nenhum destes cientistas se candidatou a Presidente do seu País, porque decerto lhes aconteceria o mesmo que ao coiso... ao Hart. E o facto é que os ditos modelos são tão citados como... os... não é... está a perceber! No modelo de Bohr ainda hoje se fala... ah! Niels seu malandro... mas pronto voltemos à lei!

**Lei de Beer** — (Vá lá que eu vou explicar a piada. Há a lei de Beer, não é... mas Beer também é cerveja em Inglês... têm graça ò...). Mais conhecida pela lei seca, e segundo a qual era proibido a ingestão de cervejinhas provenientes do C.E.E. A propósito sabem que as associações em paralelo, vão contra o princípio da Unicidade Sindical. E que uma reacção em cadeia pode degenerar num motim. E uma reacção de precipitação quase sempre se torna numa asneira... Ai! e o modelo de Bohr devia ser cá uma coisa... para ainda hoje se falar nele.

**Lei dos Estados Correspondentes** — (Quando os estados não se correspondem... estamos mal. Em vez de selos mandam ameixas...). Através desta lei foi possível acertar uma franquia única para os selos postais, de tal modo que por exemplo nos USA o preço do selo para Portugal é o mesmo do que aquele pago por um qualquer cidadão em solo lusitano a escrever para os primos na Califórnia.

Estou farto de tanta lei pelo que dou por esgotado este tema. Até ao próximo número, E chega de leis...

Florêncio Vesúvio  
(H.C.C.)<sup>(2)</sup>

(1) O meu concorrente

(2) Humanista e crítico científico

# O Metanol e as Células de Combustível

Inês Fonseca <sup>a</sup>

## Introdução

O princípio de funcionamento das células de combustível foi experimentalmente demonstrado por Sir William Grove <sup>1</sup> já em 1839 quando os níveis de poluição sonora e atmosférica não haviam ainda atingido os valores elevados que hoje são detectados, particularmente em meios urbanos e áreas industriais.

Efectivamente William Grove observou que da electrólise de uma solução aquosa de  $H_2SO_4$  com eléctrodos de Platina resultava  $O_2$  e  $H_2$  electroquimicamente activos, originando uma célula com o potencial de 1 V, em circuito aberto. Contudo, a densidade de corrente produzida era tão pequena que a referida célula não teve qualquer utilidade prática. Porém a ideia estava lançada: *é possível transformar directamente energia química em energia eléctrica, utilizando como combustíveis electroquímicos o  $H_2$  e o  $O_2$  do ar, sem produzir ruído, nem poluição atmosférica.*

## Células $H_2/O_2$

Na figura 1 representa-se esquematicamente uma célula de  $H_2/O_2$  (ar).

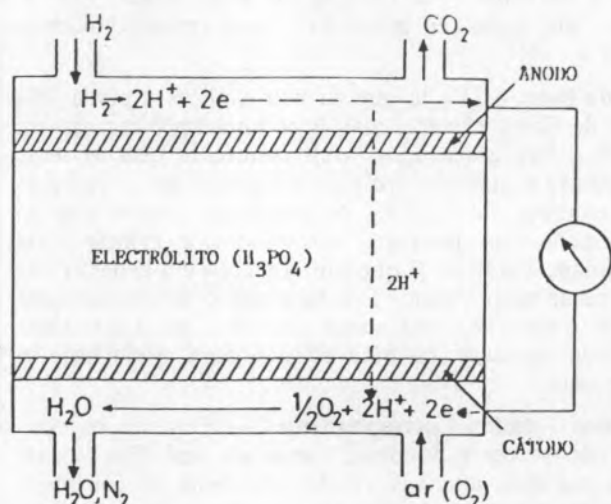


Fig. 1

Representação esquemática de uma célula de combustível.

O  $H_2$  funciona como combustível anódico e o  $O_2$  como combustível catódico, de acordo com as reacções descritas por,



e



ou ainda,



Sendo a Energia de Gibbs associada ao processo (3) negativa resulta naturalmente produção espontânea de energia eléctrica (fluxo de electrões), quando os dois eléctrodos (ânodo e cátodo) forem ligados a uma circuito exterior.

A força electromotriz da célula descrita por (1) e (2), admitindo um comportamento reversível do sistema, deverá ser de aproximadamente 1 V. Contudo, tal só se verifica na prática para temperaturas  $>150^\circ C$ .

Como produto da reacção química que origina a corrente eléctrica tem-se apenas  $H_2O$  (reacção 3), o que significa que as referidas células são meios potenciais de produção de energia eléctrica, sem produção de ruído, nem emissão de gases poluentes, constituindo uma forma de energia «limpa». As *combustões* são aqui substituídas por *processos de eléctrodo*. A célula só consome combustível quando fornece corrente eléctrica ao exterior.

Porque não há perdas inerentes ao ciclo de Carnot, uma célula de  $H_2/O_2$  deveria, pelo menos em teoria, atingir eficiências da ordem de 96%. Contudo, tais níveis de eficiência são, ainda hoje, inatingíveis, como se pode concluir da Tabela 1. Porém, os valores já atingidos (38%-55%) são promissores, quando comparados com as eficiências globais das estações piloto de carvão (40% de eficiência), geradores eléctricos a diesel (28%) ou ainda, motores a gasolina (12%).

O  $H_2$  é um combustível óptimo por reagir de um modo eficiente, a temperaturas próximas da ambiente, em particular nos substratos Platina/«Negro de Platina»; porém é um gás e como tal, difícil de transportar. Assim, ou é armazenado criostaticamente no estado líquido (tal como aconteceu nas missões Apollo), ou é armazenado em cilindros de transporte difícil e perigoso, já que o  $H_2$  é um gás facilmente inflamável.

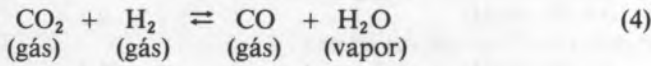
TABELA 1  
Parâmetros característicos de células de combustível

Combustíveis	Electrólito	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Potencial de célula (V)	Eficiência (%)
$H_2$ -ar	$H_2SO_4$ (aq.)	200	0,65	43
$H_2$ - $O_2$	$KOH$ (aq.)	400	0,8	55
$CH_3OH$ -ar	$H_3PO_4$ (aq.)	50	0,5	38

<sup>a</sup> Dep. de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa CECUL — Rua da Escola Politécnica, 58, 1294 LISBOA CODEX.

## Os Hidrocarbonetos como alternativa ao H<sub>2</sub>

Os hidrocarbonetos naturais surgem então como combustível anódico para substituir o H<sub>2</sub> nas células de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Os hidrocarbonetos por reacção com água, na presença de bons catalisadores e a temperaturas elevadas ( $t > 750^\circ \text{C}$ ) produzem uma mistura gasosa rica em H<sub>2</sub>. A referida mistura contém porém, CO<sub>2</sub> e algum CO, este resultante do equilíbrio,

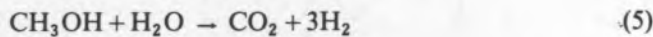


A concentração em CO na mistura, é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura a que decorre a transformação do hidrocarboneto. A presença de CO<sub>2</sub> e CO na mistura implica a eliminação de CO e também a substituição dos electrólitos alcalinos por electrólitos ácidos de modo a obviar a formação de carbonatos (produtos não desejáveis!).

Ao substituir-se o electrólito alcalino por um ácido, os materiais de electrodo poderão ter que ser substituídos por outros mais resistentes à corrosão, e em princípio mais caros. A operação de eliminação do CO tem que ser introduzida no processo, já que este conduz à perda de actividade do substrato. A inclusão daquela operação torna necessariamente o sistema mais complexo e dispendioso. O processo como um todo envolve pelo menos 3 reactores a funcionar a temperaturas bastante diferentes, respectivamente, 750° C; 300-450° C e 250-155° C.

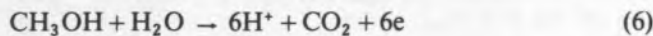
## O Metanol como combustível alternativo aos Hidrocarbonetos

O metanol, derivado em grande parte do gás natural pode ser facilmente convertido em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, de acordo com a reacção descrita por,



A reacção decorre a temperaturas não muito elevadas (250-400° C) desde que seja utilizado um catalisador apropriado.

De acordo com (5) não há produção de CO, pelo que a etapa de purificação da mistura é naturalmente eliminada. O metanol apresenta-se como um combustível líquido e solúvel em meio aquoso à temperatura ambiente. Em solução aquosa o Metanol origina por via electroquímica íões H<sup>+</sup>, de acordo com a reacção descrita por,



Diferentes protótipos de células utilizando como combustível anódico o Metanol, têm sido fabricadas numa tentativa de otimizar as suas características e de as tornar competitivas. Contudo, o preço de produção não é ainda competitivo, o que não invalida a sua utilidade e aplicação em vários domínios, mais que não fosse pelo facto de serem agentes não poluentes.

A tabela 2 sumariza algumas das características de dois protótipos de células que utilizam o metanol como combustível anódico. Um número apreciável de sistemas piloto com capacidade de vários KW tem sido testado, em especial no Japão e nos E.U.A, tendo provado funcionar bem e com tempos de vida a excederem as 10 000 h.

TABELA 2  
Características de dois protótipos de células que utilizam o Metanol como combustível anódico

Fabricante	Electrólito	Temperatura (° C)	Ânodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Potencial (V)
Shell Res. Ltd.U.K.	KOH	65	Plástico poroso PVC (5μ), superfície metalizada com Ag e activada com Pt .1 mg cm <sup>-2</sup>	60	0,6-0,7
Esso Res. & Eng. Co.U.S.A.	3.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,75M CH <sub>3</sub> OH	60-80	20 mg de Pt/cm <sup>-2</sup> de Tântalo	40	0,4

Contudo, um certo número de problemas carece de solução, para que as referidas células atinjam sucesso comercial. Os parâmetros a otimizar dependem dos fins a que se destinam as células, como se pode concluir de apenas dois exemplos que a Tabela 3 apresenta.

TABELA 3  
Especificações exigidas para as células de combustível de acordo com a sua possível aplicação

	Tracção de um automóvel	Auxiliar do funcionamento do coração «Pacemaker»
V <sub>cel</sub>	90-400 V	1-3 V
Capacidade	10-20 KAh	0.5 KAh
Tamanho	0.1-0.5 m <sup>3</sup>	alguns cm <sup>3</sup>
Temperatura	250-313° K	310° K
Custo	menor ou equivalente à gasolina	pouco importa

Há porém, parâmetros que seja qual for a aplicação interessa otimizar, nomeadamente:

- (i) potencial ou «tensão» da célula, V<sub>cel</sub>
- (ii) densidade de corrente, i<sub>max</sub>
- (iii) eficiência efectiva
- e
- (iv) custo.

A optimização de qualquer dos parâmetros interfere com os outros, dada a sua interdependência.

A Tabela 4 indica a meta a atingir na optimização.

TABELA 4  
Valores já obtidos e a obter para uma optimização das células de combustível

	Valores já obtidos	Valores a obter
V <sub>cel</sub>	0,6 a 0,85 V	1,2 a 1,4 V
i <sub>max</sub>	50 a 150 mA cm <sup>-2</sup>	200-500 mA cm <sup>-2</sup>
Eficiência	35 a 47%	80 a 100%

Os esforços iniciados nos anos 60 neste domínio continuam hoje a merecer a dedicação de equipas de investigadores quer a nível de investigação fundamental dirigida, quer a nível de estações piloto.

A Comissão das Comunidades Europeias iniciou recentemente um projecto que visa o desenvolvimento das

células de combustível de metanol/ar, como parte do programa «Non Nuclear Energy Research and Development». Os objectivos a atingir são uma potência de 500 W/cm<sup>2</sup> com um catalisador em que a dispersão do metal nobre seja 1 mg cm<sup>-2</sup> para uma temperatura de funcionamento de 65° C.

### Oxidação Anódica do Metanol

Em aplicações industriais interessa obter densidades de corrente elevadas (pelo menos > 100 mA cm<sup>-2</sup>), com sobrepotenciais pequenos, idealmente próximos do potencial reversível. Interessa pois estudar a cinética dos processos de eléctrodo, de modo a torná-los mais rápidos e eficientes, o que significa reduzir o sobrepotencial e/ou aumentar a densidade de corrente. Por outro lado, interessa também procurar substratos (eléctrodos), em que o processo mantenha as características cinéticas ideais a um custo mais baixo.

Em geral, os processos que vimos referindo só ocorrem a uma velocidade apreciável a temperaturas baixas, quando o substrato é a Platina ou um metal «nobre» como se conclui da análise da Tabela 5.

TABELA 5

Efeito do substrato nos parâmetros cinéticos da oxidação electroquímica do metanol

Substrato	$i_0$ (A cm <sup>-2</sup> )	Inclinação de Tafel/V <sup>-1</sup>
Pt-Fe	$1 \times 10^{-4}$	0.103
Pt-Ni	$5 \times 10^{-5}$	0.109
Pt-Co	$3.2 \times 10^{-6}$	0.084
Pt-Pb	$1.0 \times 10^{-6}$	0.085
Pt	$5 \times 10^{-8}$	0.066

\*  $i_0$  representa a densidade de corrente de troca para  $\eta=0$ , ou seja, para  $E=E_{rev}$ .

Uma das razões que certamente contribui para que a cinética do processo descrito por (6) seja lenta e o sobrepotencial elevado, é o facto de o processo envolver vários passos, de modo a trocar os 6 electrões. Há pois, que conhecer o mecanismo conducente aos produtos finais, identificar as espécies intermediárias de modo a concluir sobre como modificar o substrato transformando-o num bom catalisador do processo global. De um modo análogo se deve proceder em relação ao processo catódico de redução do O<sub>2</sub>, já que

$$V_{célula} = E_{rev}^c - E_{rev}^a - |\eta_a| - |\eta_c| - (IR)_{célula}$$

Interessa pois minimizar quer o sobrepotencial anódico  $\eta_a$ , quer o catódico  $\eta_c$ , bem como a queda Óhmica IR. A diminuição da parcela IR é conseguida à custa de:

- selecção do electrólito (condutibilidade elevada, de modo a reduzir R)
- separadores quando existirem de resistência baixa, e
- design convenientemente estudado.

A literatura apresenta depois dos anos 70 resultados de projectos de investigação sobre a oxidação do metanol em diferentes substratos como por ex. ligas metálicas em vez de apenas Pt<sup>2-3</sup>, ou mais recentemente o substrato Pt modificado pela deposição de adatomos de metais, como o Ru, o Sn e o Ge<sup>4,5</sup>, ou ainda outros como o Bi, Cd, Tl ou Pb<sup>6-8</sup>.

O efeito catalítico referente à oxidação «anódica» do metanol, conseguido com a adição de pequenas quanti-

dades de iões metálicos, é demonstrado pelas curvas I-E da fig. 2 e pelos valores da Tabela 6.

TABELA 6

Efeito da adição de iões metálicos na oxidação do Metanol (ref. 7)

Sistemas	$10^{10} i_0/A \text{ cm}^{-2}$
Pt/CH <sub>3</sub> OH 0.15M + 0,2M NaOH	2.8
Pt/Tl <sup>+</sup> ( $1 \times 10^{-6}$ M) + CH <sub>3</sub> OH 0.15M + 0,2M NaOH	7.5
Pt/HPbO <sub>2</sub> ( $5 \times 10^{-6}$ M) + CH <sub>3</sub> OH 0,15M + 0,2M NaOH	9.2
Pt/Bi <sup>3+</sup> ( $1 \times 10^{-6}$ M) + CH <sub>3</sub> OH 0,15M + 0,2M NaOH	36.9

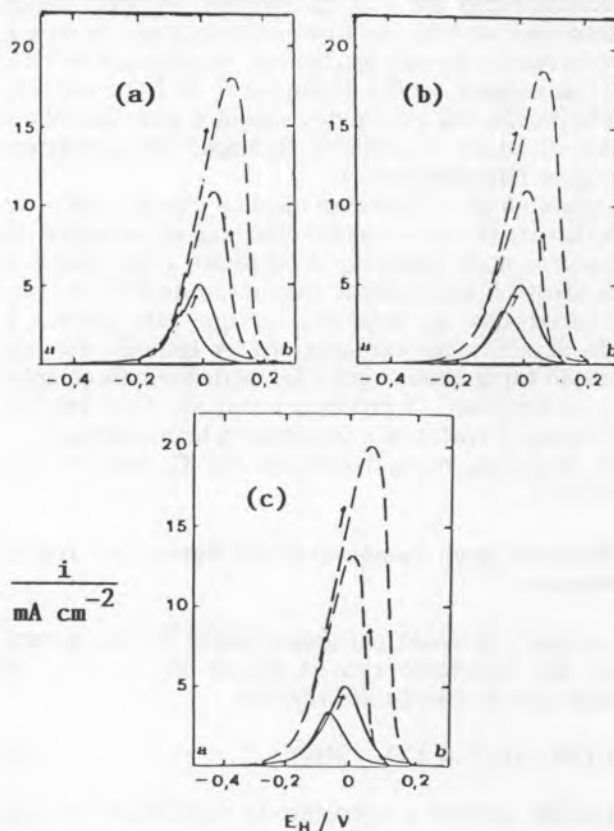


Fig. 2

Voltamogramas cíclicos do metanol em Pt na ausência (—) e na presença (---) de:

- (a)  $10^{-6}$ M TiClO<sub>4</sub>; (b)  $5 \times 10^{-6}$ M Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;  
(c)  $10^{-6}$ M Bi(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (ref. 7).

As curvas da fig. 2 mostram bem o aumento da densidade de corrente, para um mesmo valor de potencial conseguido com a adição dos referidos iões metálicos sendo o efeito particularmente significativo para  $E=0V$  vs E.N.H.

Os diferentes substratos têm actividade catalítica diferente, já que para um mesmo sobrepotencial ( $\eta=0$ ) produzem densidades de corrente  $i_0$  bastante diferentes. O papel da electrocatálise, neste contexto é compreender as razões e os factores que determinam essas diferenças de actividade catalítica, de modo a fabricar eléctrodos económicos e com uma capacidade elevada de produção de energia/por grama de catalisador e por dólar.

Também no nosso laboratório e no domínio da Electrocatálise estão em curso estudos sobre a oxidação electroquímica do Metanol em Pt modificada por adatomos.

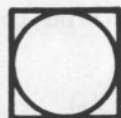
Só a importância que o Metanol ganhou como combustível pode justificar o investimento que continua a

ser feito pelos países mais ricos, na montagem e aperfeiçoamento de mais estações produtoras de Metanol a partir do gás natural quando a produção, pelo menos de momento, é superior à procura no mercado.

#### REFERÊNCIAS

1. W.R. Grove, Phil. Mag., **14**, 127 (1839).
2. B.D. Nicol, J. Electroanal. Chem., **118**, 71 (1981).

3. W. Vielstich, Abstracts of the 36th ISE Meeting, Salamanca (1985).
4. M. Watanabe and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., **60**, 267 (1975); *Ibid.*, **61**, 429 (1976); *Ibid.*, **209**, 157 (1986).
5. Yu. B. Vassilev, V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova and A.A. Mikhailova, J. Electroanal. Chem., **97**, 63 (1979).
6. B. Beden, F. Kardigan, C. Lamy, and M. Leger, J. Electroanal. Chem., **127**, 85 (1981).
7. G. Kokkinidis and D. Janna Koudakis, J. Electroanal. Chem., **153**, 185 (1983).
8. G. Kokkinidis and G. Papanastasion, J. Electroanal. Chem., **221**, 175 (1987).



**SOPOEQUIP**

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

## DINAMISMO - QUALIDADE SERVIÇO ESCOLHA - EFICIÊNCIA

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

**Estamos à distância do seu telefone...**

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

2625 PÓVOA ST.ª IRIA  
TELEX 43926 DISO-P

# Curvas de titulação experimentais vs curvas de titulação simuladas

Carlos Alberto Costa Campos <sup>a</sup>

## 1. Introdução

A apresentação de curvas de titulação simuladas por computador não exclui, como é óbvio, a realização prática de uma ou mais titulações, quer a nível do 11.º ano quer a nível do 12.º ano.

A componente laboratorial do ensino da Química continuará praticamente ausente dos anos terminais do secundário, situação esta a que urge pôr cobro.

No entanto, a utilização de curvas simuladas por computador pode e deve ser um bom auxiliar didáctico nomeadamente no sentido de:

- Possibilitar uma melhor compreensão da variação de pH durante as titulações ácido-base e das características ácidas, básicas ou neutras das soluções no ponto de equivalência.
- Possibilitar aos alunos a comparação entre os valores experimentais de pH, obtidos durante uma titulação, e os previstos teoricamente.
- Disponer de curvas simuladas por computador de titulações não realizadas laboratorialmente.

Neste sentido, pretendeu-se obter um programa que realizasse a simulação de curvas de titulação consideradas a nível do secundário — ácido forte/base forte; ácido fraco/base forte; base fraca/ácido forte — possibilitando aos alunos, de acordo com o tipo de titulação realizada no laboratório, a comparação com a curva teórica prevista pela resolução exacta das equações de equilíbrio, assim como obter curvas dos tipos de titulação não realizadas.

O artigo de Fernando Fernandes e Leonel Neves inserido no Boletim da S.P.Q. — “Simulação de uma curva de titulação ácido fraco-base forte”, n.º 22, série II, Dez. 1985, serviu-nos de inspiração, limitando-se este trabalho a alargar o seu campo de aplicação a outros tipos de titulações e a substituir a escolha de um indicador adequado pela comparação das curvas simuladas com as obtidas experimentalmente.

## 2. Equações exactas para o cálculo do pH

Trata-se de encontrar para cada tipo de titulação, antes, no ponto de equivalência e depois, a equação  $f([H^+], K_a, \dots, K_w, \dots) = 0$ , em que  $K_a$  é a constante de acidez,  $K_b$  a constante de basicidade,  $K_w$  o produto iónico da água, e resolvê-la por um método numérico com a ajuda do computador (4). Um dos métodos de resolução destas equações é o da bissecção sucessiva de um intervalo prévio onde se sabe encontrar-se a raiz (1).

Foram deduzidas as equações exactas para o cálculo do pH, antes, no ponto de equivalência e depois, para o caso de uma titulação ácido forte/base forte, ácido

fraco/base forte e base fraca/ácido forte. Consideram-se sempre ácidos e bases monofuncionais. Utilizou-se o tratamento exacto de equilíbrio de ionização, efectuando para cada caso um balanço de massa, de carga e escrevendo as respectivas equações das constantes de equilíbrio.

### 2.1. Ácido forte/Base forte

Ao volume ( $\text{cm}^3$ ) original de ácido,  $V_a$ , de concentração molar  $C_a$ , adicionamos sucessivamente uma certa quantidade de base de concentração molar  $C_b$ .

O andamento da titulação é expresso pela fracção  $r(i)$  do ácido original que foi neutralizado, ou seja:

$$r(i) = \frac{N_b}{N_a}$$

em que  $N_a$  é o número de moles de ácido e  $N_b$  o número de moles de base.

Definem-se ainda as seguintes variáveis e/ou constantes:

$V_b$  — Volume de base adicionada

$V_t$  — Volume total de solução ( $V_t = V_a + V_b$ )

$C_{at}$  — concentração de ácido em cada momento da titulação

$C_{bt}$  — concentração de base em relação ao volume total

#### 2.1.1 — Antes e no ponto de equivalência

Considerando que todo o ácido e base se encontram ionizados, o balanço de massa conduz-nos a

$$C_{at} = [OH^-]_{eq} + C_{bt} \quad (1)$$

Em termos de balanço de cargas podemos escrever

$$[H^+]_{eq} + C_{bt} = [OH^-]_{eq} + C_{at} \quad (2)$$

Da definição do produto iónico da água

$$[H^+] [OH^-] = K_w \quad (3)$$

Da equação (1) tirámos que  $[H^+]_{eq} = C_{at} - C_{bt}$  o que nos conduziria a  $[H^+] = 0$  no ponto de equivalência. No entanto, muito próximo daquele ponto, há uma quantidade de  $H^+$  proveniente da ionização da água, não desprezável.

Considerando as equações (2) e (3) temos:

$$[H^+] = C_{at} - C_{bt} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

que nos conduz a  $[H^+]^2 - (C_{at} - C_{bt})[H^+] - K_w = 0$

<sup>a</sup> Orientador de Estágio  
Escola Secundária de D. Duarte  
Coimbra

### 2.1.2 — Depois do ponto de equivalência

Após o ponto de equivalência estamos essencialmente a acrescentar íões  $\text{OH}^-$  a um certo volume de água pura. Mas exactamente, teremos, como anteriormente:

$$[\text{OH}^-] + C_{\text{at}} = C_{\text{bt}} + [\text{H}^+] \quad (2)$$

Depois do ponto de equivalência temos  $N_b - N_a$  moles de base em excesso. A sua concentração será definida por:

$$C_{b'} = 1000 (N_b - N_a) / V_t$$

Assim a base total será  $C_{\text{bt}} = C_{\text{at}} + C_{b'}$ . Substituindo em (2) e utilizando a eq. (3) vem:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= C_{b'} + [\text{H}^+] \\ \frac{K_w}{[\text{H}^+]} &= C_{b'} + [\text{H}^+] \text{ donde} \\ [\text{H}^+]^2 + C_{b'}[\text{H}^+] - K_w &= 0 \end{aligned}$$

### 2.2. Base fraca/Ácido forte

Considerando uma solução de base fraca, B, da qual dispomos de  $V_b \text{ cm}^3$  de concentração molar  $C_b$ . A esta solução vamos juntar pouco a pouco uma solução de ácido forte de concentração  $C_a$ . Escrevemos tantas equações quantas as espécies presentes em solução.

#### 2.2.1 — Antes do ponto de equivalência

Considerando o equilíbrio  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$  podemos escrever a seguinte equação:

$$K_b = [\text{BH}^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}} / [\text{B}]_{\text{eq}} \quad (4)$$

Sendo  $C_{\text{bt}}$  a concentração de base em cada momento, podemos escrever, efectuando um balanço de massa:

$$C_{\text{bt}} = [\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{B}]_{\text{eq}} \quad (5)$$

e, tendo em conta o princípio de electroneutralidade

$$[\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + C_{\text{at}} \quad (6)$$

em que  $C_{\text{at}} = N_a 1000 / V_t$ , como no caso anterior. Resolvendo a eq. (6) em ordem a  $[\text{BH}^+]_{\text{eq}}$  e substituindo em (5) temos:

$$[\text{BH}^+]_{\text{eq}} = C_{\text{bt}} - [\text{OH}^-] - C_{\text{at}} + [\text{H}^+]$$

Substituindo em (4)  $[\text{BH}^+]_{\text{eq}}$  e  $[\text{B}]_{\text{eq}}$  pelos valores determinados a partir das eqs. (5) e (6) temos:

$$\frac{([\text{OH}^-] + C_{\text{at}} - [\text{H}^+]) [\text{OH}^-]}{C_{\text{bt}} - [\text{OH}^-] - C_{\text{at}} + [\text{H}^+]} = K_b$$

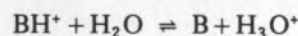
Utilizando a eq. (2) e resolvendo a eq. anterior em ordem a  $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+]^3 + (C_{\text{bt}} - C_{\text{at}} + K_w/K_b)[\text{H}^+]^2 - (K_w + C_{\text{at}} K_w/K_b)[\text{H}^+] - K_w^2/K_b = 0$$

#### 2.2.2 — No ponto de equivalência e depois

No ponto de equivalência formam-se  $N_b$  moles de sal cuja concentração será  $C_{\text{st}} = 1000 N_b / V_t$ ; depois do ponto de equivalência teremos  $N_b$  moles de sal e  $N_a - N_b$  moles de ácido em excesso, cuja concentração será  $C_{a'} = 1000 (N_a - N_b) / V_t$ .

Teremos de considerar, neste caso, a hidrólise do sal



Deste equilíbrio podemos escrever a equação:

$$K_h = K_w/K_b = \frac{[\text{B}]_{\text{eq}} [\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}} \quad (7)$$

As outras equações são as resultantes da ionização da água, de um balanço de massa e de carga.

$$\text{balanço de massa: } C_{\text{st}} = [\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{B}]_{\text{eq}} \quad (8)$$

$$\text{balanço de carga: } [\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + C_{\text{st}} + C_{a'} \quad (9)$$

em que o ácido em excesso é dado por  $C_{a'} = 1000 (N_a - N_b) / V_t$ .

Determinando os valores de  $[\text{B}]_{\text{eq}}$  e  $[\text{BH}^+]_{\text{eq}}$  das eqs. (8) e (9) e substituindo em (7) teremos:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{(C_{\text{st}} - [\text{OH}^-] - C_{\text{st}} - C_{a'} + [\text{H}^+])[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-] + C_{\text{st}} + C_{a'} - [\text{H}^+]}$$

Resolvendo em ordem a  $[\text{H}^+]$  vem:

$$[\text{H}^+]^3 + (K_w/K_b - C_{a'})[\text{H}^+]^2 + (K_w + C_{\text{st}}K_w + C_{a'} K_w/K_b)[\text{H}^+] - K_w^2/K_b = 0$$

### 2.3 Ácido fraco/Base forte

Procede-se de forma idêntica à do caso anterior. Para a dedução pormenorizada das equações ver (1).

#### 2.3.1 — Antes do ponto de equivalência

$$[\text{H}^+]^3 + (K_a + C_{\text{bt}})[\text{H}^+]^2 + (K_a C_{\text{bt}} - K_a C_{\text{at}} - K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0$$

#### 2.3.2 — No ponto de equivalência e depois

$$[\text{H}^+]^3 + (C_{b'} + C_{\text{st}}) + K_w/K_h)[\text{H}^+]^2 - (K_w - C_{b'}K_w/K_h)[\text{H}^+] - K_w^2/K_h = 0$$

### 3. Considerações sobre o algoritmo

O computador começa por ler a variável OP que vai definir o tipo de titulação em questão. Em seguida lê os parâmetros necessários ao cálculo.

Como se disse, o andamento da titulação é definido pela fracção  $r(i)$  do ácido e/ou da base original que foi neutralizada. No início da titulação temos  $r(i) = 0$  e no ponto de equivalência,  $r(i) = 1$ .

Faz-se variar  $r(i)$  de 0 a 2 por incrementos de 0.1

$$r(i) = 10.i/100$$

Assim, antes do ponto de equivalência  $i$  varia de 0 a 9, no ponto de equivalência  $i = 10$  e depois  $i$  varia de 11 a 20.

Para o cálculo da raiz da equação  $f([\text{H}^+], \dots) = 0$  é necessário fornecer para cada tipo de titulação e para os períodos antes, após e no ponto de equivalência, um intervalo de valores de  $[\text{H}^+]$  onde se encontre a raiz. No algoritmo a variável BAND (1) define o período da titulação (BAND=0, antes do ponto de equivalência; BAND=1, no ponto de equivalência e depois).

Os intervalos utilizados foram os seguintes:

$$\text{BAND} = 0: X1 = 0; X2 = \text{AT} + \sqrt{KW} \text{ (para os três tipos de titulação)}$$

$$\begin{aligned} \text{BAND} = 1: \text{OP} = 0 \text{ (Ác. forte/B. forte); } X1 = 0; X2 = 10^{-6} \\ \text{OP} = 1 \text{ (Á. fraco/B. forte); } X1 = 0; X2 = 10^{-7} \\ \text{OP} = 2 \text{ (B. fraco/Ác. forte); } X1 = 10^{-7}; \\ X2 = \text{ST} + \text{AE} + \sqrt{KW} \end{aligned}$$

Os valores escolhidos de PE (condiciona o número de bissecções a efectuar e portanto o erro com que a raiz é calculada), foram os seguintes:

OP=0 ou OP=1

antes do p. eq.: PE =  $10^{-6}$   
no p. eq. e depois: PE =  $10^{-14}$

OP=2

antes do p. eq.: PE =  $10^{-14}$   
no p. eq. e depois: PE =  $10^{-6}$

No caso da titulação Base fraca/Ác. forte foi utilizado um factor multiplicativo K, no período antes do p. eq. dado que os valores de  $f([H^+], \dots)$  são muito pequenos (da ordem de  $10^{-20}$ ). Ao analisar, na subrotina RAÍZ, o sinal do produto  $S(X1) S(X2)$ , para este caso, os valores obtidos são da ordem de  $10^{-40}$ , tornando-os o computador igual a zero.

A subrotina DADOS EXPERIMENTAIS utilizada (2) permite que se faça a correcção de valores fornecidos pelos alunos ao computador e representa-os no écran antes da sua representação gráfica.

No algoritmo utilizaram-se as seguintes variáveis e/ou constantes:

NA e NB — número de moles de ácido e de base

CA e CB — concentração molar de ácido e de base

VA e VB — volume de ácido e de base

VT — volume total de solução

AT e BT — concentração total de ácido e de base

AE e BE — concentração de ácido e de base em excesso

ST — concentração total de sal

KA e KB — constantes de acidez e basicidade

KW — produto iónico da água

#### 4. Algoritmo

##### Algoritmo principal

LER P

Se OP=0 ou OP=1

| LER VA; CA; CB; KW  
PE =  $10^{-6}$

Se OP=1

LER KA

Se OP=2

| LER VB; CB; CA; KB; KW  
PE =  $10^{-14}$

Para i de 0 a 9 repetir

Se OP=0 ou OP=1

NA = VA\*CA/1000  
r(i) =  $i*10/100$   
NB = r(i)\*NA  
VB = 1000\*NB/CB

Se OP=2

NB = VB\*CB/1000  
r(i) =  $i*10/100$   
NA = r(i)\*NB  
VA = 1000\*NA/CA

VT = VA + VB

AT = 1000\*NA/VT

BT = 1000\*NB/VT

BAND = 0

X1 = 0

X2 = AT +  $\sqrt{KW}$

LER S(X) {Esta função depende de OP}

Chamar subrotina RAÍZ

Escrever r(i), pH(i)

Se OP=0 ou OP=1

PE =  $10^{-14}$

Se OP=2

PE =  $10^{-6}$

Para i de 10 a 20 repetir

r(i) =  $i*10/100$

Se OP=0 ou OP=1

| NB = r(i)\*NA  
VB = 1000\*NB/CB  
VT = VA + VB  
ST = 1000\*NA/VT  
BE = 1000\*(NB-NA)/VT

Se OP=2

| NA = r(i)\*NB  
VA = 1000\*NA/CA  
VT = VA + VB  
ST = 1000\*NB/VT  
AE = 1000\*(NA-NB)/VT

BAND = 1

Se OP=0

| X1 = 0  
X2 =  $10^{-6}$   
LER D(X)

Se OP=1

| X1 = 0  
X2 =  $10^{-7}$   
LER D(X)

Se OP=2

| X1 =  $10^{-7}$   
X2 = ST + AE +  $\sqrt{KW}$   
LER D(X)

Chamar subrotina RAIZ

Escrever r(i), pH(i)

Representação gráfica de r(i) vs pH(i)

{ Traçado dos eixos e representação das variáveis }

Para i variando de 0 a 20 repetir

| PLOT (F1\*r(i), F2\*pH(i)) { em que F1 e F2 são factores de escala }

Fim do algoritmo principal

##### Subrotina DADOS EXPERIMENTAIS

LER n número de pares de valores

LER (r(j), pH(j))

Para j de 1 a n repetir

PLOT (F1\*r(j), F2\*pH(j))

Retorno

##### Subrotina RAIZ

Se BAND=0

| Se OP=0 ou OP=1



```

| | FX1-S(X1)
| | FX2-S(X2)
Se OP=2
| | FX1-S(X1)*K
| | FX2-S(X2)*K
Se BAND=1
| | FX1-D(X1)
| | FX2-D(X2)
Se FX1*FX2 ≥ 0
| Se FX1=0
| | H-X1
| Senão
| | H-X2
| Senão escrever «Erro nos limites»
| Parar
Senão
Enquanto |X1-X2| > PE repetir
| | XM-(X1+X2)/2
| | Se BAND=0
| | | Se OP=0 ou OP=1
| | | | FX1-S(X1)
| | | | FXM-S(XM)
| | | Senão
| | | | FX1-S(X1)*K
| | | | FXM-S(XM)*K
| | | Se BAND=1
| | | | FX1-D(X1)
| | | | FXM-D(XM)
| | Se FXM=0
| | | H-XM
| | Se FXM*FX1 > 0
| | | X1-XM
| | Senão
| | | X2-XM
| H-(X1+X2)/2
| pH--Log10(H)
| Retorno
    
```

Funções

```

Se OP=0
| | S(X)-X12-(AT-BT)*X-KW
| | D(X)-X12+BE*X-KW
Se OP=1
| | S(X)-X13+(KA+BT)*X12+(KA*BT-
| | | -KA*AT-KW)*X-KA*KW
| | D(X)-X13+(BE+ST+KA)*X12-
| | | -(KW-BE*KA)*X-KA*KW
Se OP=2
| | S(X)-X13+(BT-AT+KW/KB)*X12-
| | | -(KW+AT*KW/KB)*X-
| | | -KW12/KB
| | D(X)-X13+(KW/KB-AE)*X12-
    
```

$$-(KW + KW*AE/KB + KW*ST/KB)*X - KW12/KB$$

5. Resultados

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos utilizando o presente processo de simulação para o caso duma titulação ácido forte (HCl)/base forte (NaOH), ácido fraco (CH<sub>3</sub>COOH)/base forte (NaOH) e base fraca (NH<sub>3</sub>)/ácido forte (HCl) (Tabelas I-III; Figuras 1-3).

A linguagem usada foi o BASIC e o computador um TIMEX-2068.

f	pH	f	pH
0.0	1.0	0.0	1.0
0.1	1.0	0.1	4.4
0.2	1.0	0.2	4.4
0.3	1.0	0.3	4.4
0.4	1.0	0.4	4.4
0.5	1.0	0.5	4.4
0.6	1.0	0.6	4.4
0.7	1.0	0.7	4.4
0.8	1.0	0.8	4.4
0.9	1.0	0.9	4.4
1.0	1.0	1.0	4.4
1.1	1.0	1.1	4.4
1.2	1.0	1.2	4.4
1.3	1.0	1.3	4.4
1.4	1.0	1.4	4.4
1.5	1.0	1.5	4.4
1.6	1.0	1.6	4.4
1.7	1.0	1.7	4.4
1.8	1.0	1.8	4.4
1.9	1.0	1.9	4.4
2.0	1.0	2.0	4.4

Tabela I

Tabela II

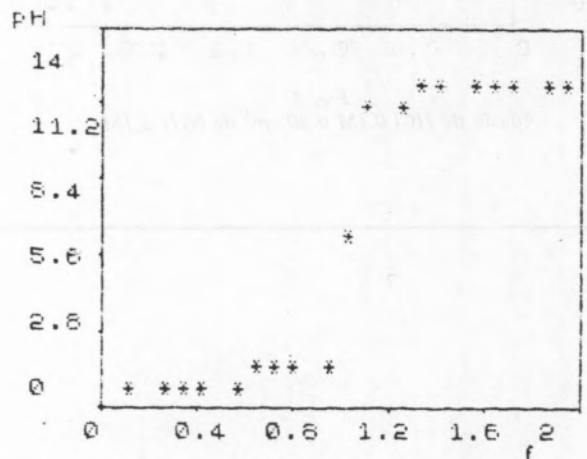


Fig. 1  
Adição de 100 cm<sup>3</sup> de HCl 0.1M a NaOH de igual concentração

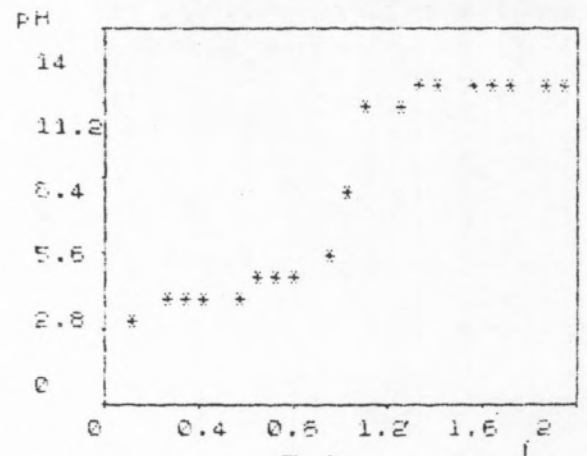


Fig. 2  
100 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>COOH 0.1M com NaOH de igual concentração

f	pH	f	pH
0.0	10.0	1.0	10.0
0.1	10.0	1.1	10.0
0.2	10.0	1.2	10.0
0.3	10.0	1.3	10.0
0.4	10.0	1.4	10.0
0.5	10.0	1.5	10.0
0.6	10.0	1.6	10.0
0.7	10.0	1.7	10.0
0.8	10.0	1.8	10.0
0.9	10.0	1.9	10.0
1.0	10.0	2.0	10.0
1.1	10.0	2.1	10.0
1.2	10.0	2.2	10.0
1.3	10.0	2.3	10.0
1.4	10.0	2.4	10.0
1.5	10.0	2.5	10.0
1.6	10.0	2.6	10.0
1.7	10.0	2.7	10.0
1.8	10.0	2.8	10.0
1.9	10.0	2.9	10.0
2.0	10.0	3.0	10.0

Tabela III

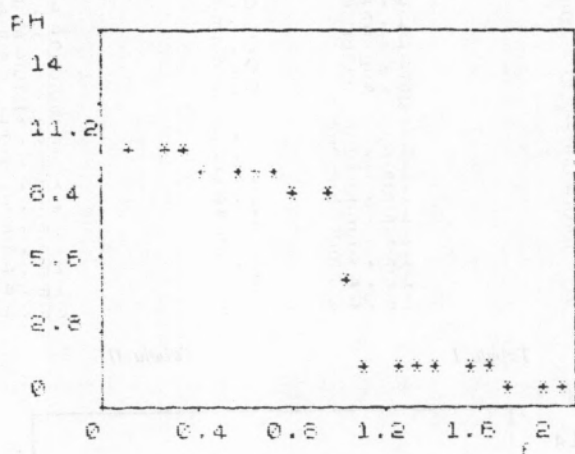
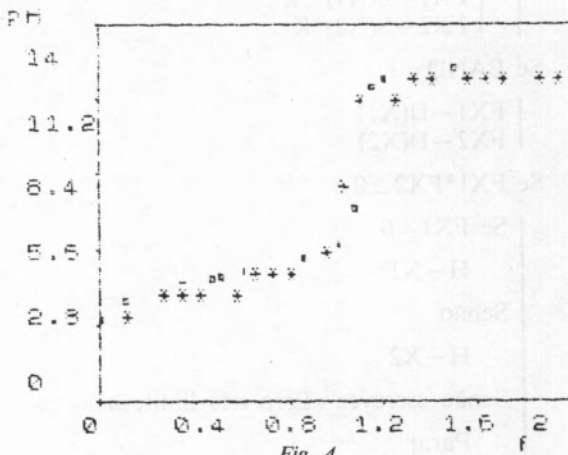


Fig. 3  
Adição de HCl 0.1M a 20 cm<sup>3</sup> de NH<sub>3</sub> 0.1M

A comparação dos resultados obtidos por simulação computacional, com resultados experimentais (\*) para o caso da titulação ácido fraco/base forte, é apresentada na fig. 4.



\* — valores Teóricos  
□ — valores experimentais

(\*) Os dados experimentais foram obtidos por João Augusto Mestre Fonseca, no âmbito do seu trabalho de estágio (Esc. Sec. D. Duarte-Coimbra, ano lectivo de 1986/87).

REFERÊNCIAS

- (1). Fernandes, F.M.S.S. e Neves, L.A.T.P., «Simulação de uma curva de titulação Ácido fraco-Base forte», Bol. Soc. Port. Quím, n.º 22 (série II), Dez. 1985, pp. 67-72.
- (2). Johnson, W., «57 Rotinas em BASIC para o Spectrum», Biblioteca Informática, Lisboa, Verbo, 1985.
- (3). Amsbury, W., «BASIC - Programação estruturada», R. Janeiro, Guanabara Dois, 1986.
- (4). Kolthoff, I.M. Elving, P.J., «Treatise on Analytical Chemistry», New York, Wiley, Part I, vol. 2.
- (5). Mahan, B., «Química - um curso universitário», 2.ª ed., S. Paulo, Edgard Blucher, 1972.

## Contribuição para a clarificação dos conflitos sociais nos grupos de investigação científica.

### Aplicação da teoria piramidal.

Euclides Marks <sup>(1)</sup>

*Dedicamos esta contribuição à comunidade científica. Escrevemos estas linhas a pensar nessa massa de seres de quem o nosso País tanto espera. Ao prezado leitor solicitamos que se prepare antes de olhar este escrito. Dispa-se de preconceitos, e não leve as coisas muito a sério.*

*O tema profundo deste texto é o Poder. Este vosso amigo forjado nas lutas de 68, leitor assíduo dos clássicos da Política (no Café Central... claro), tem como todos vós o fascínio e o medo do Poder.*

*Aproveitamos este espaço para exorcisar esses fantasmas e poupar em Psiquiatria. Solenemente lhe afirmamos que não é consigo que nos estamos a meter... é com os outros. Por fim recordamos que numa Sociedade onde não há lugar para a sátira, algo vai mal.*

#### 1. — Classificação do Universo Analisado

*Brigada do Reumático* — Grupo constituído pelos mais experientes, embora um pouco mais usados, a quem o País deve o arranque da investigação científica.

*Brigada dos 60* — Constituída pelos jovens da geração de 60, que apesar de terem 40 anos parecem ter 60. O País deve-lhes imenso.

*Brigada de Trânsito* — Constituída pelos ultra jovens investigadores que após acabarem os seus doutoramentos levam um pontapé no, País que também lhes deve imenso.

Depois... como o leitor sabe... existem as excepções que não podem ser classificadas, como certamente é o seu caso.

#### 2. — O Leader na Teoria Piramidal

Sem leader não há liderados, nem tão pouco pirâmide social... raios partam os Egípcios porque não construíram cubos em vez de pirâmides! Como a evolução do Homem seguiu as pirâmides, é neste contexto piramidal que toda a análise sócio-política deve ter lugar. Seja o chefe, seja o centralista democrático, existe sempre um vértice...

##### 2.1. — Caracterização do Vértice

A caracterização do vértice das pirâmides é um dos problemas que mais tem apoquentado o pensamento humano. Vejamos os casos mais paradigmáticos.

##### 2.1.1. — Vértice Primitivo

Nessas sociedades, dizem os historiadores que matriarcais, não havia ainda pirâmides, isto é, só estava formada a base.

##### 2.1.2. — Vértice Feudal

Foi uma grande arrancada na construção da pirâmide social. O vértice feudal, mandava, dispunha. Apesar de tudo era melhor estar sob o chapéu feudal, que andar

à chuva. Se o vértice feudal era «bonzinho» sempre caíam uma migalhas e lá se ia vivendo. A prova é que chegámos ao Séc. XX.

##### 2.1.3. — Vértice Renascentista

É um vértice muito culto, letrado, amante das artes, progressista. Mas é um vértice. A sua pirâmide é ornamentada com estátuas de mármore e no seu interior vive-se um ambiente intenso, onde a música e a pintura têm lugar de relevo.

##### 2.1.4. — Vértice Déspota Iluminado

Teve o seu auge no tempo do Sebastião... do Carvalho e Mello... não do outro... tem lados bons e lados maus, consoante se vê de uma face ou de outra.

##### 2.1.5. — Vértice Tecnocrata (vagamente de esquerda ou vagamente de direita)

Adaptado aos novos tempos, todo voltado para a frente, vive no País errado.

##### 2.1.6. — Vértice Oculto

Mais difícil de definir porque a sua pirâmide é descharacterizada, achatada na ponta. É um vértice que se encolheu, e não brilha onde devia.

#### 3. — Manutenção do Vértice

Nem sequer nos atrevemos a salientar a importância da manutenção do vértice. Só vos diremos que essa manutenção nem sempre terá de ser vertical. Numa pirâmide existem outros planos, e de acordo com a teoria piramidal, vale tudo inclusive tirar olhos.

##### 3.1. — A Problemática da Publicação

Com a evolução dos tempos, a publicação tornou-se o alimento da pirâmide. E ainda bem. O papel é mais consistente do que o «31 de boca» e por isso as pirâmides resultam mais sólidas.

Cabe ao vértice assumir a distribuição das publicações, caso contrário a pirâmide pode tombar. O vértice tem de ser muito cuidadoso e inteligente nesta matéria. Aqui vamos recorrer às nossas leituras de Maquiavel que tão úteis se mostram neste domínios. Por uma mera questão de espaço analisaremos os dois casos extremos.

##### 3.1.1. — Vértice «Garganeiro»

Este vértice usa a filosofia do patrão que refila para com os seus empregados... — ando prá qui a trabalhar para esta gentalha... a ganhar para eles. É a antítese do empresário moderno, uma sobrevivência de outros tempos ( agora diz-se da outra senhora).

(1) Para pedir responsabilidades contactar Fernando Pina, FCT/UNL.

Gravura de José Luis L. Rosa.

Este é sempre co-autor de todas as publicações da pirâmide, o que em si não tem mal nenhum (e podia até ser um sinal positivo), mas tem uma particularidade que passamos a explicitar...

3.1.1.1. — *diria Maquiavel se tivesse (coitado) de dar conselhos a este príncipe...*

— meu príncipe assim não!... Se quereis manter a harmonia na vossa pirâmide e vos sentis no direito de ser co-autor de todos os papéis, não deveis depois dizer que os vossos colaboradores não conseguem publicar sem vós. Isso seria um estímulo à desagregação da vossa pirâmide, e sem piramidáveis, só com vértice, não há pirâmides... percebeis...

— desvalorizando o trabalho dos vossos piramidáveis, isto é classificando papéis de 1.<sup>a</sup> os que são publicados por conta deles próprios e de 2.<sup>a</sup> aqueles em que sois co-autor, estais mesmo a pedir que eles vos mandem à fava, e lá se vai a vossa pirâmide pró maneta!

3.1.2. — *Vértice Equilibrista*

Não há dúvida que um vértice precisa de muito equilíbrio para se manter a brilhar lá no cimo. O vértice equilibrista estimula os piramidáveis, vai sempre subindo. E como pode ele subir? Se os piramidáveis subirem com ele! A pirâmide engorda se cada pedra que a constitui aumentar por si... é um movimento harmónico. Belo, ver uma pirâmide arranhar os céus.

#### 4. — Dos Piramidáveis

Todos têm uma secreta esperança de vir a ser vértice. Alguns soltam-se da pirâmide base e vão para um qualquer outro deserto tentar a sorte. Outros sentem-se realizados por pertencer a uma grande pirâmide. A vista, a meio de uma grande pirâmide, é superior à do vértice de uma pequena pirâmide. Em verdade vos digo que qualquer das situações tem vantagens e inconvenientes.

#### 5. — Da Desagregação Piramidal

A desagregação piramidal é inevitável em pirâmides com vértices do tipo garganeiro, mas pode de igual modo manifestar-se em todos os tipos de pirâmides.

5.1. — *Competição de Vértices*

É um dos meios mais comuns de desagregação. Nas pirâmides formam-se amiúde excrecências com a forma de pequenas pirâmides. Têm a sua incidência nas zonas mais próximas do vértice. Ao crescerem podem dar origem a bipirâmides, ou a uma multiplicidade piramidal. Em casos extremos temos a casa dos Bicos.

5.1.1. — *Caso das Bipirâmides*

A situação de maior gravidade é aquela em que o novo núcleo cresce a partir da base em sentido oposto ao do vértice. A queda é inevitável.

As duas terapias mais utilizadas nestes casos são enterar uma das metades para que dê a impressão ao observador externo que se trata de uma só pirâmide, ou cortar a bipirâmide pelo plano da base resultando de tal operação duas pirâmides.

5.1.1.2. — *Desagregação por Bicos*

Consequência da queda dos núcleos piramidais. Ao caírem podem ficar por ali inanimados ou afastarem-se e crescer noutra lugar.

#### 6. — Crescimento de Novas Pirâmides

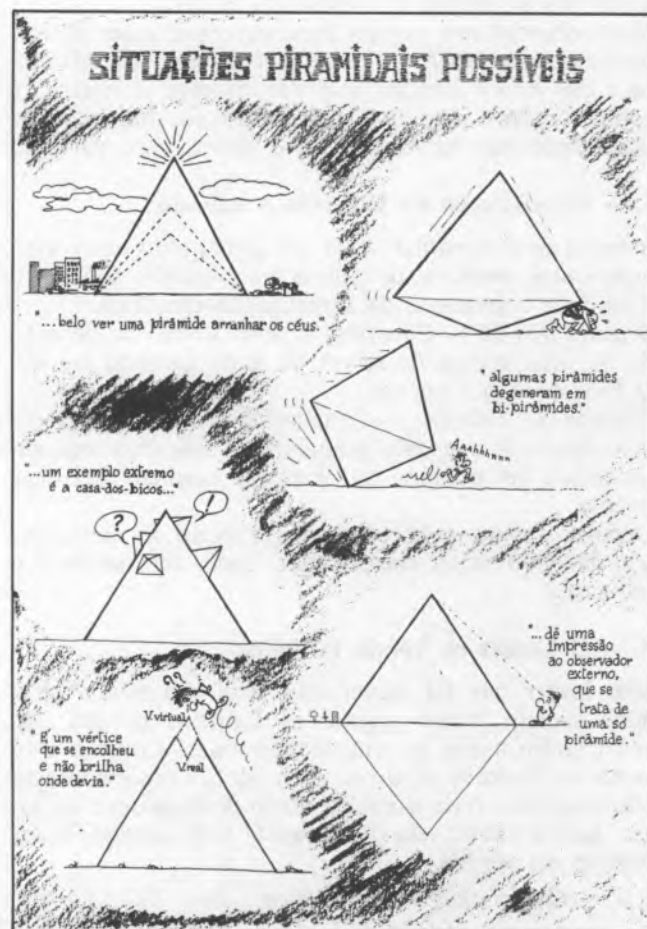
Alguns vértices instalados no cimo das pirâmides estimulam a separação dos bicos com o seguinte argumento «separa e vai construir a tua pirâmide para o raio que te parta».

Este argumento parece imbatível mas tem um ponto fraco. Sem pedras não se constroem pirâmides. Por isso aconselhamos vivamente estes bicos a munirem-se de algumas pedras, que são sempre úteis, nem que seja para andar à pedrada.

#### 7. — Conclusão

Esperamos que esta modesta mas lúcida análise ajude a harmonia piramidal. A ignorância, a mentira, a ocultação, o medo, a cobardia, ... e há mais... nunca ajudaram ninguém. Um Povo culto é um Povo feliz.

A teoria das pirâmides é um instrumento indispensável à manutenção e desenvolvimento das pirâmides. E o País precisa de muitas e grandes pirâmides.



# ASSINE E DIVULGUE A

# CTS

REVISTA DE  
CIÊNCIA  
TECNOLOGIA  
E SOCIEDADE

REVISTA QUADRIMESTRAL

UMA PUBLICAÇÃO DA ACTD — ASSOCIAÇÃO DE CIÊNCIA  
E TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO

## BOLETIM DE ASSINATURA PARA 1988

RENOVAÇÃO

NOVO ASSINANTE

NOME \_\_\_\_\_

MORADA \_\_\_\_\_

LOCALIDADE \_\_\_\_\_ Cód. Postal \_\_\_\_\_

PROFISSÃO \_\_\_\_\_

LOCAL DE TRABALHO \_\_\_\_\_

ASSINATURA ANUAL (1988) — 3 NÚMEROS

SÓCIO DA ACTD  750\$00

NÃO SÓCIO DA ACTD  1 000\$00

CHEQUE N.º \_\_\_\_\_ BANCO \_\_\_\_\_  
(A ORDEM DE: ASSOCIAÇÃO E TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO); MORADA: AV. PROF. GAMA PINTO, 2, 1699 LISBOA CODEX

DESEJO RECEBER OS ESTATUTOS DA ACTD E UMA FICHA DE INSCRIÇÃO

DESEJO RECEBER AS VOSSAS CONDIÇÕES DE PUBLICIDADE

## OFERTA ESPECIAL PARA NOVOS ASSINANTES:

OS PRIMEIROS 300 NOVOS ASSINANTES RECEBERÃO  
**GRÁTIS** OS DOIS PRIMEIROS NÚMEROS DA CTS  
PUBLICADOS EM 1987. SE QUIZEREM RECEBER TAMBÉM O  
3.º NÚMERO DE 1987 BASTA ASSINALAR  E ADICIONAR  
300\$00 AO VALOR DA ASSINATURA PARA 1988.

# CTS — ÍNDICE DOS NÚMEROS PUBLICADOS EM 1987

## N.º 1 (JANEIRO-ABRIL)

### EDITORIAL

### ARTIGOS

- Ciência sem fronteiras, fronteiras sem ciência  
J. J. Salomon
- Ciência Tecnologia e Sociedade — uma perspectiva europeia, Arie Rip
- Inovação, Tecnologia e Mudança  
Fernando Gonçalves e João Caraça
- Novas Tecnologias da Informação e Direito  
M. Eduarda Gonçalves
- O caldeirão industrial, Jorge Calado

### NOTAS E DOCUMENTOS

- A Ciência é para todos
- Necessidades em C&T para o desenvolvimento económico
- JNICT — Ciência, Tecnologia e Sociedade
- Unidades de ensino e investigação em Ciência, Tecnologia e Sociedade
- JNICT — Inovação tecnológica e desenvolvimento regional
- 6.ª Conferência Parlamentar e Científica do Conselho da Europa
- Declaração de Veneza — A Ciência e os limites do conhecimento
- Política de investigação científica e tecnológica das Comunidades Europeias

### LIVROS

- Ideas of Science
- International Science and the role of ICSU: a contemporary agenda

### CORRESPONDÊNCIA

### BANDA DESENHADA

## N.º 2 (MAIO-AGOSTO)

### EDITORIAL

### ARTIGOS

- Ciência e Opinião Pública Portuguesa  
A. R. Dias, M. Eduarda Gonçalves, J. Vidal de Oliveira, J. J. Moura Ramos
- Os «Comics» e a Ciência  
A. Dias de Deus
- Ciência — Tecnologia — Sociedade: Um novo contexto para o ensino da Ciência no Secundário  
P. D. Hurd
- As Condições da Inovação Técnica e os Países em Desenvolvimento  
J. J. Salomon
- Anastácio da Cunha — Matemático em Portugal de Setecentos  
José F. Rodrigues
- A Investigação Fundamental na Política Científica em Portugal  
J. Vasconcelos Costa

### NOTAS E DOCUMENTOS

- A Compreensão da Ciência pelo Público — Um Relatório da Royal Society de Londres
- A Ciência da Comunicação
- Coesão Económica e Social no Acto Único Europeu
- Projecto de Sensibilização da Juventude para a Ciência e Tecnologia
- Jornadas Nacionais de Investigação Científica e Tecnológica

### LIVROS

- Technological Literacy
- O Edifício da Faculdade de Ciências — Quatro Séculos de Retratos Institucionais
- Les Enjeux du Changement Technologique

### CORRESPONDÊNCIA

### BANDA DESENHADA

## N.º 3 (SETEMBRO-DEZEMBRO)

### EDITORIAL

### ARTIGOS

- Resultados Preliminares da Avaliação Bibliométrica de Alguns Centros do INIC  
J. M. G. Caraça, A. Romão Dias, G. Lopes da Silva e A. V. Xavier
- A Investigação Universitária Revisitada  
Fernando Gonçalves, Luísa Henriques e J. M. G. Caraça
- As Singularidades de Sir Peter Medawar (1915-1987)  
Jorge C. G. Calado
- Modernidade, Para Quem?  
Federico Mayor Zaragoza
- Mudança Tecnológica, Organização do Trabalho e Relações Laborais  
Ilona Kovács
- Incidências Sociais da Introdução de Processos de Automação na Indústria: Abordagem a Estudos de Casos na Europa  
António Brandão Moniz

### NOTAS E DOCUMENTOS

- Unesco, O Que É e O Que Faz
- A Lei do Mecenato Cultural
- Projecto de Sensibilização da Juventude para a Ciência e Tecnologia

### LIVROS

- Science and Technology Indicators for Development
- The Science Critic
- Rifkin e a "Entropia Uma Nova Visão do Mundo"

### BANDA DESENHADA

# boletim

SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUIMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

**Para as suas inserções publicitárias** escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º 1000 LISBOA, ou telefone para 57 26 16 ext 266 (Eng.ª Matilde Marques)

## NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

## PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

### Página interior (só preto)

1/8 de página.....	5 000\$00
1/4 de página.....	7 000\$00
1/2 página.....	10 000\$00
1 página.....	15 000\$00

### Capa 3 (a duas cores)

1/8 de página.....	7 000\$00
1/4 de página.....	10 000\$00
1/2 página.....	15 000\$00
1 página.....	25 000\$00

Capa 4 (a duas cores) .....	35 000\$00
-----------------------------	------------

O SOL JÁ SE PUNHA. VENTO, TERRA, TUDO TINHA FICADO PARA TRÁS SEM REGRESSO... E, CONTINUARAM O CAMINHO...

